07

Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“

Messmethoden-sammlung Biogas

Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich

Energetische
Biomassenutzung

Energetische
Biomassenutzung

Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms
„Energetische Biomassenutzung“
BAND 7

Messmethodensammlung Biogas

Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich

Herausgegeben von Jan Liebetrau, Diana Pfeiffer, Daniela Thrän

November 2013, 2. Auflage (Aktualisierung: 24.02.2015)

Gefördert vom
Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz,
Bau und Reaktorsicherheit

Koordiniert vom
Projektträger Jülich
Forschungszentrum Jülich

Wissenschaftlich
begleitet vom
DBFZ

Autoren:

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH (DBFZ):
Martin Apelt, Rene Benndorf, Peter Fischer, Josephine Hofmann, Jan Liebetrau, Helge Lorenz, Jana Mühlenberg, Yong-Sung Kim, Jürgen Pröter, Britt Schumacher, Katrin Strach, Sören Weinrich, Tanja Westerkamp, Michael Dittrich-Zechendorf

Agraferm Technologies AG
Jürgen Kube

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS):
Karin Jobst, Marc Lincke, Annett Lomtscher, Björn Schwarz

Fraunhofer UMSICHT:
Jorge Iván Salazar Gómez, Andrea Gerstner, Alisa Jović

gewitra – Ingenieurgesellschaft für Wissenstransfer mbH:
Carsten Cuhls

Helmholtz-Zentrum Potsdam – Deutsches Geoforschungszentrum (GFZ) – Zentrum für CO_2-Speicherung – Mikrobielles Geoengineering:
Anne Kleyböcker, Tobias Lienen

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) – Umwelt- und Biotechnologisches Zentrum (UBZ):
Lucie Moeller, Kati Görsch, Yvonne Köster, Andreas Zehnsdorf

ISF Schaumann Forschung mbH:
Dietmar Ramhold

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (KSI):
Jens Zosel

TU Berlin – Fachgebiet Biotechnologie, Bioverfahrenstechnik:
Stefan Junne, Erich Kielhorn, Peter Neubauer

TU Berlin – Fachgebiet Bodenkunde:
Peter Dominik, Doreen Zirkler

TU Berlin – Fachgebiet Verfahrenstechnik:
Matthias Kraume, Manuel Brehmer

TU Braunschweig – Leichtweiß-Institut – Abteilung Abfall und Ressourcenwirtschaft:
Christof Heußner, Oliver Kugelstadt, Tobias Bahr, Klaus Fricke

Universität Hohenheim – Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie:
Hans Oechsner

Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät – Institut für Umweltingenieurwesen:
Nils Engler

Impressum

Herausgeber
Jan Liebetrau, Diana Pfeiffer, Daniela Thrän
DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
D-04347 Leipzig
Telefon: +49 (0)341 2434-554
E-Mail: diana.pfeiffer@dbfz.de
www.energetische-biomassenutzung.de

Redaktion
Michael Dittrich-Zechendorf, Diana Pfeiffer

Fotos
Titel: DBFZ, DBFZ, DBFZ, Susanne Beeck / pixelio
Rücken: A. Gröber / DBFZ

Fachliche Koordination
Jan Liebetrau
DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Telefon: +49 (0)341 2434-716
E-Mail: jan.liebetrau@dbfz.de

Satz
le-tex publishing services GmbH
DBFZ

Druck
Fischer Druck, Leipzig

Förderung
Erstellt mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums
für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit,
Berlin (BMUB)

ISSN 2192-1806

Für die Ergebnisdarstellung mit entsprechenden Konzepten, Schlussfolgerungen und fachlichen Empfehlungen sind ausschließlich die Autoren zuständig. Dies beinhaltet auch die Wahrung etwaiger Autorenrechte Dritter. Daher können mögliche Fragen, Beanstandungen, Rechtsansprüche u.ä.m. nur von den Autoren bearbeitet werden. Die aufgeführten Meinungen, Bewertungen oder Vorschläge geben nicht die Meinung des Herausgebers wieder.

Alle Rechte vorbehalten.

© DBFZ 2015 (Aktualisierung: 25.02.2015)

Inhaltsverzeichnis

Impressum 6

Inhaltsverzeichnis 7

Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen 13

1 Einleitung 17

2 Begriffsbestimmungen 20

3 Methoden zur Ermittlung der Basisparameter 27
- 3.1 Bestimmung der Trockensubstanz und der organischen Trockensubstanz *(Katrin Strach, DBFZ)* 27
- 3.2 Trockensubstanzgehaltskorrektur nach Weissbach (*Britt Schumacher, DBFZ*) 28
- 3.3 Bestimmung des FOS-Wertes (nach Kapp) und des FOS/TAC-Wertes (nach FAL) *(Katrin Strach, DBFZ)* 32
- 3.4 Bestimmung des Ammoniumstickstoffgehaltes *(Katrin Strach, DBFZ)* 35

4 Methoden zur Ermittlung der chemischen Parameter 36
- 4.1 Bestimmung von aliphatischen organischer Säuren und Benzaldehyd mit Head-Space-GC *(Martin Apelt, DBFZ)* 36
- 4.2 Bestimmung der organischen Säuren (*Lucie Moeller, Kati Görsch, UFZ; Dietmar Ramhold, ISF Schaumann Forschung GmbH; Erich Kielhorn, TU Berlin*) 40
- 4.3 Bestimmung von Aldehyden, Alkoholen, Ketonen, volatilen Fettsäuren *(Erich Kielhorn, Peter Neubauer, Stefan Junne, TU Berlin)* 43
- 4.4 Untersuchung von Feststoffproben (Substraten) und Gärresten mit HPLC auf aliphatische und aromatische Säuren, Alkohole und Aldehyde *(Martin Apelt, DBFZ)* 46
- 4.5 Bestimmung von Zuckern und Glucose-Abbau Produkten *(Jana Mühlenberg, DBFZ)* 51
- 4.6 Bestimmung von Zuckern basierend auf einer GC-MS-Analytik *(Erich Kielhorn, Peter Neubauer, Stefan Junne, TU Berlin)* 55
- 4.7 Bestimmung von Gesamtstickstoff und Rohprotein *(Michael Dittrich-Zechendorf, DBFZ)* 58
- 4.8 Bestimmung des Proteingehaltes *(Lucie Moeller, Kati Görsch, UFZ)* 60
- 4.9 Bestimmung von Rohfett *(Michael Dittrich-Zechendorf, DBFZ)* 62
- 4.10 Bestimmung der Rohfaser *(Michael Dittrich-Zechendorf, DBFZ)* 65

4.11 Arbeitsvorschrift zur ADF und ADL-Bestimmung *(Michael Dittrich-Zechendorf, DBFZ)* 67
4.12 Bestimmung der Neutral-Detergentien-Faser (NDF) *(Michael Dittrich-Zechendorf, DBFZ)* 70
4.13 Messung von organischen Spurenverbindungen *(Jorge Iván Salazar Gómez, Andrea Gerstner, Alisa Jović; Fraunhofer UMSICHT)* 72
4.14 Messung H_2 (gelöst – gasförmig) (*Jens Zosel, KSI*) 78
4.15 Emissionsmessungen an Anlagen zur biologischen Abfallbehandlung (Carsten Cuhls, *gewitra – Ingenieurgesellschaft für Wissenstransfer mbH, Jan Liebetrau, DBFZ*) 82
4.16 Bestimmung der Gesamtemissionen aus Biogasanlagen mittels optischer Fernmesstechnik *(Tanja Westerkamp, DBFZ)* 89

5 Methoden zur Ermittlung der physikalischen Parameter 96
5.1 Partikelgrößenverteilung (Marc Lincke, Frauenhofer IKTS) 96
5.2 Bestimmung der Oberflächenspannung *(Lucie Moeller, Kati Görsch, UFZ)* 100
5.3 Bestimmung des Schaumpotenzials mit dem „Bubble-Test“ *(Lucie Moeller, Kati Görsch, UFZ)* 101
5.4 LEIPZIGER SCHAUMTESTER - Testset zur Bestimmung der Schaumneigung von Substrat im aktiven Gärmaterial *(Lucie Moeller, Yvonne Köster, Andreas Zehnsdorf, UFZ)* 103
5.5 Viskosität *(Manuel Brehmer, Matthias Kraume, TU Berlin, Karin Jobst, Marc Lincke, Fraunhofer IKTS)* 106
5.6 Strömungsuntersuchung *(Manuel Brehmer, Matthias Kraume, TU Berlin, Annett Lomtscher, Fraunhofer IKTS)* 125
5.7 Bestimmung der Verweilzeit mittels Tracer (*Helge Lorenz, Yong-Sung Kim, Rene Benndorf, Peter Fischer, DBFZ)* 136
5.8 Bestimmung des Verweilzeitverhaltens mit Hilfe von Tracerstudien *(Anne Kleyböcker, GFZ)* 143
5.9 Arbeitsvorschrift Sandbestimmung *(Katrin Strach, DBFZ)* 146

6 Methoden zur Ermittlung der biologischen Parameter 151
6.1 Versuchsbeschreibung zum Oberhausen-Rostock-Göttinger Aktivitätstest (ORGA-Test) (*Nils Engler, Universität Rostock*) 151
6.2 Gasertragstest (Batch) *(Marc Lincke, Björn Schwarz, Fraunhofer IKTS)* 155
6.3 Kontinuierliche Vergärungsversuche *(Marc Lincke, Björn Schwarz, Fraunhofer IKTS)* 158
6.4 Kontinuierliche Vergärungsversuche *(Katrin Strach, DBFZ)* 163
6.5 Mikrobiologische Untersuchungen (*Tobias Lienen, GFZ)* 170

6.6 Bestimmung des Restgas- / Restmethanpotenzials (*Hans Oechsner, Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie, Universität Hohenheim*) 173
6.7 Bestimmung des maximal möglichen Biogasertrages von Substraten durch Aufschluss mittels Natronlauge (*Björn Schwarz, Fraunhofer IKTS*) 177

7 Berechnungs- und Bewertungsmethoden (Prozessbeschreibende Parameter / Metaparameter) 180
7.1 SWOT-Analyse (*Christof Heußner, Oliver Kugelstadt, Tobias Bahr, Klaus Fricke, TU Braunschweig*) 180
7.2 Berechnung von Anlagen- / Prozessindizes (Optimierungspotential einzelner Prozessschritte) (*Christof Heußner, Oliver Kugelstadt, Tobias Bahr, Klaus Fricke, TU Braunschweig*) 182
7.3 Bestimmung der Humuswirkung organischer Dünger (*Doreen Zirkler, Peter Dominik, TU Berlin*) 186
7.4 Massenbilanzierung (*Jürgen Pröter, Sören Weinrich, Josephine Hofmann, DBFZ; Jürgen Kube, Agraferm Technologies AG*) 190

Abbildungsverzeichnis 201

Tabellenverzeichnis 203

Literaturverzeichnis 205

Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen

ohne SI-Einheiten

Abkürzung / Formelzeichen	Erklärung	Einheit
3D	Dreidimensional	
5-HMF	5-Hydroxymethylfurfural	
AbfAblV	Abfall-Ablagerungs-Verordnung	
ADF	Säure-Detergentien-Faser	$[\%_{TS}]$
ADL	Säure-Detergentien-Lignin	$[\%_{TS}]$
aoTS	Anorganische Trockensubstanz	[kg aoTS / kg TS]
A_S	Projektionsfläche der Sonde	$[m^2]$
BG	Bestimmungsgrenze	
BHKW	Blockheizkraftwerk	
bLS	backward-Lagrangian Stochastic	
B_R	Raumbelastung	$[kg_{oTS}/(m^3 \cdot d)]$
C	Konstante	[–]
C_C	Konzentration der zu untersuchenden Verbindung der Biogasprobe, bezogen auf spezifische Bedingungen (im Trockenzustand bei Standardtemperatur und –druck)	$[mg/m^3$ (i. N.)]
CCA	Konstantstromanemometrie	
CCD	Kreuzkorrelationskameras	
c_{CH_4}	Methankonzentration im Biogas	$[m^3 / m^3]$
c_{CO_2}	Kohlendioxidkonzentration im Biogas	$[m^3 / m^3]$
CFD	Numerische Strömungssimulations-Berechnungen / computational fluid dynamics	
CH_4-C	Methankohlenstoff	
C_L	Stirnflächenfaktor	
C_{lam}	Konstante des verwendeten Rührers	
C_{MO}	Metzner-Otto-Konstante	
CO_2-Äq.	Kohlendioxidäquivalent	
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	$[mg_{CSB}/L]$
C_{SR}	Messsystemkonstante für die Umrechnung von Drehfrequenz in Scherrate	[min/s]
C_{SS}	Messsystemkonstante für die Umrechnung von Drehmoment in Schubspannung	[Pa/Nm]
CTA	Konstanttemperaturanemometrie	
d	Durchmesser	[m]
DAD	Dioden-Array-Detektor	·
DAS	Data aquisition system	

Abkürzung / Formelzeichen	Erklärung	Einheit
DC	Direct current (Gleichstrom)	
DGGE	Denaturierende Gradienten Gelelektrophorese	
DIN	Deutsches Institut für Normung	
DNS	Dinitrosalicylsäure	
d_S	Sondendurchmesser	[m]
E(t)	Verweilzeit-Dichtefunktion	[–]
ECD	Elektroneneinfang-Detektor	
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz	
ERT	Prozess-Tomographie (electrical resistance tomography)	
F	Geometrie-Systemfaktor	[–]
F(t)	Verweilzeit-Summenfunktion	[–]
FAL	Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft	
FET	Feldeffektransistor	
FID	Flammenionisationsdetektor	
FISH	Fluoreszenz-insitu-Hybridisierung	
FM	Frischmasse	
F_{N2}	Gasdurchströmungsgeschwindigkeit	[mL/min]
FOS	Flüchtige organische Säuren	[mg/L]
FoTS	Fermentierbare organische Trockensubtanz	[kg FoTS / kg TS]
f_W	Stöchiometrischer Wassereinbau	[kg Wasser / kg FoTS]
f_X	Mikrobieller Biomasseaufbau	[kg Biomasse / kg FoTS]
GB 21	Gasbildung (z. B. bezogen auf 21 Tage) (im Trockenzustand bei Standardtemperatur und –druck); siehe Abfall-Ablagerungs-Verordnung (AbfAblV)).	[L (i. N.)/kg_{oTS}]
GC	Gaschromatograph	
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer	
Ges.-C	Gesamtkohlenstoff	
GWP(-Wert)	Globales Erwärmungspotential / Global Warming Potential / Greenhouse Warming Potential	
HAc	Essigsäure	
H_{i,CH_4}	Heizwert Biogas (im Trockenzustand bei Standardtemperatur und –druck)	[kWh / m^3 (i. N.)]
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	
HRT	Hydraulische Verweilzeit / hydraulic retention time	[d]
h_{Schaum}	Höhe des generierten Schaums	[mm]
HSMW	Halbstundenmittelwerte	
IC	Ionenchromatographie	
ICP-OES	Plasma-Atom-Emissions-Spektrometrie	
ID	Innendurchmesser	[mm]
IR	Infrarot	

Abkürzung / Formelzeichen	Erklärung	Einheit
ISO	Internationale Organisation für Normung	
ISTD	Interner Standard	
K	Ostwaldfaktor	$[Pa \cdot s^n]$
k	Reaktionskonstante 1. Ordnung	[1/d]
K*	Konsistenzfaktor der drehzahlbasierten Fließkurve	$[mPa \cdot s^m]$
k‘, k‘‘	Metzner / Reed-Fließkoeffizient	$[Pa \cdot s^n]$
$K_{1/s}$	Konsistenzfaktor eines definierten Schergeschwindigkeitsbereichs (Scherratenbereichs) (Konsistenzfaktor für die scheinbare Viskosität η_S bei einer Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = 1\ s^{-1}$)	$[mPa \cdot s^m]$
KBE	Kolonienbildende Einheiten	
KrWG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz	
K_{VP}	Faktor zur Umrechnung der beim ViskoPakt genutzten Drehzahlen in die Scherraten („Faktor ViskoPakt“)	[–]
L	Charakteristische Länge	[m]
L (i. N.)	Normliter (im Trockenzustand bei Standardtemperatur und –druck)	
L2F	Laser-2-Fokus-Anemometrie	
LBP	Linear back projection	
LDA	Laser-Doppler-Anemometrie	
L_O	Obukhov-Länge	[m]
M	Drehmoment	[Nm]
m	Fließindex	
$\dot{m}$	Massenstrom	[kg/d]
m^3 (i. N.)	Kubikmeter im Normzustand (im Trockenzustand bei Standardtemperatur und –druck)	
MCF	Methylchloroformat	
$\dot{m}_G$	Massenstrom des Gärrestes	[kg/d]
mg/m^3 (i. N.)	Einheit mg je m^3 im Normzustand (im Trockenzustand bei Standardtemperatur und –druck)	
mg_{CSB}/L	Milligramm CSB pro Liter	
MGRT	Reale Aufenthaltszeit / minimum guaranteed retention time	
MID	Magnetisch-induktiver Durchflussmesser	
MS	Massenspektrometer	
$\dot{m}_S$	Massenstrom der Substratmischung	[kg/d]
MYA	Hefeextrakt-Agar	
n	Drehzahl	[1/s]
n	Fließexponent	[–]

Abkürzung / Formelzeichen	Erklärung	Einheit
n‘	Metzner / Reed-Index	[–]
n‘‘	Herschel / Bulkley-Index	[–]
NaWaRo	Nachwachsende Rohstoffe	
Nd:YAG	Neodymium-Yttrium-Aluminium-Garnet-Doppelpulslaser	
NDF	Neutrale-Detergentien-Faser	[$\%_{TS}$]
Ne	Newtonzahl (Leistungskennzahl)	
NG	Nachweisgrenze	
NGS	Next Generation Sequencing	
NH_4-N	Ammoniumstickstoff	
NMVOC	Non methane organic compounds	
NO_2-N	Nitritstickstoff	
NO_3-N	Nitratstickstoff	
OEG	Obere Explosionsgrenze	[%]
ORGA-Test	Oberhausen-Rostock-Göttinger Aktivitätstest	
oTS	Organische Trockensubstanz	[%TS]; [kg oTS / kg TS]
oTS_G	Organische Trockensubstanz des Gärrestes	[kg oTS / kg TS]
oTS_S	Organische Trockensubstanz der Substratmischung	[kg oTS / kg TS]
p	Druck	[Pa]
P	Rührerleistung	[W]
p.a.	pro analysi (analysenrein)	
P_{el}	Elektrische Leistung des BHKW	[kW]
PIV	Particle-Image-Velocimetry	
ppb	Parts per billion (Teilchen pro Milliarde Teilchen)	
ppm	Parts per million (Teilchen pro Million Teilchen)	
ppm*m	Teilchen pro Million mal Meter	
ppmV	Parts per million by volume (Volumenmischungsverhältnis)	
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt	
Q_0	Anzahl-Dichteverteilung	[–], [%]
$q_0(x_{EQPC})$	Anzahl-Dichteverteilung (in der Mengenart 0) des flächengleichen Kreisdurchmessers	[1/µm]; [%/µm]
$q_3(x_{EQPV})$	Volumen-Dichteverteilung (in der Mengenart 3) des volumenäquivalenten Kugeldurchmessers	[1/µm]; [%/µm]
$Q_0(x_{EQPC})$	Anzahl-Summenverteilung (in der Mengenart 0) des flächengleichen Kreisdurchmessers	[–]; [%]
$Q_3(x_{EQPV})$	Volumen-Summenverteilung (in der Mengenart 3) des volumenäquivalenten Kugeldurchmessers	[–]; [%]
qPCR	(quantitative) Polymerasekettenreaktion	

Abkürzung / Formelzeichen	Erklärung	Einheit
r	Radius	[mm]; [m]
R_1	Widerstand	[Ω]
R_2	Widerstand	[Ω]
r_a	Außenradius	[mm]
R_{CR}	Kontrollwiderstand	[Ω]
Re	Reynoldszahl	
r_i	Innenradius	[mm]
RID	Brechungsindexdetektor	
rRNA	Ribosomale Ribonukleinsäure	
R_S	Betriebs- oder Sondenwiderstand	[Ω]
STD	Standard	
SWOT	S-Strength – Stärken, W-Weaknesses – Schwächen, O-Opportunities – Chancen, T-Threats – Risiken	
T	Tatsächliche Temperatur der Biogasprobe	[°C]
$\bar{t}$	Mittlere Verweilzeit	[s]
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft	
TAC	Carbonat Pufferkapazität (Totales Anorganisches Carbonat)	
TC	Gesamtkohlenstoff (Total Carbon)	
TD	Thermodesorption	
TDLAS	Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer (Absorptionsspektrometer auf Basis durchstimmbarer Laserdioden)	
T_f	Fluidtemperatur	[°C]
TGB	Trypton-Glucose-Bouillon	
TMW	Tagesmittelwerte	
TN	Total Nitrogen (totaler Stickstoff)	
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (Total Organic Carbon)	
T_S	Sondentemperatur	[°C]
TS	Trockensubstanz	[%]
TS_G	Trockensubstanz des Gärrestes	[kg TS / kg FM]
$TS_{getr.}$	Trockensubstanz der getrockneten Probe	[%]
TS_S	Trockensubstanz der Substratmischung	[kg TS / kg FM]
TS_{WG}	Trockensubstanzgehalt-Wassergehalt	[g/kg]; [g/L]; [%]
U	Heizspannung	[V]
u*	Schubspannungsgeschwindigkeit in der Meteorologie	[m/s]
U_B	Brückenspannung	[V]
UEG	Untere Explosionsgrenze	[%]

Abkürzung / Formelzeichen	Erklärung	Einheit
V	Probenvolumen	[mL]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
$\dot{V}_B$	Volumenstrom (im Trockenzustand bei Standardtemperatur und –druck)	[m³ (i. N.) / d]
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten	
V_{Gesamt}	Gesamtvolumen	[mL]
V_{GP}	Volumen der Gasphase im Reaktor	[mL]
VOC	Flüchtiger organischer Verbindungen / volatile organic compounds	
V_{Schaum}	Volumen des generierten Schaums	[mL]
w	Geschwindigkeit	[m/s]
WG	Wassergehalt	
w_m	Mittlere Geschwindigkeit	[m/s]
WMZ	Wirksame Mineralisierungszeit	
w_x	Geschwindigkeit	[m/s]; [mm/s]
x_{EQPC}	Flächengleicher Kreisdurchmesser	[µm]
x_{EQPV}	Volumenäquivalenter Kreisdurchmesser	[µm]
XF	Rohfaser	[g / kg TS]
x_{max}	Faserlänge	[mm]
Y_{FoTS}	Biogasbildungspotential der FoTS (im Trockenzustand bei Standardtemperatur und –druck)	[m³ (i. N.) / kg FoTS]
Y_G	Restgaspotential (im Trockenzustand bei Standardtemperatur und –druck)	[m³ (i. N.) / kg FM]
z_0	Rauhigkeitslänge	[m]
z_{ein}	Einlauflänge	[m]
$\dot{\gamma}$	Scherrate	[1/s]
$\dot{\gamma}^*$	Schergeschwindigkeit nach Herstellervorschrift ermittelt	[1/s]
$\dot{\gamma}_{rep}$	Repräsentative Scherrate	[1/s]
δ	Radienverhältnis	[–]
η	Dynamische Viskosität	[kg/ms]
η	Umsatz der FoTS	[kg FoTS / kg FoTS]
η_{eff}	Effektive Viskosität	[kg/ms]
η_{el}	Elektrischer Wirkungsgrad des BHKW	[kW / kW]
η_{n-N}	Viskosität nicht-Newtonscher Fluide	[Pas]
η_S	Scheinbare Viskosität	[mPa · s], [Pa · s]

ρ	Dichte (im Trockenzustand bei Standardtemperatur und –druck)	[kg/m³], [kg / m³ (i. N.)]
ρ_B	Dichte des Biogases (im Trockenzustand bei Standardtemperatur und –druck)	[kg / m³ (i. N.)]
$\sigma_{p(x,y)}$	Elektrische Leitfähigkeit der Pixel	[mS/cm]
τ	Schubspannung	[N/m²]
ω	Winkelgeschwindigkeit	[1/s]

1 Einleitung

Im Rahmen der nationalen Klimaschutzinitiative fördert das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) seit April 2009 mit dem Programm „Energetische Biomassenutzung“ Projekte zur Entwicklung und Optimierung klimafreundlicher und energieeffizienter Technologien zur energetischen Verwertung von Biomasse unter Berücksichtigung von Nachhaltigkeits- und Klimaschutzaspekten.

Biogasanlagen stellen dabei eine sehr erfolgreiche und vielversprechende Option der energetischen Biomassenutzung dar. Die Zahl der Anlagen nimmt dabei seit Jahren kontinuierlich zu und mit ca. 7.500 Anlagen (Stand Ende 2012) kann man von einer etablierten Technologie sprechen. Trotzdem besteht ein erhebliches Optimierungspotential hinsichtlich der Effizienz der Konversions- und Verwertungsprozesse auf Biogasanlagen. Mit der Optimierung der Biogasgewinnung aus unterschiedlichen biogenen Materialien kann der Anteil an erneuerbaren Energien an der Stromversorgung erhöht und zur Reststoffverwertung beigetragen werden.

Hierzu erforschen im Förderprogramm aktuell 38 von 90 Projekten primär die effektive Nutzbarmachung von Reststoffen durch die Entwicklung innovativer Verfahrenskombinationen, die technologische Optimierung des Vergärungsprozesses und die Ausweitung der Nutzungsmöglichkeiten des entstehenden Biogases. Der Aspekt der Nachhaltigkeit, besonders die Reduktion von Klimagasemissionen, spielt dabei eine besondere Rolle.

Neben den Einzelaktivitäten der Projekte wurde gemeinsam projektübergreifend im Rahmen der Arbeitsgruppe „Biogas“ des Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ die Idee entwickelt, eine Zusammenstellung der in den einzelnen Vorhaben angewendeten Methoden zu erarbeiten.

Trotz der beachtlichen Anzahl an Praxisanlagen ist festzustellen, dass die prozessbegleitende Analytik und die wissenschaftlichen Analysemethoden mit den neuen Anforderungen, die sich aus den sehr speziellen Eigenschaften der Substrate und der technischen Gegebenheiten der Verfahren ergeben, vor vielfältig Herausforderungen gestellt wurden. Die eingesetzten messtechnischen Methoden wurden aus Anwendungen in anderen Wissenschaftsbereichen übernommen und mussten in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle erheblichen Modifikationen unterzogen werden, um den Anforderungen der Praxis gerecht werden. Das Ergebnis ist eine Vielzahl von Methoden, die in Anlehnung an standardisiertes methodisches Vorgehen durchgeführt werden, bis hin zu völligen Neuentwicklungen (z. B. FOS/TAC), die bisher nicht standardisiert sind. Dadurch entstand eine Vielzahl von

Varianten und Abwandlungen von Methoden, die einen sinnvollen Vergleich der Ergebnisse oft unmöglich macht.
Um dieser Tatsache zu begegnen, ist es zunächst notwendig, die verwendeten Methoden übersichtsartig zusammenzustellen, zu bewerten und langfristig mit den Institutionen, die diese einsetzen, in eine Diskussion für eine Harmonisierung zu treten.
Aus diesem Ansatz entstand die Idee der „Messmethodensammlung Biogas“. In einem ersten Schritt sollen die in den Vorhaben des Förderprogramms eingesetzten, wesentlichen Methoden dargestellt werden. Diese Darstellung soll über die Laufzeit des Förderprogrammes sukzessiv weiterentwickelt und die enthaltenen Methoden diskutiert und bewertet werden. Langfristig wird eine Einbindung von Institutionen außerhalb des Teilnehmerkreises des Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ angestrebt, um die abgebildeten Methoden auf eine breitere Basis stellen zu können.
Die „Messmethodensammlung Biogas“ bietet daher erstmalig die Gelegenheit, eine Übersicht zu den im Biogassektor eingesetzten Methoden abzubilden und Vergleiche hinsichtlich der Eignung für spezielle Anwendungen anzustellen. Zudem bietet die Messmethodensammlung den Lesern die Möglichkeit, Institutionen zu identifizieren, die sich mit den dargestellten Methoden befassen und mit diesen Erfahrungen auszutauschen und die Methoden weiterzuentwickeln.
In der hier vorgelegten zweiten Auflage der „Messmethodensammlung Biogas“ haben die am Programm beteiligten Institutionen die angewendeten Methoden zusammengetragen. Aus der großen inhaltlichen Variabilität der beteiligten Vorhaben resultiert auch eine große Variabilität der Methoden, die fast das gesamt Spektrum der Biogasforschung abbilden.
In den wenigen Fällen, in denen unterschiedliche Methoden für die gleiche Messgröße eingereicht wurden, wurden diese gleichberechtigt dargestellt.
Mit der Fortschreibung des Förderprogrammes werden auch weiterhin neue Vorhaben und methodische Ansätze hinzukommen, die für die Weiterentwicklung der Messmethodensammlung und eine intensive Diskussion zu den Methoden beitragen werden.
Die hier vorgestellten Methoden werden in den technischen Prozessen und Verfahren, die zur Umwandlung von Biomasse zu Biogas und dessen Verwertung dienen, angewendet. Dabei werden sowohl Abfallbehandlungsanlagen als auch landwirtschaftliche Anlagen betrachtet. Die in dieser Sammlung aufgezeigten Methoden beziehen sich auf einen komplexen Prozess, der in der Praxis in einer Vielzahl von Variationen realisiert wird.

Die in den Kapiteln Basisparameter, chemische, physikalische und biologische Parameter dargestellten Methoden beschreiben die stofflichen Eigenschaften der Ausgangssubstrate, des Fermenterinhaltes sowie der Produkte. Diese Methoden werden verwendet, um die Qualität der Ausgangssubstrate und Endprodukte, sowie Prozesszustände im Fermentationsprozess zu beschreiben. Sie dienen als Ausgangsgrößen für übergeordnete Untersuchungen wie Prozessbewertungen, Massen- und Energiebilanzierungen. Diesen übergeordneten Rahmen bedient auch die Bewertung der Emissionen. Dazu ist es notwendig Qualität und Quantität der emittierten Substanzen zu bestimmen.
In dem Kapitel Berechnungs- und Bewertungsmethoden werden übergeordnete Methoden wie die SWOT Analyse, Massenbilanzierungen oder die Bestimmung von Prozessindizes dargestellt, diese werden angewendet um das Gesamtverfahren oder Teilprozesse hinsichtlich ihrer technischen Eignung oder der energetischen Effizienz zu bewerten.

Sollten Sie weitere Methoden, auch über das BMU-Förderprogramm hinaus, zur Messmethodensammlung beitragen wollen oder haben Sie Anmerkungen bzw. Anpassungsvorschläge zur aktuellen Ausgabe, dann kontaktieren Sie bitte
Diana Pfeiffer (Tel: 0341 2434 554;
E-Mail: diana.pfeiffer@dbfz.de).

2 Begriffsbestimmungen

Begriff	Erklärung
Abbaugrad in %	Auf die Ausgangsmenge des →Substrats bezogene Verminderung der Masse an organischer Substanz durch anaeroben Abbau.
Abfall	Bewegliche Sache, die im Anhang 1 zum Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrWG) enthalten ist und deren sich der Besitzer entledigen will.
Ablauffracht	z. B. in kg_{oTS}/d oder in kg_{TS}/d Aus einer Vergärungsanlage abgeführte Masse pro Zeiteinheit.
Ablaufkonzentration	z. B. in kg_{oTS}/m^3 oder in kg_{TS}/m^3 Konzentration eines Stoffes im Ablauf (z. B. Gehalt an organischer Trockensubstanz in kg_{oTS}/m^3). oTS – organische Trockensubstanz; TS – Trockensubstanz
Ammonium-Stickstoffgehalt (NH_4-N-Gehalt)	Der Ammonium-Stickstoffgehalt ist die Summe der in Form von NH_4^+-Ionen und undissoziiertem NH_3 vorliegenden Stickstoffverbindungen jeder Prozessstufe.
Anaerobe Abbaubarkeit	Grad der mikrobiellen Umsetzung von →Substraten oder →Co-Substraten, im Allgemeinen ausgedrückt als →Abbaugrad.
Anaerobe Behandlung	Biotechnologischer Prozess unter Ausschluss von Luft(-sauerstoff) mit dem Ziel des Abbaus von Organik unter Gewinnung von →Biogas.
anorganische Trockensubstanz (aoTS)	anorganische Trockensubstanz; Asche, Glührückstand, wird nach VDLUFA bei 550 °C aus der →Trockensubstanz (TS) gewonnen; repräsentiert den inerten Anteil der Probe des →Substrates
Batch-Test	Diskontinuierlicher Test, bei dem organische →S ubstrate oder →Co-Substrate unter definierten anaeroben Bedingungen einer →Vergärung unterzogen werden und bei dem Aussagen zur Vergärbarkeit und →Gasausbeute gewonnen werden kann.
Bioabfall	Bioabfälle: Abfälle tierischer oder pflanzlicher Herkunft zur Verwertung, die durch Mikroorganismen, bodenbürtige Lebewesen oder Enzyme abgebaut werden können; hierzu gehören insbesondere die in Anhang 1 Nr. 1 genannten Abfälle; Bodenmaterial ohne wesentliche Anteile an Bioabfällen gehört nicht zu den Bioabfällen; Pflanzenreste, die auf forst- oder landwirtschaftlich genutzten Flächen anfallen und auf diesen Flächen verbleiben, sind keine Bioabfälle (BioAbfV, 1998), (Novellierung BioAbfV, 2007)
Biogas	Gasförmiges Produkt der →Vergärung, das hauptsächlich aus Methan und Kohlenstoffdioxid besteht und je nach →Substrat außerdem Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Wasserdampf und andere gasförmige oder verdampfbare Bestandteile enthalten kann.

Begriff	Erklärung
Biogasanlage	Bauliche Einheit zur Erzeugung von Biogas aus den angelieferten Materialien, bestehend aus wenigstens einem oder mehreren →Fermentern sowie der dafür notwendigen Verrohrung und Verkabelung. In der Regel gehören zu einer Biogasanlage außerdem Bevorratungs- und Zuführungseinrichtungen für die Gärsubstrate, Gasreinigungs- und Gasnutzungssysteme (z. B. BHKW) sowie Lager- und manchmal auch Aufbereitungsmöglichkeiten für den →Gärrest und das →Biogas in Erdgasqualität mit dem Ziel der Einspeisung ins Erdgasnetz. Es wird zwischen →einstufigen Biogasanlagen und →mehrstufigen Biogasanlagen unterschieden. (nach VDI 3475 Blatt 4)
Biogasaufbereitung	Die Biogasaufbereitung umfasst alle technisch notwendigen Einrichtungen zur Reinigung des mit Fremdstoffen verunreinigten →Biogases und zur Methananreicherung. →Gasreinigung
Biogasausbeute	z. B. in L (i. N.)/kg_{oTS} oder L (i. N.)/kg_{FM} Biogasmenge je eingesetzter Substratmenge. L (i. N.) – Normliter FM – Frischmasse oTS – organische Trockensubstanz
Biogasbildungspotenzial	z. B. in L (i. N.)/kg_{oTS} Maximal mögliche →Biogasausbeute, die aus einer definierten Substratmenge erzeugt werden kann.
Biogasmenge	z. B. in L (i. N.) Gebildetes →Biogas in Volumeneinheit. Die Biogasmenge ist die auf Normbedingungen gemäß DIN 1343 (0 % relative Luftfeuchte; 0 °C Gastemperatur; 1013,25 mbar Umgebungsdruck) umgerechnete Volumen der Rohbiogasmenge.
Biogas-Methangehalt	Der Biogas-Methangehalt ist der Volumenanteil an Methan, der sich in einer Volumeneinheit →Biogas befindet.
Biogasrate	z. B. in L (i. N.)/d Produzierte →Biogasmenge pro Zeiteinheit.
Biogasrate, spezifische (Biogasproduktivität)	in L (i. N.)/(L · d) Verhältnis der →Biogasrate zum aktiven Arbeitsvolumen des →Fermenters.
Biomasse	Biomasse ist rezente organische Materie aus Phyto- und Zoomasse. Hierzu gehören auch aus Phyto- und Zoomasse resultierende Folge- und Nebenprodukte, Rückstände und Abfälle, deren Energiegehalt aus Phyto- und Zoomasse stammt.
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	in mg_{CSB}/L Maß für den Gehalt an oxidierbaren Verbindungen im Substrat.
Co-Fermentation	(hier) Anaerober biotechnologischer Prozess, bei dem ein (Haupt-)→Substrat zusammen mit einem oder mehreren weiteren →Substraten (→Co-Substraten) vergoren wird.
Co-Substrat	Rohstoff für eine →Fermentation /→Vergärung, der jedoch nicht der Rohstoff mit dem prozentual größten Anteil am gesamten zu vergärenden Stoffstrom ist.
Einphasige Methangärung	Die mikrobiellen Teilschritte Hydrolyse, Säuregärung und Methanbildung laufen ohne räumliche Trennung ab.

Begriff	Erklärung
Einstufige Biogasanlage	Eine einstufige Biogasanlage ist dadurch gekennzeichnet, dass alle →Phasen bis zum →Biogas in einem oder mehreren parallel geschalteten →Fermentern ablaufen.
Eintrag	Als Eintrag wird das Befüllen eines →Fermenters bezeichnet.
Einzelprobe	Probenmenge, die bei einem einzelnen Probenahmevorgang entnommen wird; sie ist zeitlich und örtlich eng auf eine Entnahmestelle begrenzt.
Energiepflanzen	Pflanzen, die zum ausschließlichen Zwecke der Energieerzeugung angebaut werden.
Entschwefelungsgrad	Der Entschwefelungsgrad beschreibt den Grad der Elimination von Schwefelverbindungen im →Biogas durch biologische, chemische oder physikalische Entschwefelungsverfahren.
Faulschlamm	Ausgefaulter Klärschlamm (siehe auch →Impfschlamm).
Faulung	Ausdruck für →Vergärung (dieser Begriff wird häufig in der Abwasserbehandlung benutzt).
Fermentation	Biotechnologischer Prozess zur Produktgewinnung.
Fermenter	Behälter, welche der gezielten Umsetzung (Fermentation) von →Gärgemisch durch Mikroorganismen dienen. Fermenter zur Biogaserzeugung sind dadurch gekennzeichnet, dass das darin enthaltene Fermentationsmedium (→Gärgemisch) aktiv beheizt wird, ein aktiver Stofftransport aufrechterhalten wird (z. B. durch Rühren oder Perkolation) und der biologische Prozess aktiv gesteuert wird. Fermenter sind außerdem dadurch gekennzeichnet, dass das entstehende →Biogas erfasst und der Verwertung zugeführt wird. Im Allgemeinen kann zwischen →Vorfermentern, →Hauptfermentern und →Nachfermentern unterschieden werden.
Fermentervolumen	Volumen des →Fermenters (Reaktors), in dem die →Vergärung (→Fermentation) stattfindet.
Flüchtige organische Säuren (FOS)	Es handelt sich hier um wasserdampfflüchtige Fettsäuren (C_1 bis C_5). Der Gesamtgehalt an flüchtigen organischen Säuren berechnet sich als Essigsäureäquivalent in jeder Prozessstufe.
FOS/TAC-Wert	Beim FOS/TAC-Wert handelt es sich um den Quotienten aus der durch Titration mit 0,1 N Schwefelsäure ermittelten Menge an →flüchtigen organischen Säuren (FOS), ausgedrückt als mg/L Essigsäure (HAc) und dem als mg $CaCO_3$/L dargestellten Säureverbrauch derselben Titration bis pH = 5 (TAC). Der FOS/TAC-Wert ist rein empirischer Natur und stellt einen Frühwarnparameter zur Beurteilung der Prozessstabilität dar. Für einen stabilen Betrieb gilt ein Grenzwert von < 0,3 als sicher. Bei reinen NaWaRo-Anlagen wird bei FOS/TAC-Werten zwischen 0,4 und 0,6 in der Regel noch ein stabiler Betrieb erreicht. $\frac{\left((\text{Verbrauch B} \cdot 166) - 0{,}15\right) \cdot 500\ [\text{mg/L HAc}]}{\text{Verbrauch A} \cdot 500\ [\text{mg/L } CaCO_3]}$
Frischmasse (FM)	Masse eines Stoffes oder →Substrates im Originalzustand mit dem natürlichen Wassergehalt.
Gärgemisch (Fermenterinhalt)	→Substrat einschließlich →Gärhilfsmittel, Rezirkulate und Biozönose in einem →Fermenter.

Begriff	Erklärung
Gärhilfsmittel	Alle dem →Fermenter zur Förderung der mikrobiologischen Abbauprozesse zugeführten Stoffe bzw. Arbeitsmittel, die nicht →Substrat sind. Das Gärhilfsmittel selbst hat kein →Biogasbildungspotenzial bzw. ist dieses vernachlässigbar gering. Gärhilfsmittel können organischer oder anorganischer Zusammensetzung sein (u. a. Algenpräparate, Spurenelemente für die Versorgung der Mikroorganismen, Enzyme zur Hydrolyse).
Gärprodukt	Die durch Vergärung entstehenden Produkte in fester, flüssiger und gasförmiger Form, im Fall von landwirtschaftlichen →Biogasanlagen →Biogas und →Gärrest.
Gärrest, Gärrückstand	Sobald das Gärgemisch den →Fermenter verlässt, wird es als Gärrest bezeichnet. Gärrest wird oft als →Inokulum genutzt.
Gärrestaufbereitung	Vorrichtungen und Anlagenteile zur Aufbereitung von →Gärrest.
Gärrestlager	Behälter oder Erdbecken, in dem →Gärrest vor der weiteren Nutzung und Verwertung unbeheizt gelagert wird. Gärrestlager werden von →Fermentern beschickt. Ein Gärrestlager dient nicht primär der Methanbildung. Der Füllstand unterliegt dabei über das Jahr gesehen starken Schwankungen.
Gasausbeute	Siehe →Biogasausbeute.
Gasbildung (GB 21)	z. B. in L (i.N.)/kg_{oTS} (in 21 d) →Gasausbeute in einem spezifischen →Batch-Test nach endlicher, definierter Zeit (z. B. Gasbildung GB 21 nach 21 Tagen; siehe Abfall-Ablagerungs-Verordnung (AbfAblV)).
Gasreinigung	Vorrichtungen, um aus Biogas nicht verwertbare oder bei der Verwertung störende Bestandteile zu entfernen. Meist beschränkt sich die Gasreinigung auf Entschwefelung und Entfeuchtung zur Verwertung in BHKW. →Biogasaufbereitung
Gesamtstickstoffgehalt (Kjeldahl-Stickstoff)	Der Gesamtstickstoffgehalt ist die Summe des in anorganischen und organischen Stickstoffverbindungen enthaltenen Stickstoffs im →Input (siehe DIN EN 25663).
Hemmung	Behinderung einer →Vergärung durch Schädigung der wirksamen Mikroorganismen oder Verminderung der Wirksamkeit (Aktivität) von Enzymen.
Homogenität / Inhomogenität	Grad der gleichmäßigen / ungleichmäßigen Verteilung eines Merkmalwertes / Stoffes in einer Materialmenge; ein Material kann in Bezug auf einen Analyten oder eine Eigenschaft homogen sein, jedoch inhomogen hinsichtlich eines / einer anderen.
Hydraulische Verweilzeit (HRT)	z. B. in d Durchschnittliche Aufenthaltszeit des →Substrats im →Fermenter (Der meist verwendete Quotient des Arbeitsvolumens zum täglich zugeführten Substratvolumen ist nur unter der Annahme einer volumenkonstanten Reaktion gültig). $HRT = \frac{V_R}{\dot{V}}$ [d]
Hydrolysegas	→Gärprodukt der biochemisch hydrolytischen Substratspaltung bei Realisierung einer getrennten Hydrolysestufe vor der Methanisierung. Es besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff mit geringen Anteilen von Methan, Schwefelwasserstoff sowie weiteren flüchtigen organischen Verbindungen.

Begriff	Erklärung
Impfschlamm (Inokulum)	Mikrobielle Biomasse, die zu Beginn oder zur Beschleunigung einer →Vergärung eingesetzt wird; nach DIN 38414-8 →Faulschlamm oder, wenn abweichend davon, in genau dokumentierter Form.
Input	Zufuhr in einen Bilanzraum.
Massenbilanz	Alle über die Bilanzgrenzen während eines einheitlichen Betrachtungszeitraumes Δt_0 eintretenden Massenströme sind zugeführte, alle austretenden sind abgeführte Massenströme. $\sum_{Massenstrom_zu} = \sum_{Massenstrom_ab} + \Delta_{Bestand}$
Mehrstufige Biogasanlage	Eine mehrstufige Biogasanlage ist dadurch gekennzeichnet, dass die gleichen Phasen in in-Serie geschalteten →Fermentern stattfinden. Eine mehrstufige Biogasanlage kann z. B. aus einem →Vorfermenter, einem →Hauptfermenter und einem →Nachfermenter bestehen, die in Serie geschaltet sind.
Methanertrag	Der Methanertrag ist das Produkt aus dem →Biogasertrag und dem →Biogas-Methangehalt.
Methangaspotenzial des Gärrests (Restgaspotenzial)	Das Methangaspotenzial des Gärrests wird im Laborversuch unter definierten Bedingungen ermittelt und wie die Methanausbeute auf die →Frischmasse oder →organische Trockenmasse (organische Trockensubstanz) des →Gärrests bezogen, unter Angabe der für den Versuch gewählten Temperatur und Dauer.
Methanproduktivität, spezifische	in L (i. N.) $CH_4/(L \cdot d)$ Verhältnis der pro Zeiteinheit gebildeten Methanmenge zum aktiven Arbeitsvolumen des →Fermenters.
Mischprobe	Eine Probe, die durch Vereinigen und Vermischen von →Einzelproben aus einer →Grundmenge entstanden ist.
Nachwachsende Rohstoffe (NaWaRo)	Pflanzen, die zum Zwecke der energetischen und / oder stofflichen Nutzung angebaut werden.
Nullprobe (Nullversuch)	Gärversuch mit reinem →Impfschlamm ohne Zusatz von →Substrat.
Organischer Trockensubstanzgehalt (oTS)	in g_{oTS}/kg_{FM} bzw. g_{oTS}/L_{FM} Der auf die unbehandelte Originalprobe (→Frischmasse) oder das Ausgangsvolumen bezogene Gewichtsverlust (Glühverlust) einer Probe, die nach vorhergehender Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei einer Temperatur von 550 °C verascht wird. Der Gewichtsverlust wird überwiegend, aber nicht ausschließlich, durch organische Inhaltsstoffe verursacht. Flüchtige organische Substanzen, die während der Trocknung bei 105 °C entweichen, werden mit dieser Methode nicht erfasst und müssen separat bestimmt werden.
Output	Ausfuhr aus einem Bilanzraum.
Phase	Phase bezieht sich auf den mikrobiell-biochemischen Prozess. Es wird zwischen einer einphasigen Methangärung und einer zweiphasigen Methangärung unterschieden.
Probenahme	Art der Entnahme und Vorbereitung von Anteilen des →Substrates oder des Fermenterinhaltes, um relevante und repräsentative Aussagen über chemische oder biologische Parameter der Gesamtmenge zu erhalten.
Probenaufbereitung	Herstellung der für eine repräsentative Probe / den Gärversuch erforderlichen Probeneigenschaften durch Separieren, Zerkleinern, Klassieren etc.

Begriff	Erklärung
Probenlagerung	Art der Überbrückung der Zeit zwischen →Probenahme, →Probenaufbereitung und Nutzung der Probe in chemischen Analysen oder biologischen Tests.
Prozesstemperatur	Die Prozesstemperatur ist die durchschnittliche Temperatur im →Fermenter als Mittelwert bei Einsatz mehrerer Messstellen.
Raumbelastung (B_R)	in $kg_{oTS}/(m^3 \cdot d)$ Verhältnis der →Tagesfracht zum Fermentervolumen. $B_R = \frac{m*c}{V_R*100}$
Referenzsubstrat / Referenzprobe	→Substrat mit bekanntem Biogaspotenzial (z. B. mikrokristalline Zellulose).
Repräsentative Probe	Probe, deren Eigenschaften weitestgehend den Durchschnittseigenschaften der Grundmenge des Prüfgutes entsprechen.
Rezirkulat	Nach Verlassen eines →Fermenters in Teilen (z. B. nur flüssige Phase nach Separierung) oder gänzlich in einen Fermenter rückgeführtes →Gärgemisch oder rückgeführter →Gärrest.
Sammelprobe	Siehe →Mischprobe.
Schadstoffe	Stoffe, die den Gärprozess hemmen (→Hemmung) oder die Verwertbarkeit des →Gärproduktes beeinträchtigen.
Schaum	Sich über der Gärgemischoberfläche aufbauende, von Flüssigkeitslamellen getrennte Gasbläschen, deren Struktur sich durch Medieninhaltsstoffe (z. B. Proteine) stabilisieren kann. Schäumen kann auftreten durch Inhaltsstoffe im →Substrat, spezifische Stoffwechselzwischenprodukte oder bei Stresssituationen für die anaerobe Biozönose (Überlastung, Populationsdynamik bei Substratwechsel, Mangelerscheinungen) durch freigesetzte Exoenzyme.
Schlammbelastung	in $kg_{oTS}/(kg_{oTS} \cdot d)$ Verhältnis der →Tagesfracht (kg_{oTS}/d) zur organischen Trockensubstanz im →Fermenter.
Schwimmschicht (Schwimmdecke)	Aufschwimmende Bestandteile des →Gärgemisches, die eine Schicht oder Decke bilden können.
Sediment	Feststoffablagerungen in →Fermentern und Speicherbehältern.
Spezifische Rührleistung	Die spezifische Rührleistung ist der als elektrische Wirkleistung ermittelte durchschnittliche Leistungsbedarf der zur Fermenterdurchmischung eingesetzten Rührsysteme bezogen auf das jeweils genutzte Fermentervolumen.
Spurengaskonzentration	Die Spurengaskonzentration ist der Gehalt an gasförmigen Begleitstoffen im →Biogas vor der Gasverwertung (z. B. Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Siloxane).
Störstoffe	Stoffe, die den Prozess, die Technik oder die Produktqualität stören (z. B. Kunststoff-, Glas-, Metallteilchen und Sand).
Substrat	Rohstoff für eine →Fermentation, hier →Vergärung.
Tagesfracht	z. B. in kg_{oTS}/d oder kg_{TS}/d oder kg_{CSB}/d Täglich in die Vergärungsanlage zugeführte Menge an →Substrat.

Begriff	Erklärung
Trockensubstanzgehalt (TS)	In g/kg, bei hohem Wassergehalt g/L, oder % der Gesamtmenge (→Frischmasse) ($\%_{FM}$). Gehalt an Substanzen, die bei einer thermischen Wasserentfernung übrig bleiben, (bei Trocknung über 24 Stunden bei 105 °C bzw. bis zur Gewichtskonstanz). Neben Wasser werden ggf. auch andere flüchtige Bestandteile (z. B. flüchtige organische Säuren) ausgetrieben.
Trockensubstanzgehalt-Wassergehalt (TS_{WG})	In g/kg, bei hohem Wassergehalt g/L, oder % der Gesamtmenge (→Frischmasse) ($\%_{FM}$). Bestimmung nach Karl-Fischer oder Azeotroper Destillation (Xylol- oder Toluol-Methode). Hier wird der reine Wassergehalt (WG) bestimmt.
Van-Soest-Kohlenhydrat-analyse	Die Van-Soest-Kohlehydratanalyse trennt die Zellwandbestandteile in die Gerüstkohlenhydrate Cellulose, Hemicellulose und Lignin auf. Im Vergleich zur →Weender-Futtermittelanalyse können die Vergärungseigenschaften der Kohlenhydrate genauer beschrieben werden.
Vergärung	Anaerober Prozess, bei dem durch die Tätigkeit von Mikroorganismen oder die Wirkung ihrer Enzyme ein Produkt, hier ein methanhaltiges →Biogas, erzeugt wird.
Vorlagebehälter	Ein Vorlagebehälter bezeichnet einen Vorratsbehälter mit Eintragstechnik für feste und flüssige →Substrate und →Gärhilfsstoffe.
Weender-Futtermittel-analyse	Die Weender-Futtermittelanalyse dient der Bestimmung des Gehalts an Rohasche, Rohfaser, Rohprotein, Rohfett und der stickstofffreien Extrakte von Gärsubstraten. Aus den ermittelten Nährstoffgehalten und den zugehörigen Verdaulichkeitsquotienten aus Futterwerttabellen können zusammen mit den spezifischen Methanausbeuten der verdaulichen Inhaltsstoffe (das heißt Kohlenhydrate, Rohprotein und Rohfett) näherungsweise die Methanausbeuten pflanzlicher →Substraten berechnet werden.
Wobbe-Index	Der Wobbe-Index ist ein Kennwert zur Beurteilung der brenntechnischen Eigenschaften eines Gases. Der obere Wobbe-Index ist der Quotient aus Brennwert und der Quadratwurzel aus der relativen Gasdichte; der untere Wobbe-Index ist der Quotient aus Heizwert und der Quadratwurzel aus der relativen Gasdichte. Er wird in der Regel auf den Normzustand bezogen.
Zulaufkonzentration	z. B. in kg_{oTS}/m^3 oder in kg_{TS}/m^3 Konzentration eines Stoffes im Zulauf.
Zweiphasige Methan-gärung	Die mikrobiellen Teilschritte Hydrolyse und Säuregärung laufen räumlich getrennt von der Methanbildung ab.

3 Methoden zur Ermittlung der Basisparameter

3.1 Bestimmung der Trockensubstanz und der organischen Trockensubstanz

Katrin Strach, DBFZ

Status:	Wird im Routinebetrieb verwendet.
Standard:	Die Bestimmung der Trockensubstanz und der organischen Trockensubstanz erfolgt in Anlehnung an die DIN 12880 bzw. DIN 12879 (Deutsche Norm, 2001a), (Deutsche Norm, 2001b)
Anwendungsbereich:	Substrate und Gärreste bei denen nur ein geringer Anteil flüchtiger Bestandteile zu erwarten ist.
Nachteil:	Neben Wasser werden auch andere flüchtige Bestandteile (z. B. flüchtige organische Säuren) ausgetrieben.

Geräte und Chemikalien:
Geglühte, trockene Tiegel
Feinwaage
Exsikkator

Durchführung:
Für die Bestimmung der Trockensubstanz von flüssigen Proben, wie z. B. Gärresten, wird zunächst das Leergewicht des Tiegels erfasst. Anschließend werden ca. 5 g Probe in den Tiegel gegeben und erneut das Gewicht des gefüllten Tiegels im Protokoll eingetragen. Zum Trocknen werden die gefüllten Tiegel in den Trockenschrank bei 105 °C gestellt. Die Tiegel werden so lange getrocknet, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Das konstante Gewicht des Tiegels mit der getrockneten Probe wird vermerkt. Anschließend werden die Proben im Muffelofen bei zunächst 220 °C für 30 min und weiterführend bei 550 °C für 2 h geglüht. Nach dem Glühen werden die heißen Tiegel in Exsikkatoren abgekühlt. Nach dem Auskühlen der Tiegel werden diese nochmals gewogen.

Berechnung des Trockensubstanzgehaltes:

$$TS = 100 \cdot \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \qquad (1)$$

TS	Trockensubstanzgehalt	(%)
m_1	Masse des leeren Tiegels	(g)
m_2	asse des Tiegels nach Probenzugabe	(g)
m_3	Masse des Tiegels nach Trocknung	(g)

Berechnung der organischen Trockensubstanz:

$$oTS = 100 \cdot \frac{m_3 - m_4}{m_2 - m_1} \qquad (2)$$

oTS	organischer Trockensubstanzgehalt	($\%_{TS}$)
m_1	Masse des leeren Tiegels	(g)
m_2	Masse des Tiegels nach Probenzugabe	(g)
m_3	Masse des Tiegels nach Trocknung	(g)
m_4	Masse des Tiegels nach Glühen	(g)

Für die Bestimmung der Trockensubstanz von inhomogenen Substanzen, wie Silagen, Gras oder Mist, wird eine größere Einwaagemenge, von 200 bis 250 g, in flachen Schalen verwendet. Dies wird, wie oben beschrieben, getrocknet und die Massen erfasst. Um den organischen Trockensubstanzgehalt zu ermitteln wird die getrocknete Probe auf ≤ 1 mm gemahlen. Anschließend wird davon eine repräsentative Probe genommen. Von dieser wird die TS/oTS-Bestimmung, wie beschrieben, durchgeführt.

3.2 Trockensubstanzkorrektur nach Weissbach & Strubelt

Britt Schumacher, DBFZ

Status: Die Methode zur Korrektur des Trockensubstanzgehalts von Silagen um flüchtige organische Säuren und Alkohole wurde von Weissbach & Strubelt (2008a, 2008b, 2008c) auf der Grundlage früherer Untersuchungen im Bereich der Futtermittelbewertung (Weissbach & Kuhla, 1995) sowie aktueller Studien für den Biogasbereich vorgeschlagen. Untersuchungen von (Mukengele & Oechsner, 2007) zeigten bei Maissilage eine Überschätzung des spezifischen Methanertrags (Ausbeute) von bis zu 10 %, wenn keine Korrektur auf flüchtige Stoffe durchgeführt wurde.
In der derzeit noch gültigen Fassung der VDI Richtlinie 4630 (VDI-Richtlinie 4630, 2006), die sich gerade in der Überarbeitung befindet, wird eine Korrektur um die flüchtigen Säuren (Bestimmung nach (DIN 38414-19, 1999)) empfohlen, wobei 10.000 mg/L Essigsäureäquivalentkonzentration einer oTS-Erhöhung von 1 % absolut bezogen auf die Feuchtmasse entsprechen. Alkohole werden hier nicht berücksichtigt.
Die für die Korrektur erforderlichen Konzentrationen an flüchtigen Bestandteilen können mittels GC (Gas-Chromatographie) und zusätzlicher Milchsäureanalytik oder HPLC (High-Performance-Liquid Chromatographie) bestimmt werden, siehe Kap. 4.1 und 4.2. Wichtig ist, dass die Methoden für die Untersuchung von Grünfuttersilagen den hier erheblich höheren Stoffkonzentrationen als im Fermenterinhalt bzw. im Gärrest angepasst werden. Zu bestimmen sind die niederen Fettsäuren der Kohlenstoff-Kettenlänge C_2 bis C_6 (einschließlich der iso-Säuren), die Alkohole

der Kohlenstoff-Kettenlänge C_1 bis C_4 (einschließlich 2,1-Propandiol und 2,3-Butandiol) sowie die Milchsäure (Weissbach, 2011). Da das Gärsäure- und Alkoholmuster stark von den Bedingungen der Silierung abhängig ist, muss eine Konzentrationsbestimmung für jede Trockensubstanzkorrektur erfolgen (Bahnemann, 2012).

Assoziierter Standard: Keiner bekannt.

Anwendungsbereich: Bei der unter 3.1 „Bestimmung der Trockensubstanz und der organischen Trockensubstanz“ vorgestellten Methode werden flüchtige Substanzen wie organische Säuren und Alkohole, die z. B. in Silagen in nicht unerheblichen Mengen enthalten sein können, nicht berücksichtigt. Dies kann zu einer Unterschätzung des Trockensubstanzgehalts und damit einer Überschätzung der Biogasausbeute bzw. des Biogasbildungspotenzials (VDI-Richtlinie 4630, 2006) führen und den Vergleich von Substraten untereinander erschweren. Aus diesem Grund wurden von Weissbach und Strubelt in der „Landtechnik“ Artikel zur Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilagen (Weissbach & Strubelt, 2008b), Grassilagen (Weissbach & Strubelt, 2008a) und Zuckerrübensilagen (Weissbach & Strubelt, 2008c) veröffentlicht.
Die Autoren Berg & Weissbach (1976) untersuchten die Konzentrationen an potenziell flüchtigen Stoffen in einem repräsentativen Probenkollektiv von Mais-, Gras- und Zuckerrübensilagen sowie in den daraus bei der Bestimmung des TS-Gehaltes jeweils angefallenen Trocknungsrückständen. Aus dem Vergleich der gemessenen Konzentrationen in der frischen und getrockneten Probe wurde auf die Flüchtigkeitsquote der jeweiligen Verbindung geschlossen. Nur im Fall der Milchsäure war dieses Vorgehen wegen der Kondensations-Reaktionen (Lactonbildung), denen das Lactat während des Trocknens unterliegt, nicht anwendbar. Hier wurde die in früheren Untersuchungen mittels trockener Destillation von Silageproben ermittelte Quote der Wasserdampfflüchtigkeit der Milchsäure übernommen (Berg & Weissbach, 1976).
Für die Untersuchungen wurden Wasserextrakte verwendet, die einem Verhältnis von jeweils 50 g frischer Silage auf 200 mLWasser entsprachen. In diesen Extrakten wurden sowohl die niederen Fettsäuren als auch die Alkohole durch Gas-Chromatographie mittels eines GC/FID-Gerätesystems (Shimadzu) mit Kapillarsäulen und internen Standards (*iso*-Capronsäure für die Säuren und Pentanol für die Alkohole) bestimmt. Vor der Bestimmung der niederen Fettsäuren wurde zu deren Freisetzung den Extrakten Ameisensäure zugesetzt. Vor der Bestimmung der Alkohole wurden die Gärsäuren in den Extrakten mit Natronlauge neutralisiert. Parallel zur GC wurden in den Extrakten die pH-Werte und die Milchsäuregehalte gemessen.

Die Milchsäurebestimmung erfolgte durch das kolorimetrische Verfahren nach Barker & Summerson (1941) mit *p*-Hydroxydiphenyl in Anlehnung an die von Haacker, Block & Weissbach (1983) beschriebene Version. Alle diese Methoden sind Hausmethoden des „Analytiklabors für Landwirtschaft und Umwelt“ Blgg Deutschland GmbH (Lübzer Chaussee 12, D-19370 Parchim) und entsprechen dem Standard zertifizierter Laboratorien dieses Fachgebietes (Strubelt, 2013).

Einen Überblick über die Spannweite der Trockensubstanzgehalte sowie der Gehalte an potenziell flüchtigen Stoffen insgesamt (Summe aus niederen Fettsäuren, Milchsäure und Alkoholen) in den Silagen, die von den Autoren geprüft und für die Ableitung der Flüchtigkeitsfaktoren verwendet wurden, gibt Tabelle 1.

Die Angaben zeigen, dass bei Silagen im Vergleich zum Ausgangsmaterial, aus dem sie hergestellt wurden, ein Teil der TS bzw. der oTS aus potentiell flüchtigen Gärprodukten besteht, die bei der üblichen Bestimmung von TS und oTS (Kap. 3.1) nicht mit erfasst werden. Der Anteil dieser Gärprodukte kann in Abhängigkeit von der Pflanzenart, der Sorte, dem Standort, der Witterung und der Sorgfalt beim Einsilieren sehr unterschiedlich sein. Er kann ein erhebliches Ausmaß erreichen. Die einzelnen Substanzen sind in unterschiedlichem Maße flüchtig. Ihre Bestimmung und Einbeziehung in die Bewertung von Substraten durch Korrektur des TS-Gehaltes ist deshalb dringend notwendig.

Forschungsbedarf:

Die von Weissbach und Strubelt vorgeschlagenen Koeffizienten für Säuren und Alkohole können als Flüchtigkeitsfaktoren bei 105 °C Trocknung verstanden werden. Der Grad der Flüchtigkeit ist abhängig von der Temperatur und vom Dampfdruck der Substanzen. Da aus den bisherigen Veröffentlichungen keine systematische Untersuchung der Flüchtigkeit erkennbar ist, sollte eine Überprüfung der vorgeschlagenen Faktoren, insbesondere im Hinblick auf unterschiedliche Trocknungstemperatur und -dauer und dem daraus resultierenden unterschiedlichen Trocknungsverhalten vorgenommen werden (Banemann, 2012).

Neben Silagen ist es auch denkbar, dass Reststoffe aus der Lebensmittelproduktion oder aus anderen Industriezweigen flüchtige Substanzen enthalten und demnach auch hier eine Trockensubstanzkorrektur sinnvoll wäre. Dies müsste für jedes Substrat gesondert anhand einer repräsentativen Stichprobenwahl entsprechend der beschriebenen Vorgehensweise von Weissbach und Strubelt untersucht werden.

Alternativ könnte man zum Vergleich von Substraten mit nur geringem Wassergehalt und hohem Anteil an flüchtigen Stoffen das Karl-Fischer-Verfahren einsetzen, um den Wassergehalt eines Substrats und damit seinen Trockensubstanzgehalt inklusive

flüchtiger Bestandteile zu bestimmen. Von diesem kann der Aschegehalt subtrahiert werden, um einen korrigierten oTS-Gehalt zu ermitteln. Nach Einschätzung von (Weissbach, 2011) liefert das Karl-Fischer-Verfahren für Silagen wegen ihres vergleichsweise sehr hohen Wassergehalts zu ungenaue Werte für den dann als Differenz berechneten TS-Gehalt.

Tabelle 1: Spannbreite der unkorrigierten Trockensubstanz sowie der Summe der potenziell flüchtigen Gärsäuren und Alkohole (Weissbach & Strubelt, 2008a, 2008b, 2008c)

Substrat	Unkorrigierter Trockensubstanzgehalt in g kg^{-1}_{FM}			Gärsäuren & Alkohole in g kg^{-1}_{FM}		
	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert
Maissilage	224	492	337	12	49	33
Grassilage	179	597	428	7	61	30
Zuckerrübensilage	88	207	154	6	124	94

Methodenbeschreibung

Weissbach & Strubelt schlagen verbesserte Korrekturgleichungen auf der Basis der Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes, der niederen Fettsäuren (Kap. 3.1 und 3.2), der Milchsäure (Kap. 3.2), der Alkohole und teilweise auch des pH-Wertes vor. Die Bestimmung des Trockensubstanzgehalts wird nach Weissbach abweichend von Kapitel 3.1 durchgeführt. Zuerst erfolgt, wie bei Futtermittelprüfungen üblich, eine Vortrocknung bei 60 bis 65 °C und anschließend wird eine Endtrocknung von exakt drei Stunden bei 105 °C zur Bestimmung des Trockensubstanzgehalts (TS-Gehalt) durchgeführt.
(Weissbach & Strubelt, 2008b) empfehlen für **Maissilagen** folgende Korrektur des TS Gehalts, wobei alle Daten in g je kg_{FM} einzusetzen sind:

$$TS_k = TS_n + 0{,}95\ NFS + 0{,}08\ MS + 0{,}77\ PD + 1{,}00\ AA\ [g\ kg^{-1}_{FM}] \quad (3)$$

TS_k Korrigierter TS-Gehalt Maissilagen
TS_n TS-Gehalt von Maissilagen
NFS Summe der Gehalte an niederen Fettsäuren (C_2–C_6)
MS Gehalt an Milchsäure
PD Gehalt an 1,2-Propandiol
AA Summe der Gehalte an anderen Alkoholen (C_2–C_4, inklusive 2,3-Butandiol)

Alle TS_n bezogenen Angaben wie z. B. der Aschegehalt müssen nach der Berechnung von TS_k durch die Multiplikation mit dem Quotienten aus TS_n/TS_k korrigiert werden (Weissbach & Strubelt, 2008a). Die Größe des organischen Trockensubstanzgehalts (oTS) ergibt sich aus der Differenz zwischen dem korrigierten Trockensubstanzgehalt und dem korrigierten Aschegehalt. Als Näherungslösung kann die Korrekturformel für Mais auch bei Sorghum- und Getreideganzpflanzensilagen angewandt werden (Weissbach, 2011).

Von (Weissbach & Strubelt, 2008a) wird folgende Formel für die Korrektur des TS von **Grassilage** aufgrund von eigenen Untersuchungen angegeben:

$$TS_k = TS_n + (1{,}05 - 0{,}059\ pH)\ NFS + 0{,}08\ MS + 0{,}77\ PD + 0{,}87\ BD + 1{,}00\ AA\ [g\ kg^{-1}_{FM}] \quad (4)$$

TS_k Korrigierter TS-Gehalt Grassilagen
TS_n TS-Gehalt von Grassilagen
pH pH-Wert
NFS Summe der Gehalte an niederen Fettsäuren (C_2–C_6)
MS Gehalt an Milchsäure
PD Gehalt an 1,2-Propandiol
BD Gehalt an 2,3-Butandiol
AA Summe der Gehalte an anderen Alkoholen (C_2–C_4)

Bei Klee, Kleegras, Luzerne und Grüngetreidesilagen kann die Korrekturformel für Grassilage ebenso genutzt werden (Weissbach, 2011).
Für **Zuckerrübensilagen** wurde eine weitere Korrekturformel von (Weissbach & Strubelt, 2008c) entwickelt:

$$TS_k = TS_n + 0{,}95\ NFS + 0{,}08\ MS + 1{,}00\ AL\ [g\ kg^{-1}_{FM}] \quad (5)$$

TS_k Korrigierter TS-Gehalt Zuckerrübensilagen
TS_n TS-Gehalt von Zuckerrübensilagen
NFS Summe der Gehalte an niederen Fettsäuren (C_2–C_6)
MS Gehalt an Milchsäure
AL Summe der Gehalte aller Alkohole (C_1–C_4, inklusive der Diole)

Hier wurde die Flüchtigkeitsquote nach den Ergebnissen bei den anderen Silagen nur geschätzt und nicht gemessen, da der relativ hohe Gehalt an löslichen Pektinstoffen die GC-Messungen im Trocknungsrückstand unmöglich machte. Nach Weissbach (2011) ist die Anwendung der Korrekturformel für Zuckerrübensilagen mit höheren TS-Gehalten als denen der von ihm untersuchten Proben problemlos möglich und ebenso für Sickersaft gültig. Die Korrektur des Aschegehalts und der oTS erfolgen bei Gras- und Zuckerrübensilage analog der Vorgehensweise bei Maissilage (Weissbach & Strubelt, 2008a, 2008b, 2008c).

3.3 Bestimmung des FOS-Wertes (nach Kapp) und des FOS/TAC-Wertes (nach FAL)

Katrin Strach, Michael-Diettrich Zechendorf, DBFZ

Status:	Werden im Routinebetrieb verwendet.
Standard:	FOS nach Kapp (Buchauer 1998) FOS/TAC nach FAL (Buchauer et al., 1998)
Anwendungsbereich:	Verwendbar für Gärreste und flüssige Substrate bei denen durch Zentrifugation eine Flüssigphase abgetrennt werden kann. Voraussetzung ist ein pH-Wert > 5.

Nachteil:	Substanzen mit pH-Werten unter 5 können nicht analysiert werden. Feststoffe wirken störend auf die pH-Wert-Messung.
Vorteil:	Die Methode ist verglichen mit Küvettentests sehr preiswert.
Forschungsbedarf:	Um z. B. auch Gärreste aus Hydrolysebehältern vermessen zu können, müssen auch Proben mit pH-Werten unter pH = 5 bestimmt werden. Es ist zu untersuchen ob es möglich ist den pH-Wert vor der Titration an zu heben oder ob z. B. die Wasserdampfdestillation eine geeignete Methode darstellt.

Die Ermittlung des FOS nach Kapp und des FOS/TAC nach FAL sind technisch gesehen zwei unterschiedliche Methoden, welche jedoch in einem gemeinsamen Arbeitsgang durchgeführt werden können. Grundsätzlich wird in beiden Fällen die Klarphase einer zentrifugierten Probe mittels Schwefelsäure in Stufen bis zu bestimmten pH-Werten titriert. Beide Verfahren werden in einem Arbeitsgang ausgeführt und die Titration für alle einzelnen Stufen durchgeführt, anschließend werden je nach Methode die verbrauchten Schwefelsäuremengen errechnet.

Mittels des **Verfahrens nach Kapp** wird durch Titration die Konzentration der flüchtigen organischen Säuren (FOS) bestimmt. Die Klarphase einer Probe wird mit dem Titrationsautomaten Mettler Toledo Typ Rondo 60/T90 mit 0,2 N Schwefelsäure in Stufen bis zu den pH-Werten 5; 4,3 und 4,0 titriert. Mit den erreichten Säureverbräuchen lässt sich der FOS-Wert berechnen (Buchauer, 1998).

Geräte und Chemikalien:
Titrator oder Bürette mit pH-Meter
Zentrifuge
Becherglas
Pipette

Die Berechnung der Konzentration der Säuren erfolgt nach folgender Formel:

$$FOS = 131\,340 \cdot (V_{pH4,00} - V_{pH5,00}) \cdot \frac{N_{H2SO4}}{V_{Probe}} - 3{,}08 \cdot \overbrace{V_{pH4,30} \cdot \frac{N_{H2SO4}}{V_{Probe}} \cdot 1000}^{Ks_{4,3}\ [mmol/l]} - 10{,}9 \qquad (6)$$

FOS Konzentration der flüchtigen organischen Säuren nach Kapp in mg/L
$V_{pH4,00}$ Volumen zutitrierter Säure bis zu pH = 4,00 in mL
$V_{pH4,30}$ Volumen zutitrierter Säure bis zu pH = 4,30 in mL
$V_{pH5,00}$ Volumen zutitrierter Säure bis zu pH = 5,00 in mL
V_{Probe} Volumen vorgelegter, zentrifugierter Probe in mL
N_{H2SO4} Normalität der Säure (molare Konzentration der Hydroniumionen der Säure) in mol/L
$Ks_{4,3}$ Alkalität 4,3 [mmol/L] (DIN 38409-7, 2005) in mmol/L

Gültigkeitsbereich:
Säuren von 0 bis 70 mmol/L (0 bis 4.203 mg_{HAc}/L)
NH_4^+–N von 400 bis 10.000 mg/L

Die Ermittlung des **FOS/TAC nach FAL** erfolgt durch Titration der Klarphase einer Probe bis zu den pH-Werten 5 und 4,4.
Anschließend wird mit folgender Gleichung ausgewertet:

$$FOS/TAC = \frac{((V_{pH4,4} - V_{pH5,0}) \cdot \frac{20}{V_{Probe}} \cdot \frac{N_{Säure}}{0,1} \cdot 1,66 - 0,15) \cdot 500 \cdot V_{Probe}}{0,5 \cdot N_{Säure} \cdot V_{pH5,0} \cdot M_{CaCO3} \cdot 1000} \quad (7)$$

FOS/TAC Verhältnis flüchtiger organischer Säuren und dem Reaktorpuffervermögen bezogen auf Calciumcarbonat in g_{FOS}/g_{CaCO3}

$V_{pH4,4}$ Volumen zutitrierter Säure bis zu pH = 4,40 in mL
$V_{pH5,0}$ Volumen zutitrierter Säure bis zu pH = 5,00 in mL
V_{Probe} Volumen vorgelegter, zentrifugierter Probe in mL
$N_{Säure}$ Normalität der Säure (molare Konzentration der Hydroniumionen der Säure) in mol/L
M_{CaCO3} Molare Masse Calciumcarbonat mit 100 g/mol

Durchführung:
Die Probe wird bei 10.000 × g, 10 °C für 10 min zentrifugiert, Zur Analyse werden 10 mL der so entstandenen Klarphase abpipettiert und mittels Probenbecher in den Titrationsautomaten überführt. Je nach zu erwartendem Ergebnis ist die Tropfengröße der zugeführten Menge an 0,2 N Schwefelsäure einzustellen, um die jeweiligen pH-Werte nicht zu überspringen. Anschließend wird die Titration gestartet und es wird nacheinander in Stufen bis zu den pH Werten von 5,0; 4,4; 4,3 und 4,0 titriert.
Die jeweiligen Säureverbräuche werden erfasst. Die Berechnung der jeweiligen FOS nach Kapp bzw. des FOS/TAC nach FAL erfolgt wie oben beschrieben.

Bemerkung:
Es besteht kein direkter Zusammenhang zwischen FOS/TAC nach FAL und FOS nach Kapp. Aufgrund unterschiedlicher FOS Ansätze ist eine Berechnung des FOS/TAC mittels FOS nach Kapp nicht möglich.

3.4 Bestimmung des Ammoniumstickstoffgehaltes

Katrin Strach, DBFZ

Status:	Wird im Routinebetrieb verwendet.
Standard:	HACH, DR 2000 Spectrophotometer Handbook
Anwendungsbereich:	Verwendbar für Gärreste und flüssige Substrate bei denen durch Zentrifugation eine Flüssigphase entsteht.
Nachteil:	Bei Proben mit hoher Eigenfärbung ist eine photometrische Bestimmung nicht immer möglich. Bei Proben mit pH-Wert < 6, muss der pH-Wert auf 6 – 7 angehoben werden. Es entsteht Abfall der gesondert entsorgt werden muss. Es müssen die Reagenzien der Firma Hach Lange GmbH verwendet werden.
Vorteil:	Es ist eine einfache und schnelle Methode.

Die Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs erfolgt nach dem Prinzip von Neßler.
Dabei kommt das Neßler-Regenz alkalisches Kaliumtetraiodomercurat(II), $K_2[HgI_4]$, zum Einsatz. Dieses bildet mit Ammoniak einen Rotbraunen Farbkomplex $[Hg_2N]I$, das Iodid des Kations der Millonschen Base. Mit Hilfe dieses Komplexes kann das Ammoniak photometrisch bestimmt werden.

Geräte und Chemikalien:
Photometer Hach DR 2000 oder Hach DR 3900
Klarphase (Fugat) der Probe nach der Zentrifugation
Mineralstabilisierer (HACH LANGE GmbH)
Polyvinylalkohol (HACH LANGE GmbH)
Neßlers-Reagenz (HACH LANGE GmbH)

Durchführung:
Vor der Bestimmung des Ammonium-Stickstoffes muss die Probe für 10 min bei 10 °C bei 10.000 × g zentrifugiert werden. Vom Fugat (Klarphase) wird eine dem Messbereich des Photometers entsprechende Verdünnung (von System zu System unterschiedlich [meist 1:1.000 oder 1:2.000]) hergestellt. Anschließend werden 25 mL der Verdünnung in eine Küvette gegeben. Parallel zum Probenansatz muss eine Referenz (25 mL Aqua dest.) angesetzt werden. Nun erfolgt die Zugabe von drei Tropfen Mineralstabilisierer und drei Tropfen Polyvinylalkohol. Kurz vor der Messung erfolgt die Zugabe von 1 mL Neßler-Reagenz. Durch sanftes Schwenken der Proben wird eine Durchmischung erzielt. Nach einer Reaktionszeit des Neßler-Reagenz von einer Minute kann die Probe vermessen werden. Nach Zugabe des Neßler-Reagenz müssen die Proben innerhalb von 5 min gemessen werden.

4 Methoden zur Ermittlung der chemischen Parameter

4.1 Bestimmung von aliphatischen organischer Säuren und Benzaldehyd mit Head-Space-GC

Martin Apelt, DBFZ

Die beschriebene Methode dient der Bestimmung folgender organischen Säuren: Essigsäure, Propionsäure, Iso-Buttersäure, n-Buttersäure, Iso-Valeriansäure, n-Valeriansäure und Hexansäure, sowie von Benzaldehyd.
Die verwendete Head-Space-GC eignet sich besonders, für die Ermittlung des Gehaltes flüchtiger Substanzen in Proben mit komplexer Matrix. Um dem Einfluss der verschiedenen Matrizes gerecht zu werden, erfolgt die Zugabe von 2-Ethylbuttersäure als interner Standard.
Durch die Zugabe von Phosphorsäure zur Probe, werden die Säuren in ihre undissoziierte Form überführt und in einen leichtflüchtigen Zustand versetzt. Somit ist die gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes der oben genannten Säuren möglich.
Benzaldehyd konnte mit Hilfe eines GC-MS eindeutig als Komponente in vielen Proben identifiziert werden, woraufhin eine routinemäßige Erfassung der Substanz eingeführt wurde.

Status:	Es handelt sich um eine noch nicht validierte Hausmethode des DBFZ. Variierende und sich verändernde Matrizes erfordern eine stetige Anpassung des Temperaturgradienten.
Assoziierte Standards:	(Wang et. al, 2009); (Görtz & Meissauer, 2003); (Cruwys et. al, 2002); GC Application ID No.: 15883 Phenomenex
Anwendungsbereich der Methode:	Aufgrund der Bestimmung mittels Head-Space-GC, ist es möglich viele verschiedene Matrizes zu untersuchen. Im DBFZ erfolgt die Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren C_2–C_6, zur Überwachung der unterschiedlichen Fermentationsprozedere im Bereich der Biogasforschung und Überwachung von bereits im Betrieb befindlichen Biogasanlagen.
Substrate / Materialien:	Untersuchung von Gärresten aus dem Bereich der Biogasforschung
Grenzen der Methode:	Das Gerät wird durch Herstellung verschiedener Kalibrierlösungen für die Konzentrationsbereiche (siehe Tabelle 2) kalibriert. Aufgrund des großen Kalibrier- / Messbereiches ist es möglich, fast alle Proben ohne Verdünnung zu analysieren. Da die Messmethode nicht über den gesamten Kalibrationsbereich linear ist, werden zwei Kalibrierfunktionen für unterschied-

	liche Konzentrationsbereiche erstellt, welche sich in ihren Konzentrationsbereichen überschneiden. Dadurch wird eine exakte Bestimmung, für die in Tabelle 2 genannten Kalibrierbereiche, erzielt. Im unteren Messbereich, kann es aufgrund von Probeninhomogenität und Matrixeffekten zu größeren Schwankungen der Ergebnisse kommen.
Vorteile:	Einfache Probenvorbereitung und analytische Messung, welche gut für Inprozesskontrollen mit einem hohen Probendurchsatz anwendbar ist. Ein geringer Einsatz von zusätzlichen Chemikalien für die Probenvorbereitung wirkt sich positiv für die Kosteneffizienz dieser Methode aus. Aufgrund der kurzen Analysendauer der hier beschrieben Methode, wird eine engmaschige Überwachung von Forschungsversuchen gewährleistet und ist sehr universell einsetzbar.
Forschungsbedarf:	Um Prozessstörungen in Biogasanlagen und Fermenationsversuchen schneller zu erkennen, wird es künftig notwendig sein, noch weitere Analyten in den Gärresten zu identifizieren und zu quantifizieren. Durch die Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren C_2–C_6 werden zwar wichtige Indikatoren, für den Verlauf einer Fermentation, ermittelt, jedoch ist eine Erweiterung des Spektrums an Analyten hilfreich, um die Ausbeute an Biogas zu erhöhen und Probleme frühzeitig zu erkennen. Als Fortschritt in naher Vergangenheit ist die Identifizierung eines immer wiederkehrenden Peaks zu nennen, welcher als Benzaldehyd identifiziert werden konnte und nun routinemäßig, neben dem Säurespektrum in selbiger Methode, mit erfasst wird. Inwiefern hier ein Einfluss auf die verschiedenen Fermentaionsprozedere besteht, bleibt zu untersuchen.

Reagenzien
Interner Standard (ISTD): 184 mg/L
H_3PO_4 (1:4 verdünnt)

Geräte und Hilfsmittel
20-mL-Headspace-Vial
Caps
(elektrische) Crimpzange
5-mL-Pipette
1-mL-Pipette

Probenvorbereitung
Die gaschromatographische Analyse erfolgt als 3-fach-Bestimmung. Pro Probe werden deshalb drei Headspace-Vials vorbereitet. Vor der Bestimmung muss die Probe für 10 min bei 10 °C und 10.000 rpm zentrifugiert werden.

Bei Bedarf wird die Probe nach dem Zentrifugieren durch ein Sieb (Maschenweite ca. 1 mm) gegeben um grobe Matrixbestandteile zu entfernen.
Eine Verdünnung der Proben ist prinzipiell möglich, jedoch sollte immer darauf geachtet werden, dass die zu bestimmenden Konzentrationen der Analyten in den kalibrierten Bereichen der Messmethode liegen.
Von der nun vorliegenden Probe werden jeweils 5 mL in ein Headspace-Vial pipettiert. Es erfolgt die Zugabe von 1 mL ISTD und 1 mL H_3PO_4 (1:4 verdünnt). Nach der Zugabe der Phosphorsäure, sind die Vials sofort mit geeigneten Caps und einem elektrischen Crimper zu verschließen.

Kalibrierung
Das Gerät wird durch Herstellung verschiedener Kalibrierlösungen in folgenden Konzentrationsbereichen kalibriert:

Tabelle 2: Die verwendete Kalibrierung

Analyt	Kalibrierbereich [mg/L]	Retentionszeit [min]	NG [mg/L]	BG [mg/L]
Essigsäure	5,223–15669,000	6,0	2,819	8,405
Propionsäure	1,980–5940,000	7,2	1,07	3,189
Iso-Buttersäure	0,948–2844,000	7,7	0,372	1,176
n-Buttersäure	1,920–5760,000	9,0	0,845	2,489
Iso-Valeriansäure	0,930–2790,000	10,1	0,389	1,218
n-Valeriansäure	0,940–2820,000	12,6	0,626	2,018
Hexansäure	0,465–1395,000	15,5	0,205	0,62
2-Ethylbuttersäure (ISTD)	–	13,5	–	–

Auswertung
Für die Berechnung der tatsächlichen Konzentrationen der untersuchten Analyten wird der interne Standard herangezogen und über Kalibriergeraden ausgewertet.

Geräteparameter

Tabelle 3: Beschreibung des Gaschromatographen (Agilent 7980A)

Injektor	–	Split / Splitless		
Detektor	–	FID		
Trägergas	–	Stickstoff		
Säulenbezeichnung	–	ZB-FFAP (Phenomenex) oder äquivalent		
Säulenlänge	m	30		
Säulendurchmesser	mm	0,32		
Filmdicke	µm	0,25		
Fluss constant flow	mL/min	Total flow: 8,5 Septum Purge flow: 3 Split flow: 0,5		
Säulentemperatur-Programm		Rate [°C/min]	Zieltemperatur [°C]	Verweildauer [min]
		Start 10 30 120	40 100 150 240	0 8 1 2
Laufzeit	min	19,417		
Split Ratio	–	0,1:1		
Injektor Temperatur	°C	220 °C		
Detektoreinstellungen	Heizung H_2 flow Air flow Make up flow Signal	260 °C 45 mL/min 400 mL/min 25 mL/min 10 Hz/0,02 min		

Tabelle 4: Beschreibung des Head-Space-Probengeber (PerkinElmer Turbo Matrix 110)

Temperaturen [°C]	Nadel Transfer Line Ofen	95 110 85
Drücke [psi]	Trägergasstrom Vial	32,0 32,0
Zeiten [min]	Druckaufbau Injektion Verweil Thermostat Zyklus PII	4,0 0,10 0,5 32,0 22,0 24,0
Weitere Einstellungen	Hochdruckinjektion Vial vent Rüttler Injektionsmethode Bedienungsmethode Injektionen	Ein Ein Ein Zeit konstant 1
Transfer Line	–	Deaktiviert ID: 0,32 mm

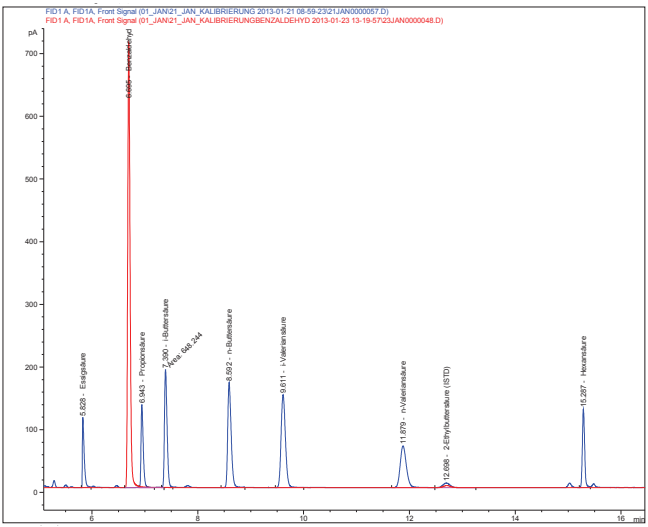


Abbildung 1: Beispielchromatogramm einer Mischstandardlösung (C_2–C_6) und eines Einzelstandards von Benzaldehyd

4.2 Bestimmung der organischen Säuren

Lucie Moeller, Kati Görsch, UFZ; Dietmar Ramhold, ISF Schaumann Forschung mbH; Erich Kielhorn, TU Berlin

Status:	Die Bestimmung von organischen Säuren mit Ionenchromatographie und HPLC entspricht dem allgemeinen Standard.
Assoziierte Standards:	GC
Anwendungsbereich der Methode:	Substrate / Materialien: keine Beschränkung
Messbereich:	1–1000 mg/L
Nachteile:	Die Probe muss vorbehandelt werden, sodass sie frei von Schweb- und Huminstoffen ist. Eventuelle Vorbehandlung mit Hilfe der Carrez-Klärung notwendig.
Forschungsbedarf:	Für diese Methoden gibt es keinen Forschungsbedarf.

Ob eine Störung der Biozönose im Biogasreaktor vorliegt, kann u. a. durch die Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure etc.) festgestellt werden. Diese Verbindungen entstehen beim Abbau von organischem Material und werden als Zwischenprodukte im Prozess der Methanentstehung gebildet, wobei sie bei der ungestörten Methanogenese sofort zu Methan umgesetzt werden. Ihre

Anreicherung in der Gärflüssigkeit deutet demzufolge auf eine Störung der Abbaukette hin (Ross & Ellis, 1992). Der Nachweis der flüchtigen organischen Säuren erfolgt chromatographisch; die Nutzung sowohl von z. B. Ionenchromatographie (IC) als auch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) ist möglich.

Probenaufarbeitung:
Die Probe wird in 50-mL-Zentrifugenröhrchen für 20 min bei 5.300 rpm und 20 °C (Gerät: Avanti 30 Centrifuge, Fa. Beckman) zentrifugiert. Der Überstand wird zunächst durch ein Sieb (Maschenweite: 0,75 mm) und dann mit Hilfe einer Druckfiltrationseinheit (Gerät: SM 16 249, Fa. Sartorius) filtriert, um die Lösung von störenden Fasern und Proteinen zu befreien. Die Filtrationseinheit ist mit einer Siebplatte, einem Lochblech und einem Nylon-Membran-Filter (Porengröße: 0,45 µm, Durchmesser: 47 mm, Fa. Whatman oder Pall) ausgestattet, die von einem Silikon-Dichtring gehalten werden. Nach Verschließen der Einheit wird Stickstoff mit einem Druck von 5 bar angelegt und ein Behältnis unterhalb der Einheit zum Auffangen des Filtrates bereitgestellt. Nach Beendigung der Filtration von 7–8 mL Zentrifugenüberstand befinden sich ca. 5 mL des klaren Filtrates im Auffangbehälter. Dieses Filtrat wird entsprechend der erwarteten / vermuteten Säurekonzentrationen mit bidestilliertem Wasser verdünnt und mittels HPLC und / oder IC analysiert.

Alternativ:
Um Probleme durch Verunreinigung der chromatographischen Säule zu vermeiden, kann die sog. Carrez-Klärung der Proben vorgenommen werden. Hierfür wird 1 mL des Zentrifugats mit 200 µL der Carrez-Lösung I (15 g Kaliumhexacyanoferrat $K_4(Fe(CN_6)) \times 3\ H_2O$ in 100 mL dest. Wasser) vermischt und intensiv geschüttelt (Vortex). Nach zwei bis fünf Minuten werden 200 µL der Carrez-Lösung II, bestehend aus 23 g Zinkchlorid in 100 mL dest. Wasser (Tipp: die Lösegeschwindigkeit wird im Wasserbad bei 70 °C verbessert), dazugegeben und wieder intensiv vermischt. Das Gemisch wird anschließend bei 10.000×g für 10 Minuten zentrifugiert. Das Zentrifugat wird dann durch einen 0,2-µm-Filter filtriert und vor der Bestimmung entsprechend verdünnt.
Als Carrez-Lösung II kann auch Zinksulfatlösung genutzt werden. Diese Wirksubstanz ist allerdings weniger aktiv als Zinkchlorid, sodass mehr Lösung zur Klärung benötigt wird.

Analysenvorgang:
Ionenchromatographie mit unterdrückter Leitfähigkeitsdetektion:
Die IC-Anlage DX600 der Firma Dionex besteht aus der quartiären Gradientenpumpe GP 50 2, dem Eluentengenerator EG 40, dem Autosampler AS 50 (für 1,5-mL-Vials), dem Leitfähigkeitsdetektor CD 25a (mit selbstregenerierendem Suppressor) und der Trennsäule IonPac® AS 11 HC (mit Vorsäule AG 11 HC, beide 4 mm Durchmesser). Als Software wird Chromeleon 6.5 verwendet.
Als Betriebsparameter der Anlage können die Empfehlungen der Fa. Dionex zur Auftrennung und Detektion von Oxocarbonsäuren (und ausgewählter Anionen) übernommen werden (siehe Tabelle 5). Ein Beispielchromatogramm ist in Abbildung 2 dargestellt.

Tabelle 5: Trennparameter in der Ionenchromatographie

Säule	IonPac® AS 11-HC	
Flussrate	1,5 mL/min	
Temperatur	30 °C	
Injektionsvolumen	10 µl	
Eluent	NaOH	
	0–8 min: 8–28 min: 28–38 min: 38–39 min: 39–40 min:	isokratisch 1 mM linear auf 30 mM linear auf 60 mM isokratisch 60 mM linear auf 1 mM

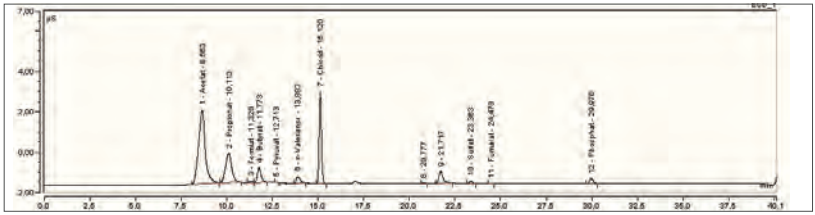


Abbildung 2: Beispielchromatogramm zur Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren mit Hilfe von einer IC

Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC):
Die HPLC-Anlage der Fa. Shimadzu besteht aus Degasser DGU14A, Pumpe LC10AT, Autoinjektor SIL10A, Ofen CTO10AC und Detektor RID10A; die Ansteuerung der einzelnen Komponenten läuft über ein Kommunikationsmodul CBM10A. Die Säule VA 300/7.8 Nucleogel Ion 300 OA (Fa. Macherey-Nagel, Abmessungen: 4 × 250 mm; Vorsäule: REF 719537) wird im Ofen auf 70 °C beheizt. Das Laufmittel 0,01 N H_2SO_4 befördert die injizierte Probe (10 µL) mit einer Rate von 400 µL/min durch die Anlage und die Detektion erfolgt durch Messung des Brechungsindexes (Gerät: RID10A, Fa. Shimadzu). Für die Steuerung wird die Software CLASS-LC10 genutzt.
Als externe Standards werden Lösungen der entsprechenden Salze mit Konzentrationen von 28,5–285 mg/L eingesetzt. Die Auftrennung der Säuren erfolgt unter Bedingungen, die in Tabelle 6 dargestellt sind. Ein Beispielchromatogramm zeigt Abbildung 3.

Tabelle 6: Trennparameter in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Säule	VA 300/7.8 Nucleogel Ion 300 OA
Flussrate	400 µL/min
Injektionsvolumen	10 µL
Eluent	0,01 N H_2SO_4 (isokratisch)

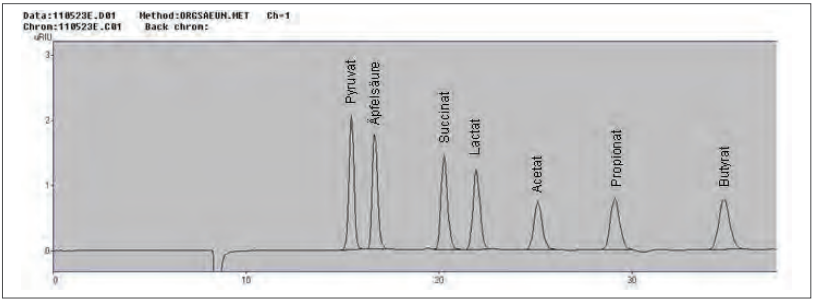


Abbildung 3: Beispielchromatogramm zur Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren mit Hilfe von einer HPLC (Quelle: UFZ)

4.3 Bestimmung von Aldehyden, Alkoholen, Ketonen, volatilen Fettsäuren

Erich Kielhorn, Peter Neubauer, Stefan Junne, TU Berlin

Status:	Die dargestellte Methodik beschreibt die Aufarbeitung und gaschromatographische Analyse von Biogasproben.
Anwendungsbereich der Methode:	Als Substrat werden Flüssigproben ohne Feststoffe verwendet, d. h. üblicherweise das Zentrifugat oder Filtrat der Proben, da mit der Methode die extrazellulären, also in der Flüssigkeit gelösten Metabolite bestimmt werden.
Vorteil:	Es lassen sich Metabolitkonzentrationen ab ca. 1 mg/L detektieren. Der Arbeitsaufwand für Vorbereitung und Analyse ist vergleichsweise gering. Gleichzeitig gewährleistet die Probenaufbereitung einen Reinheitsgrad, der den Säulenverschleiß begrenzt. Ein Hauptvorteil besteht in der hohen Sensitivität und Trennleistung der Methode, so dass auch geringe Mengen von Stoffwechselprodukten reproduzierbar quantifiziert werden können.
Forschungsbedarf:	Nicht alle Substanzen, die in den Chromatogrammen aufgetrennt wurden, konnten eindeutig identifiziert werden. Hier ist weiterer Forschungsbedarf gegeben um festzustellen, ob diese Substanzen relevant für eine Aussage über den Prozesszustand sind.

Probenvorbereitung:
Um wasserfreie Proben für die GC-MS-Analyse zu erhalten, werden die Metabolite mit Chloroform aus der Biogasflüssigkeit extrahiert und zur Überführung in die Lösemittelphase zuvor mit Methylchloroformat (MCF) derivatisiert. Zur besseren Trennung der Phasen wird Methanol und eine Natriumhydrogencarbonatlösung ($NaHCO_3$) hinzugefügt. Als interner Standard kann 1-Propanol verwendet werden.

Proben werden zunächst für 10 min bei 4 °C und 9.500 × g zentrifugiert. 200 µL Überstand werden in ein Eppendorf-Zentrifugenröhrchen überführt und mit 10 µL einer mit destilliertem Wasser verdünnten 1-Propanollösung (1:50) als internem Standard versetzt. Dann werden 167 µL Methanol und 34 mL Pyridin hinzugefügt. Die Derivatisierung wird durch die Zugabe von 20 µL MCF gestartet. Das Gemisch wird für 30 s stark gemischt (Vortex-Mischer). Danach werden erneut 20 µL MCF hinzugefügt und wieder für 30 s gemischt.
Jetzt werden 400 µL Chloroform hinzugefügt, um die Metabolite und deren Derivate aus dem Reaktionsgemisch zu extrahieren. Die Emulsion wird für 10 s gemischt. Zur besseren Phasentrennung kommen nun 400 µL 50 mM $NaHCO_3$-Lösung dazu, gefolgt von 10 s Mischung.
Die resultierende Chloroformphase (untere Phase) wird vorsichtig mit einer Pasteurpipette in ein Mikrozentrifugenröhrchen (1,5 mL) überführt. Mit einem Molekularsiebkügelchen, das im Röhrchen vorgelegt wird, entfernt man mögliche Reste von Wasser.
Nach 1 min Wartezeit wird die Probe in GC-Flaschen überführt. Die Proben werden bis zur Messung bei –20 °C aufbewahrt.

Materialien und Geräte:
Für die Probenaufarbeitung
1-Propanol ≥ 99,7 % (Sigma-Aldrich) #279544
Methanol ≥ 99,9 % (Carl Roth) #AE01.1
Pyridin ≥ 99 % (Carl Roth GmbH) #CP07.1
Methyl-Chloroformat (MCF, Aldrich) #M35304
Chloroform (Aldrich) #528730
Natriumhydrogencarbonat ≥ 99,5 % ($NaHCO_3$, Carl Roth GmbH) #6885.1
Molekularsieb 5 Å (Carl Roth) #8475.1
Braune GC-Gewindefläschchen 1,5 mL (Fischer) #1072-8684
Mikroeinsätze 50 µL für 1,5 mL Gewindefläschchen (Fischer), #1024-4612
Federn für Mikroeinsätze (Fischer) #320 55 76
8 mm silikonbeschichtete Gummisepten (Fischer) #3146116
Schraubdeckel für Gewindefläschchen, (Carl Roth) #161.1
Pasteur-Pipetten (Carl Roth GmbH) #4518

Für die Analyse
GC/MS-System (Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland (siehe Abbildung 4)), bestehend aus:

- Gaschromatograph GC 7890A
- Massenspektrometer MSD 5975G

Abbildung 4: GC/MS-System
(Agilent Technologies, Waldbronn, Germany)

Trennsäule: FactorFour VF-624ms (Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland) #CP9104

- Beschichtung: 6 % Cyanopropyl/ Phenyl, 94 % Dimethylpolysiloxan
- Länge: 30 m, ID: 0,32 mm, Film: 1,8 µm, Temp.-Grenzen: –40 °C–300 °C

Trägergas: Helium

Durchführung:

Die Temperatur der Injektorkammer beträgt 150 °C, die der Detektorkammer 280 °C. Zu Beginn der Analyse hat die Säule eine Temperatur von 40 °C. Nach Injektion der Probe wird die Temperatur um 4 °C pro Minute bis auf 150 °C erhöht und für 15 min gehalten. Es folgt eine weitere Erhöhung auf die Endtemperatur von 180 °C in Schritten von 5 °C/min. Diese wird für weitere 5 min gehalten. Der Probeneintrag entspricht einer Menge von 0,05 µL (1 µL Probe eingespritzt mit Split 1:20).

Auswertung der Ergebnisse:

Die Identifikation der Substanzen erfolgt mithilfe einer Stoffdatenbank (z. B „NIST Bibliothek“), die Quantifizierung mit Hilfe einer zuvor erstellten Kalibriergeraden. Über die Peakflächen des erhaltenen Chromatogramms (siehe Abbildung 5) lässt sich die Menge der enthaltenen Substanzen bestimmen.

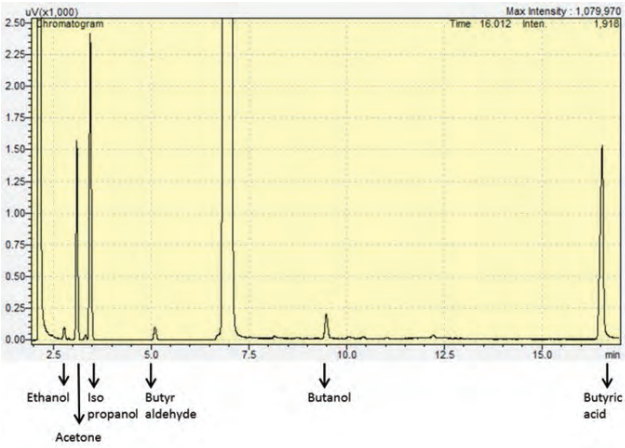


Abbildung 5: Beispielchromatogramm, Analyse von Aldehyden, Alkoholen, Ketonen und volatilen Fettsäuren

4.4 Untersuchung von Feststoffproben (Substraten) und Gärresten mit HPLC auf aliphatische und aromatische Säuren, Alkohole und Aldehyde

Martin Apelt, DBFZ

Mit Hilfe der hier beschriebenen Methode ist es möglich, ein breites Spektrum an Analyten in einer Probe zu untersuchen, welche in Tabelle 7 gelistet sind:

Tabelle 7: Komponentenliste

Aliphatische Säuren	Aromatische Säuren	Alkohole	Aldehyde
Milchsäure Essigsäure Propionsäure *Iso*-Buttersäure *n*-Buttersäure *Iso*-Valeriansäure *n*-Valeriansäure	Phenylessigsäure Benzoesäure	Ethanol 1-Propanol 1,2-Propandiol	Furfural 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF)

Status:	Es handelt sich um eine noch nicht validierte Hausmethode des DBFZ.
Assoziierte Standards:	(Hecht, 2010); HPLC Application ID No.: SI-01153 Agilent; (VDLUFA, 1988)
Anwendungsbereich der Methode:	Da keine Interferenzen der vielfältigen Matrizes Einfluss auf die Analysenergebnisse nehmen, kann ein breites Spektrum unterschiedlichster Matrizes untersucht werden. Im DBFZ erfolgt die Bestimmung der oben genannten Komponenten, als Inprozesskontrolle verschiedener Fermentationsprozedere im Bereich der Biogasforschung und Überwachung von bereits im Betrieb befindlichen Biogasanlagen. Weiterhin ist die Untersuchung von verschiedensten Substraten, welche im Fermentationsprozess zum Einsatz kommen, möglich.
Substrate / Materialien:	Untersuchung von Gärresten aus dem Bereich der Biogasforschung. Verschiedene Feststoffproben (Substrate), welche in den einzelnen Prozessen Anwendung finden.
Grenzen der Methode:	Die Grenzen der Methode werden durch die verschiedenen Kalibierbereiche (siehe Tabelle 8) vorgegeben. Aufgrund des großen Kalibrier- / Messbereiches ist es möglich, fast alle Proben ohne Verdünnung zu analysieren.

	Da die Messmethode, außer für Phenylessigsäure und Benzoesäure, nicht über den gesamten Kalibrationsbereich linear ist, werden für alle anderen Analyten zwei Kalibrierfunktionen erstellt, welche sich in ihren Konzentrationsbereichen überschneiden. Dadurch wird eine exakte Bestimmung für den oben genannten Kalibrierbereich erzielt. Für die Bestimmung von Phenylessigsäure, ist eine weitere Analyse mittels Head-Space-GC erforderlich, da die Phenylessigsäure zusammen mit der Hexansäure coeluiert. Wenn die ermittelte Konzentration an der Head-Space-GC von Hexansäure unterhalb der Nachweisgrenze (NG) der HPLC liegt, kann der entsprechende Peak als Phenylessigsäure quantifiziert werden. Wird allerdings bei der Bestimmung an der Head-Space-GC eine Konzentration an Hexansäure oberhalb der NG der HPLC ermittelt, hat dies eine Verdünnung der Probe zur Folge. Hierbei muss die Verdünnung so gewählt werden, dass die dann erhaltene Konzentration an Hexansäure unterhalb der NG der HPLC liegen wird.
Vorteile:	Die Methode ist durch eine einfache Probenvorbereitung und analytische Messung, welche gut für Inprozesskontrollen mit einem hohen Probendurchsatz anwendbar ist, gekennzeichnet. Besonders vorteilhaft an dieser Methode ist die Erfassung von Milchsäure, aromatischen Säuren, niederen Alkoholen und Aldehyden. Ein geringer Einsatz von zusätzlichen Chemikalien für die Probenvorbereitung wirkt sich positiv für die Kosteneffizienz dieser Methode aus.
Forschungsbedarf:	Um Prozessstörungen in Biogasanlagen und Fermenationsversuchen schneller zu erkennen, wird es künftig notwendig sein, noch weitere Analyten in den Gärresten zu identifizieren und zu quantifizieren. Durch die Bestimmung der beschriebenen Analyten werden zwar wichtige Indikatoren für den Verlauf einer Fermentation ermittelt, jedoch ist eine Erweiterung des Spektrums an Analyten hilfreich um die Ausbeute an Biogas zu erhöhen und Probleme frühzeitig zu erkennen. Eine weitere Optimierung der Methode, sollte es ermöglichen, diverse Saccharide und deren Abbauprodukte zu untersuchen und Hexan- und Phenylessigsäure zu trennen.

Reagenzien:
5 mM Schwefelsäure
Dest. Wasser

Geräte und Hilfsmittel:
1,5-mL-HPLC-Vial mit Schraubkappe und 0,5 mL Mikrolitereinsatz
1,5-mL Kunststoff Zentrifugentubes
1,5-mL Kunststoff Zentrifugentubes mit 0,2 µm Filtereinsatz
HPLC mit Brechungsindex- (RID-) und Dioden-Array- (DAD-) Detektor
Rüttler
Ultraschallbad

Probenvorbereitung:
Von allen Proben wird mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt. Bei Substraten müssen dafür mindestens zwei komplette Eluate angefertigt werden.

a) Für Feststoffproben (Substrate):
5 g Substrat einwiegen und mit 50 mL dest. Wasser für 24 h auf einem Rüttler eluieren. Eluat durch ein Sieb in ein kleines Plastikröhrchen mit Schraubdeckel abfüllen.

b) Für Gärrestproben (bspw. Reaktorproben):
Vor der Bestimmung kann es notwendig sein die Probe für 10 min bei 10 °C und 10.000 rpm zu zentrifugieren. Bei Bedarf wird die Probe nach dem Zentrifugieren durch ein Sieb (Maschenweite ca. 1 mm) gegeben um grobe Matrixbestandteile zu entfernen.

Es werden 500 µL des Überstandes bzw. des Filtrates aus a) oder b) als Doppelbestimmung in je ein Eppendorf-Tube mit 0,20 µm Vorsatzfilter pipettiert und für 10 min bei 10 °C und 15.000 rpm zentrifugiert. Das Filtrat aus dem Eppendorf-Tube mit Filtereinsatz wird in ein 1,5 mL HPLC-Vial pipettiert und verschlossen. Ist dies nicht möglich, sind entsprechende Mikrolitereinsätze für HPLC-Vials zu verwenden.

Kalibrierung
Für jede Stoffgruppe wird eine eigene Kalibrierlösung hergestellt. So ist es möglich bei den aliphatischen Säuren Hexansäure für die Ermittlung der Phenylessigsäure mit aufzunehmen. Für die Kalibrierung der Milchsäure wird Natriumlactat eingewogen und entsprechend auf Milchsäure umgerechnet. Im Folgenden sind die Kalibrierbereiche der einzelnen Analyten aufgeführt:

Tabelle 8: Die verwendete Kalibrierung

Beschriftung in Abb.	Analyt	Detektor	Kalibrierbereich [mg/L]	Retentionszeit [min]	NG[1] [mg/mL]	BG[2] [mg/mL]
1	Milchsäure	RID	2,35–7064,44	15,9	0,47	1,55
2	Essigsäure	RID	5,22–15669,00	18,4	1,46	4,72
3	1,2-Propan-diol	RID	5,18–1554,00	20,7	1,80	6,19
4	Propionsäure	RID	1,98–5940,00	21,8	0,64	2,04
5	*Iso*-Butter-säure	RID	0,95–2844,00	25,1	0,41	1,28
6	Ethanol	RID	1,97–5920,50	25,9	1,11	3,37
7	*n*-Buttersäure	RID	1,92–5760,00	26,9	0,39	1,28
8	*Iso*-Valerian-säure	RID	1,86–2790,00	31,6	1,12	2,84
9	1-Propanol	RID	4,02–1205,25	32,7	2,65	9,15
	5-HMF	DAD 280 nm	2,20–220,00	35,7	1,48	5,19
10	5-HMF	RID	11,00–2200,00	36,0	9,76	34,41
11	n-Valerian-säure	RID	1,88–2820,00	37,5	0,73	2,02
	Furfural	DAD 280 nm	2,75–275,00	52,0	2,71	10,90
12	Furfural	RID	13,75–2750,00	52,2	10,81	37,72
13	Phenylessig-säure	RID	14,24–1424,00	55,8	0,11	0,36
14	Hexansäure	RID	nur für Zuordnung	56,3	2,78	9,65
15	Benzoesäure	RID	25,04–2504,00	89,9	4,08	14,24

[1] Nachweisgrenze

[2] Bestimmungsgrenze

Auswertung:

Eine quantitative Auswertung der einzelnen Analyten erfolgt über externe Standard Kalibrierung.

Bei allen Säuren und Alkohole erfolgt die Auswertung anhand der Chromatogramme vom RID.

Die Aldehyde müssen je nach Konzentration am RID oder DAD bei 280 nm ausgewertet werden. Am RID sind sehr hohe Konzentrationen der Aldehyde messbar, jedoch weist der Detektor eine schlechte Nachweisempfindlichkeit auf. Aufgrund dessen, sollte die Auswertung im unteren Konzentrationsniveau am DAD erfolgen. Beim DAD ist darauf zu achten, dass dieser wiederum bei hohen Konzentrationen eine Überladung aufweist. Die jeweiligen Grenzen können Tabelle 8 entnommen werden.

Geräteparameter:

Tabelle 9: Einstellungen der HPLC (Shimadzu)

Eluent	Isokratisch mit 5 mM Schwefelsäure	**Säulenbezeichnung**	Hiplex H
Detektor	RID DAD (Für 5-HMF und Furfural bei 280 nm)	**Säulendimension**	300 × 7,7 mm 8 µm
Fluss	0,6 mL/min	**Vorsäule**	50 × 7,7 mm
Ofentemperatur	60 °C	**Laufzeit**	95 min
Autosampler	4 °C	**Injektionsvolumen**	20 µL

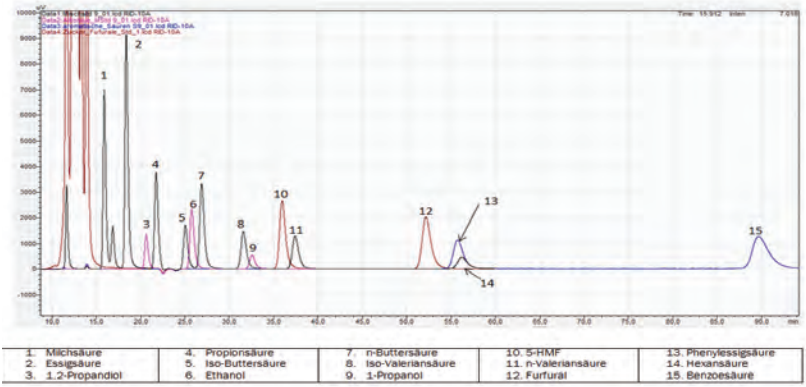


Abbildung 6: Beispielchromatogramm aller verwendeten Mischstandardlösungen am RID

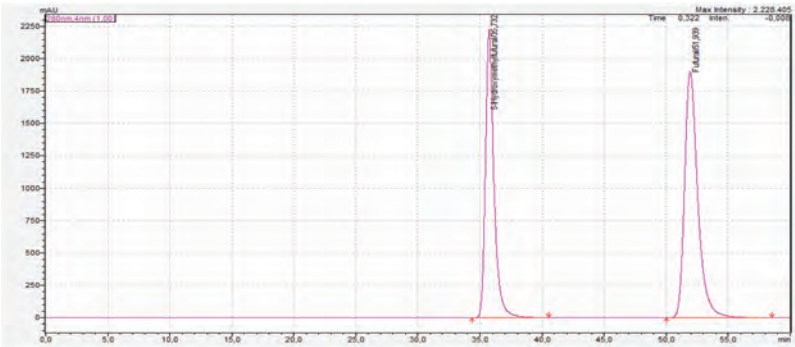


Abbildung 7: Beispielchromatogramm von 5-HMF und Furfural bei 280 nm

4.5 Bestimmung von Zuckern und Glucose-Abbau Produkten

Jana Mühlenberg, DBFZ

Ein Parameter, der neben anderen, die Vergärbarkeit von Substraten kennzeichnet, ist der Zuckergehalt. Die oft eingesetzte Methode zur Bestimmung reduzierender Zucker mit Dinitrosalicylsäure (DNS) liefert bei einigen Proben deutlich höhere Gesamtzuckerwerte als die Summe der einzelnen Zucker, welche mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt wurden. Dies liegt an der unspezifischen Reaktion von DNS mit allen Molekülen, die reduzierende funktionelle Gruppen haben (z. B. verschiedene Aldehyde). Die hier beschriebene Methode ermöglicht die Bestimmung von Monosacchariden (D-(+)-Glucose, D-(+)-Xylose, L-(–)-Galactose, L-(+)-Arabinose, Mannose, D-(–)-Fructose), einem Disaccharid (Sucrose), Zuckeralkoholen (Glycerol, Xylitol, D-(–)-Sorbitol) und die von möglichen Abbauprodukten, welche im DNS-Test positive Ergebnisse liefern, aber keine Zucker sind.

Status:	Die Methode ist noch nicht endgültig validiert und wird im Hinblick auf Einflüsse durch wechselnde Matrizes angepasst.
Assoziierte Standards:	Probenvorbereitung aus VDLUFA Methodenbuch Band III; HPLC-Anwendung von Agilent; weitere Literatur für HPLC-Parameter: (Jourdier et al., 2012; Korakli et al., 2000)
Anwendungsbereich der Methode:	Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Monosacchariden, Disacchariden und Zuckeralkoholen in verschiedenen Substraten. Ebenso können Biogasreaktorinhalte auf Abbauprodukte untersucht werden.
Substrate / Materialien:	Untersuchung von Substraten aus dem Bereich der Biogasforschung, aber auch Proben aus anderen Biomasseverwertungsprozessen (z. B. Hydrothermale Verflüssigung von Biomassen).
Grenzen der Methode:	In Abhängigkeit der Probenmatrix kann es zu Überlagerungen mit anderen Substanzen kommen. Die Methode ist nicht sehr flexibel, da die verwendete HPLC-Säule nur mit Wasser als Eluent betrieben werden kann und die Säulentemperatur auf 80 °C begrenzt ist. Mannose und Fructose sind nicht basislinieng etrennt, können aber ausgewertet werden.
Vorteile:	Zucker und Abbauprodukte können in einer Analyse bestimmt werden. Die Probenvorbereitung beschränkt sich auf Verdünnen und Filtrieren und ist damit schnell und einfach. Wasser als Eluent ist nicht nur umweltfreundlich, sondern auch im Vergleich zu anderen Eluenten preiswert.

Forschungsbedarf:	Eventuell ist es möglich noch weitere für den Biogasprozess relevante Abbauprodukte in die Methode mit einzubinden, um mehr Informationen aus einer Analyse zu erhalten. Die Analysendauer ist mit 90 min relativ lang. Neue Entwicklungen von Säulenmaterialien in der Chromatographie könnten in Zukunft eine Verkürzung der Analysenzeit ermöglichen. Eine Probenvorbereitung, die auf die Verringerung von Matrixeffekten abzielt, könnte ebenfalls zur Aufwertung der Methode beitragen. Des Weiteren ist die Einführung eines internen Standards anzustreben.

Reagenzien:
Millipore Wasser

Geräte und Hilfsmittel:
1,5 mL-HPLC-Vials mit Schraubkappe und 0,5 mL Mikrolitereinsatz
1,5 mL-Kunststoff-Zentrifugentubes mit 0,2 µm Filtereinsatz
1,5 mL-Kunststoff-Zentrifugentubes

Geräteparameter:
Für die Analysen wurde eine HPLC der Firma Agilent verwendet. Die 1200 Series ist ausgestattet mit einem Degasser (G1379B), einer binären Pumpe (G1312A), einem Autosampler (G1329A), einem Autosampler Thermostaten (G1330B), einem Säulenofen (G1316A), einem Diodenarray-Detektor (DAD) (G1315D) und einem Refraktionsindex-Detektor (RID) (G1362A). Die einzelnen Parameter sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Zusammenstellung der Parameter für die HPLC

Eluent	Reinstwasser, isokratisch	**Laufzeit**	90 min
Detektor	RID DAD (für 5-HMF und Furfural bei 280 nm)	**Ofentemperatur**	80 °C
Fluss	0,35 mL/min	**Autosampler**	15 °C
Säulen	MetaCarb 87P 300 x 7,8 mm MetaCarb 87P (Vorsäule) 50 x 4,6 mm	**Injektionsvolumen**	10 µL

Probenvorbereitung:
Von allen Proben wird mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt. Bei Substraten müssen dafür mindestens zwei komplette Eluate angefertigt werden.

a) Für Feststoffproben (Substrate):
   5 g Substrat einwiegen und mit 50 mL dest. Wasser für 24 h auf einem Rüttler eluieren. Eluat durch ein Sieb in ein kleines Plastikröhrchen mit Schraubdeckel abfüllen.
b) Für Gärrestproben (bspw. Reaktorproben):

Vor der Bestimmung wird die Probe für 10 min bei 10 °C und 10.000 rpm zu zentrifugiert. Bei Bedarf wird die Probe nach dem Zentrifugieren durch ein Sieb (Maschenweite ca. 1 mm) gegeben um grobe Matrixbestandteile zu entfernen. Es werden 500 µL des Überstandes bzw. des Filtrates aus a) oder b) als Doppelbestimmung in je ein Eppendorf-Tube mit 0,20 µm Vorsatzfilter pipettiert und für 10 min bei 10 °C und 15.000 rpm zentrifugiert. Das Filtrat aus dem Eppendorf-Tube mit Filtereinsatz wird in ein 1,5 mL-HPLC-Vial pipettiert und verschlossen. Liegt wenig Filtrat vor, sind entsprechende Mikrolitereinsätze für HPLC-Vials zu verwenden.

Kalibrierung:
Für die Monosaccharide (außer Mannose) und Zuckeralkohole wurde eine gemeinsame Kalibrierlösung erstellt. Mannose wurde wegen der Überschneidung mit Fructose einzeln kalibriert. Ebenso wurden getrennte Standards für die Abbauprodukte Acetaldehyd und Hydroxyaceton sowie 5-HMF und Furfural hergestellt. Die Retentionszeiten, Kalibrierbereiche, verwendeten Detektoren sowie Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NG und BG) sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

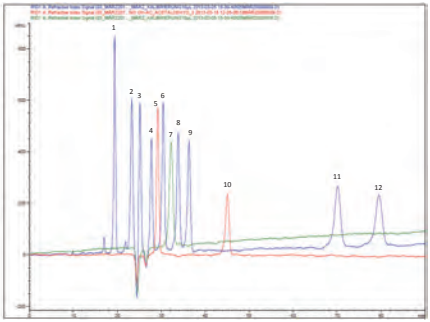
Tabelle 11: Zusammenstellung der Substanzen mit Retentionszeit, Kalibrierbereich, NG, BG und Detektor

Analyt	Detektor[a)]	Kalibrierbereich [mg/L]	Retentionszeit [min]	NG [mg/L]	BG [mg/L]
Sucrose	RID	2,48–990,00	19,38	3,77	13,32
D-(+)-Glucose	RID	1,00–1000,00	23,27	6,47	12,58
D-(+)-Xylose	RID	5,04–1008,00	25,13	12,25	42,93
L-(–)-Galactose	RID	4,03–806,00	27,74	8,53	30,94
L-(+)-Arabinose	RID	2,45–980,00	30,42	15,32	53,25
L-(–)-Mannose	RID	1,10–1096,50	32,22	4,00	15,55
D-(–)-Fructose	RID	2,57–1336,00	33,83	6,04	21,30
Glycerol	RID	2,59–1035,00	36,29	6,51	22,94
Xylitol	RID	4,97–993,00	70,11	9,15	32,14
D-(–)-Sorbitol	RID	2,45–978,00	79,54	6,39	22,89
Acetaldehyd	RID	1,85–370,00	29,20	3,20	12,66
Hydroxyaceton	RID	2,30–460,00	45,04	4,98	21,95
5-HMF	DAD 280 nm	3,50–87,50	62,65	6,15	22,12
		87,50–1750,00	63,04		
Furfural	DAD 280 nm	4,16–104,05	81,75	8,52	30,49
		104,05–2081,00	82,23		

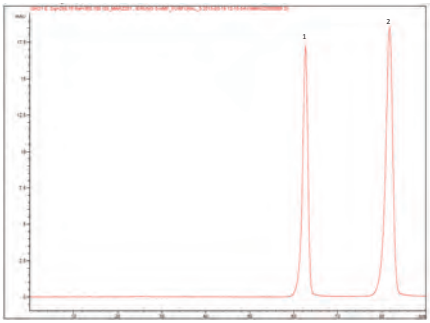
Auswertung:
[a)] RID – Refraktionsindex-Detektor; DAD – Dioden-Array-Detektor

Für die quantitative Auswertung wird die externe Kalibrierung verwendet. Dabei werden Zucker und Zuckeralkohole über den Refraktionsindex-Detektor (RID) ausgewertet. Die Bestimmung von Furfural und 5-HMF erfolgt im unteren Kalibrationsbereich über den Diodenarray-Detektor (DAD) bei 280 nm. Daraus wurden auch die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Furfural und 5-HMF ermittelt. Werte über 100 mg/L können besser über den RID ausgewertet werden. Liegt in der gleichen Probe sowohl D-(–)-Sorbitol als auch Furfural vor, gibt es im RID ab einer Menge von etwa 60 mg/L Furfural eine leicht versetzte Überlagerung mit dem RID-Signal von D-(–)-Sorbitol. Es ist dann möglich über eine Rückrechnung nach der Auswertung des Furfurals diesen Flächenanteil abzuziehen und die Menge von D-(–)-Sorbitol zu berechnen. Ist der Anteil des D-(–)-Sorbitols deutlich höher als der des Furfurals, ist auch eine Verdünnung der Probe möglich, um ein „furfuralfreies“ RID-Signal für D-(–)-Sorbitol zu erhalten.

Beispielchromatogramm:
Unter Verwendung der oben genannten Parameter, ergeben sich Chromatogramme, wie sie in Abbildung 8 dargestellt sind.



(a)



(b)

Abbildung 8: Zuordnung der Substanzen; (a) RID: 1) Sucrose; 2) D-(+)-Glucose; 3) D-(+)-Xylose; 4) L-(–)- Galactose; 5) Acetaldehyd; 6) Arabinose; 7) Mannose; 8) D-(+)-Fructose; 9) Glycerol; 10) Hydroxyaceton; 11) Xylitol; 12) D-(–)-Sorbitol; (b) DAD (280 nm): 1) 5-Hydroxymethylfurfural; 2) Furfural

4.6 Bestimmung von Zuckern basierend auf einer GC-MS Analytik

Erich Kielhorn, Peter Neubauer, Stefan Junne; TU Berlin

Status:	Die dargestellte Methode basiert auf einer Veröffentlichung zur Zuckeranalyse aus dem Jahr 1986. In dieser Publikation wurden Mischungen reiner Monosaccharidstandards analysiert. Die Methode wurde Ende 2011 für die Analyse von Zuckern in Flüssigproben aus Biogasanlagen angepasst. Die Grundlage der dargestellten Analyse ist publiziert (Li & Andrews, 1986).
Assoziierte Standards:	Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl
Substrate:	Als Substrat werden Flüssigproben ohne Feststoffe verwendet, d. h. üblicherweise das Zentrifugat oder Filtrat der Proben, da mit der Methode die extrazellulären, also in der Flüssigkeit gelösten Zucker bestimmt werden.
Grenzen der Methode:	Es lassen sich Zuckerkonzentrationen ab 1 mg/L detektieren. Ein Nachteil besteht darin, dass die Proben vor Ort direkt inaktiviert werden müssen, um jegliche weitere Stoffwechselaktivität zu unterbinden. Dies geschieht zurzeit durch die Zugabe von KOH (Zugabe von 2 Vol.-% einer 30 %-igen KOH-Lösung). Zum anderen ist eine sofortige Kühlung der Proben wünschenswert, aber vor Ort nur mit gewissem Aufwand zu realisieren. Die Trocknung der Proben nimmt mehrere Stunden in Anspruch, so dass sich die Probenanalyse für gewöhnlich über zwei Tage hinzieht.
Vorteile:	Ansonsten ist der Arbeitsaufwand für Vorbereitung und Analyse vergleichsweise gering. Hauptvorteil besteht in der hohen Sensitivität und Trennleistung der Methode, so dass auch geringe Mengen von Zuckern nachgewiesen und quantifiziert werden können.
Forschungsbedarf:	Obwohl das Zentrifugat analysiert wird, bleiben nach der Trocknung der Proben Rückstände zurück, die sich mit dem Lösemittel nicht in Lösung überführen lassen. Insofern bleibt zu klären, ob die enthaltenen Zucker komplett oder nur zu einem Teil ins Lösungsmittel übergehen. Außerdem wurden nicht alle aufgetrennten Substanzen eindeutig identifiziert. Hier ist weiterer Forschungsbedarf gegeben um festzustellen, ob es sich hierbei vielleicht um Metabolite handelt, die Auskunft über den Zustand des Prozesses liefern können.

Proben- / Datenvorbereitung
Da es sich bei Zuckern um schwerflüchtige Verbindungen handelt, erfolgt eine zweistufige Derivatisierung der Zucker. Im ersten Schritt werden die Aldehydgruppen der Zucker durch Hydroxylamin in Oxime umgesetzt. Im zweiten Schritt erfolgte die Silylierung mit Hexamethyl-disilazan. Als interner Standard wird Phenyl-β-D-Glucopyranosid verwendet.

Die Proben werden zunächst für 10 min bei 4 °C und 9.500 × g zentrifugiert. Vom Überstand wird je 1 mL unverdünnte Probe in ein GC-Glasfläschchen gegeben und für ≥ 8 h im Rotationsverdampfer unter Vakuum und bei Raumtemperatur getrocknet. Das schonende Eindampfen der Probe dient der Entfernung des für die Analyse störenden Wassers. Nach dem vollständigen Verdampfen des Wassers wird die verbleibende Trockensubstanz in 0,5 mL Pyridinlösung (vorher angesetzt – 25 mg/mL Hydroxylamin-Hydrochlorid zur Oximbildung und 1 mg/mL Phenyl-β-D-Glucopyranosid als interner Standard gelöst in Pyridin) resuspendiert und verschlossen im Wasserbad bei 75 °C für 30 min inkubiert. Nach dem Abkühlen erfolgt die Zugabe von 0,5 mL Hexamethyldisilazan und 15 µL Trifluoressigsäure. Der sich bildende Niederschlag wird durch Zentrifugation bei 9.500 × g (Raumtemperatur) für 10 min abgetrennt und der Überstand in GC-Fläschchen überführt. Die Proben werden bis zur Messung bei –20 °C aufbewahrt.

Materialien und Geräte:
Für die Probenaufarbeitung
Pyridin-Stammlösung, bestehend aus:
- Pyridin ≥ 99 % (Carl Roth GmbH) #CP07.1
- Hydroxylamin-Hydrochlorid ≥ 98 % (Sigma-Aldrich) #255580
- Phenyl-β-D-Glucopyranosid (Fluka) #78554

Hexamethyldisilazan ≥ 98 % (Carl Roth GmbH) #3840.1
Tetrafluoressigsäure ≥ 99 % (Carl Roth GmbH) #P088.1
Mikrozentrifugenröhrchen 2 mL (Carl Roth GmbH) #CK06.1
Durchsichtige GC-Probenglasfläschchen 2 mL (Carl Roth GmbH) #159.1
Glaseinsätze 100 µL for 2 mL Glasfläschchen (CarlRoth GmbH), #C516.1
8 mm silikonbeschichtete Gummisepten (Carl Roth GmbH) #164.1
Schraubdeckel für Glasfläschchen, (Carl Roth GmbH) #161.1
Zentrifuge CT15RE® (himac Laborzentrifuge)
Vakuumzentrifuge / “Speedvac” (Bachofer)
Vortex Mixer (neoLab®)
Wasserbad (GFL)

Für die Analyse
GC/MS-System (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany), bestehend aus:
- Autosampler AS G26 14A
- Injektor 76 83B
- Gaschromatograph GC 7890A
- Massenspektrometer Detektor MSD 5975G
- Software G 1701 EA

Trennsäule: Agilent J&W DB-5MS (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) #122-5523

- Beschichtung: Phenyl-Arylen-Polymer vergleichbar mit (5 %-Phenyl)-methyl-polysiloxan
- Länge: 30 m, ID: 0,25 mm,
  Film: 0,25 µm,
  Temp.-Grenzen: –60 bis 325/350 °C

Trägergas: Helium
Isopropanol

Durchführung:
Zur Analyse der Zucker wird ein Gaschromatograph GC 7890A der Fa. Agilent mit angeschlossenem Massenspektrometer verwendet. Die Trennung der Zucker erfolgt an einer Quarzglas-Säule (beschichtet mit 5 % Phenyl 95 % Dimethylarylensiloxan), welche vom Trägergas Helium durchströmt wird. Der Probeneintrag entspricht einer Menge von 0,2 µL (2 µL Probe eingespritzt mit Split 1/10). Die Temperatur der Injektorkammer beträgt 155 °C, die der Detektorkammer 300 °C. Zu Beginn der Analyse hat die Säule eine Temperatur von 155 °C. Diese wird nach Einspritzung um 4,5 °C pro Minute bis zu einer Endtemperatur von 280 °C erhöht und für weitere 10 min konstant gehalten.

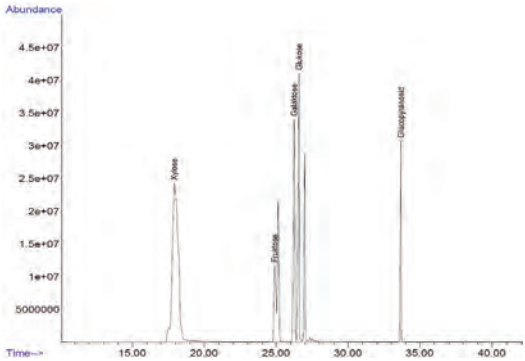


Abbildung 9: Beispielchromatogramm, Analyse von Zuckerstandards

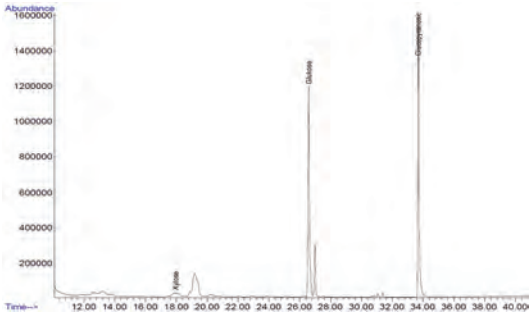


Abbildung 10: Beispielchromatogramm, Flüssigprobe aus dem Hydrolysebecken einer Biogasanlage

Auswertung:
Die Auswertung erfolgt mit dem Softwareprogramm "GCMSD Data Analysis". Es ist sowohl die Identifizierung eines unbekannten Stoffes sowie dessen Quantifizierung möglich. Anhand der im Massenspektrometer festgestellten Massenanteile einer Substanz lässt sich über eine vorinstallierte Stoffbibliothek („NIST 08") das unbekannte Molekül identifizieren. Nach der Identifikation erfolgt die Quantifizierung, indem man zuvor Standard mit definierter Konzentration analysiert und eine Kalibriergerade erstellt hat. Über die Peakflächen des erhaltenen Chromatogramms lässt sich dann die Menge der enthaltenen Substanzen bestimmen.

4.7 Bestimmung von Gesamtstickstoff und Rohprotein

Michael Dittrich-Zechendorf, DBFZ

Status:	Die Methode ist eine Hausmethode, die in Anlehnung an die Methodenvorschrift der VDLUFA, Methodenbuch III, Futtermitteluntersuchung, Bestimmung von Rohprotein, Amtliche Methode, Hamburg 1988, erfolgt (VDLUFA, 1988).
Assoziierte Standards:	Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl
Anwendungsbereich der Methode:	Bestimmung des Rohproteingehaltes von Futtermitteln nach ermittelten Stickstoffgehalten (nach Kjeldahl)
Nachteile:	Langwierig. Kann unter Umständen durch z. B. Melamin (oder andere Stickstoffquellen) verfälscht werden (unspezifische Methode) der fixe Faktor muss je nach Probe ggf. angepasst werden.
Vorteile:	Nitro-, Nitroso-, Azoverbindungen werden nicht erfasst.
Forschungsbedarf:	Für diese Methode gibt es keinen Forschungsbedarf.

Durch einen sauren thermischen Aufschluss werden unter Katalysatorbeteiligung Protein und weitere stickstoffhaltige Verbindungen zu Ammonium gespalten. Mittels alkalischer Wasserdampfdestillation wird Ammoniak freigesetzt und in Borsäure aufgefangen. Abschließend findet eine quantitative Bestimmung des Ammoniaks mittels Schwefelsäure-Titration statt. Der ermittelte Ammoniakanteil lässt Rückschlüsse auf den im Protein gebundenen Stickstoff zu. Hierzu wird der Faktor 6,25 zur Umrechnung des Stickstoffgehaltes auf den Rohproteingehalt angewendet. Die Methode erfolgt nach der Bestimmung von Kjeldahl.

Geräte und Chemikalien:
Apparaturen: Turbosog, Turbotherm, Kjeldatherm, Vapodest 50sc
Aufschlussgefäße und Zubehör

1,5 L-Becherglas
250 mL-Weithalserlenmeyerkolben
Trockenschrank
Präzisionswaage
Tiegel
Exsikkator

Borsäure	2 %
Schwefelsäure (stickstofffrei)	0,025 mol/L (Normalität: 0,05 mol/L)
Natronlauge (stickstofffrei)	32 %
Katalysatortabletten ($CuSO_4 \times 5\ H_2O$, Na_2SO_4, Se)	
Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$	p. a.
Aqua dest.	

Analysenvorbereitung:
Die Analyse erfolgt aus der Probenfrischmasse. Es können flüssige und feste Proben analysiert werden. Es wird je Probe mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Analysendurchführung:

Thermischer Aufschluss:
Für die Analyse werden etwa 0,3 g_{TS} (m_1) mit einer Genauigkeit von 0,1 mg eingewogen.
Als Blindwert verwendet man Aqua dest. und als Standardsubstanz Ammoniumsulfat [$(NH_4)_2SO_4$]. In jedes Aufschlussgefäß werden zwei Katalysatortabletten gegeben, mit 20 mL 98 %-iger Schwefelsäure überschichtet und das Glas in einen Heizblock eingesetzt. Hierauf wird die Absaugvorrichtung aufgesetzt. Die Proben werden 55 min bei 230 °C und anschließend 1:15 h bei 390 °C aufgeschlossen, wobei die Lösung eine klare grüne Färbung angenommen haben sollte. Nach Beendigung des Aufschlusses lässt man ca. 20 min abkühlen. Anschließend werden etwa 90 mL kochendes Wasser (Aqua dest.) an der Glaswandung herablaufend unterschichtet.
Um das Auskristallisieren der Sulfate zu verhindern kann die Proben erneut in den noch warmen Heizblock gestellt werden.

Alkalische Wasserdampfdestillation:
Die Aufschlussgefäße werden in die Destillationsapparatur eingesetzt und nach Zugabe von 66 mL Natronlauge bei 100 % Dampfleistung für 5 min. destilliert. Dabei wird das Destillat in 60 mL Borsäure überführt. Anschließend wird die Borsäure mit 0,1 N Schwefelsäure bis pH = 5 titriert.

Berechnung des Gesamtstickstoffgehaltes:

$$TKN = \frac{(V_t - V_0) \cdot c \cdot f \cdot 0{,}014}{m \cdot 100} \quad (8)$$

TKN Gesamtstickstoffgehalt in $\%_{FM}$
V_1 Volumen der beim Titrieren der Probe verbrauchten Schwefelsäure in mL
V_0 Volumen der beim Titrieren des Blindwertes verbrauchten Schwefelsäure in mL
c Normalität der Säure in mol/L
f Faktor der Säure
m Masse der Probe in g

Berechnung des Proteingehaltes:

$$RP = TKN - \left(NH_4^+ - N \cdot \left(\frac{100 - TS}{1000}\right)\right) \cdot 6{,}25 \quad (9)$$

RP Proteingehalt in $\%_{FM}$
TKN Gesamtstickstoffgehalt in $\%_{FM}$
NH_4^+-N Ammoniumstickstoffgehalt in g/L
TS Trockensubstanzgehalt der Probe in %

Zu allen Proben muss die Trockenmasse bestimmt werden, um das Ergebnis auf die Trockensubstanz beziehen zu können. Zusätzlich muss der Ammoniumstickstoffgehalt gemessen werden um den Proteingehalt zu errechnen.

4.8 Bestimmung des Proteingehaltes

Lucie Moeller, Kati Görsch, UFZ

Status:	Diese Methode wurde in Anlehnung an die Methode nach Dumas zur Bestimmung des Rohproteingehalts entwickelt. Durch den Vergleich mit der herkömmlichen Kjehldahl-Methode wurde ihre Anwendung für Gärmaterial überprüft.
Assoziierte Standards:	Bestimmung von Rohprotein nach Dumas.
Substrate / Materialien:	Diese Methode eignet sich vor allem für Proben mit Trockensubstanzgehalten bis ca. 7 %.
Messbereich:	0,1–100 mg/L TN (Total Nitrogen)
Nachteile:	Ein TOC/TN-Analyzer ist notwendig, um die Bestimmung des Stickstoffgehalts durchführen zu können.
Vorteile:	Die Methode zeichnet sich durch ihre schnelle und einfache Durchführung aus.
Forschungsbedarf:	Für diese Methode gibt es keinen Forschungsbedarf.

Für die Beschreibung der Eigenschaften der während der Biogasproduktion gebildeten Schäume ist eine Proteinbestimmung notwendig. Aufgrund der Beschaffenheit der aus Biogasanlagen stammenden Proben ist die Nutzung von spektrophotometrischen Methoden zur Proteinbestimmung (z. B. Bradford, Lowry) schwierig und führt zu Messungenauigkeiten. Aus diesem Grund wurde eine Analyse in Anlehnung an Dumas zur Bestimmung des Gehaltes an N-Protein (Dumas, 1831) entwickelt.
Der Gesamtproteingehalt einer Probe berechnet sich nach folgender Formel:

$$\text{Gesamtprotein} = 6{,}25 \cdot (\{TN\} - \{NH_4N\} - \{NO_3N\} - \{NO_2N\}) \quad (10)$$

{TN} Total nitrogen, Gesamt-Stickstoff aus pürierter Probe [mg/L]
$\{NH_4\text{-}N\}$ Ammonium-Stickstoff aus dem Filtrat [mg/L]
$\{NO_3\text{-}N\}$ Nitrat-Stickstoff aus dem Filtrat [mg/L]
$\{NO_2\text{-}N\}$ Nitrit-Stickstoff aus dem Filtrat [mg/L]

Zur Bestimmung von Gesamt-, Ammonium-, Nitrat- und Nitrit-Stickstoff sind mehrere Teilschritte notwendig. Trotzdem zeichnet sich diese Methode der Analyse des Proteingehalts im Vergleich mit anderen Proteinbestimmungsmethoden für farbintensive Proben (z. B. Kjeldahl) durch ihre Einfachheit und relativ schnelle Durchführbarkeit aus. Ein Vergleich der Ergebnisse der hier beschriebenen Methode mit denen der herkömmlichen, aufwendigeren Methode nach Kjeldahl (DIN EN 25 663) ergab eine Abweichung von 5 %.

Bestimmung des Gesamt-Stickstoffgehaltes aus der pürierten Probe

Probenaufarbeitung:
Die Probe wird mit Hilfe eines handelsüblichen Pürierstabes homogenisiert. Davon werden zweimal 5 mL in Messzylinder abgefüllt (bei sehr flüssigen Proben mit Feststoffgehalten < 5 % ist auch die Benutzung einer 5-mL-Pipette möglich), jeweils mit destilliertem Wasser in 50-mL-Maßkolben überführt und bis zur Eichmarke aufgefüllt. Von diesen 1:10-Verdünnungen werden wiederum je zweimal 5 mL in Maßkolben auf 50 mL aufgefüllt, sodass vier Proben mit jeweils 1:100-Verdünnung vermessen werden können. Diese Verdünnungen werden abschließend durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm filtriert, um die Lösungen von störenden Fasern zu befreien.
Die Proben werden mittels TOC-Analyzer auf TN vermessen.

Messvorgang:
Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes wurde die Apparatur TOC-$V_{CSH/CSN}$ mit einer TN-Einheit (Fa. Shimadzu) genutzt. Das Messprinzip dieses Geräts beruht auf einer Verbrennung der Probe bei 720 °C, wobei der in der Probe vorliegende Stickstoff in Stickstoffmonoxid umgewandelt wird, das durch Chemo-Lumineszenz detektiert wird.
Aufgrund des schwierigen Abmessens von 5 mL aus der pürierten Probe muss man mit einem relativen Fehler von ± 15 % rechnen.

Bestimmung der Ammonium-Stickstoff-Konzentration aus dem Filtrat

Probenaufarbeitung:
Die Probe wird für 20 min bei 5.300 rpm und 20 °C in 50 mL-Zentrifugenröhrchen zentrifugiert (Gerät: Avanti 30 Centrifuge, Fa. Beckman). Der Überstand wird durch ein Sieb (Maschenweite: 0,75 mm) gegeben und in eine Druckfiltrationseinheit (Gerät: SM 16 249, Fa. Sartorius) mit Nylon-Membran-Filter (Porengröße: 0,45 µm, Fa. Whatman oder Pall) überführt. Die genaue Beschreibung der Apparatur ist im Kapitel 4.2 „Bestimmung der organischen Säuren“ gegeben.
Das Filtrat wird entsprechend der erwarteten Ammonium-Stickstoff-Konzentration mit destilliertem Wasser verdünnt (erfahrungsgemäß mind. 1:1.000).

Messvorgang:
Für die Bestimmung des NH_4-N-Gehaltes wird ein photometrischer Test der Fa. Merck (Spectroquant, nach DIN 38406 E5, Messbereich: 0,01–3 mg/L NH_4-N) verwendet. Die photometrische Messung erfolgt in einer Quarzküvette (10 mm Kantenlänge) mit dem Gerät Multilab P5 (Fa. WTW).

Bestimmung der Nitrat- und Nitrit-Stickstoff-Konzentrationen aus dem Filtrat

Für Nitrat wird die Probe nach der Vorschrift des Spectroquant Nitrat-Tests (Fa. Merck, nach DIN 38405 D9, Messbereich: 1,0–25,0 mg/L NO_3-N) behandelt. Die photometrische Messung gegen den ebenso angesetzten Blindwert erfolgt in Einweg-Küvetten (10 mm Kantenlänge) mit dem Gerät Cadas 200 (Fa. Dr. Lange).
Die Abwesenheit von Nitrit in der Probe kann mit Hilfe eines Teststäbchens (Merckoquant Nitrit-Test, Fa. Merck, Messbereich: 0,5–10 mg/L) überprüft werden.

4.9 Bestimmung von Rohfett

Michael Dittrich-Zechendorf, DBFZ

Status:	Die Methode ist eine Hausmethode, die in Anlehnung an die Methodenvorschrift der VDLUFA, Methodenbuch III, Futtermitteluntersuchung, Bestimmung von Rohfett, Kapitel 5.1.1, Amtliche Methode, Verfahren B, Hamburg 1988 erfolgt (VDLUFA, 1988).
Assoziierte Standards:	Bestimmung von Rohfett, Amtliche Methode
Anwendungsbereich der Methode:	Bestimmung von Rohfett in Futtermitteln. Nicht für Ölsaaten geeignet.

Die Probe wird mit Salzsäure erhitzt, um Proteine aufzuschließen und gebundene Lipide freizusetzen. Die Aufschlusslösung wird filtriert und das im Filter verbliebene Fett nach dem Trocknen mit Petrolether extrahiert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der getrocknete Rückstand gewogen. Der Fettgehalt wird aus der Differenz zwischen Ein- und Auswaage berechnet.

Geräte und Chemikalien:

Apparatur Soxtherm Extraktionseinheit Makro und Multistat
Präzisionswaage
Hydrolyseautomat „Hydrotherm“
Faltenfilter mit durchschnittlichem Porendurchmesser von max. 5 µm
Trockenschrank
Exsikkator
Wägepapier, fettfrei
Tiegel
pH-Indikatorpapier
Watte, chemisch rein und entfettet
Extraktionsbecher
Extraktionshülsen
Hülsenhalter

Kompressor	mindestens 4,5 bar
Wasseranschluss	mindestens 0,5 bar
Salzsäure	3 mol/L
Petrolether	(Siedebereich 40–60 °C)

Aqua dest.
Ggf. flüssigen N_2
Ggf. Trockeneis

Analysenvorbereitung:

Die frischen Proben sind vor der Analyse auf ≤ 1 mm zu mahlen; hierfür wird ggf. mittels Flüssigstickstoff und CO_2 versprödet. Es wird eine Doppelbestimmung durchgeführt.
Die Trockenmasse der getrockneten Probe muss bestimmt werden, um das Ergebnis auf die Trockensubstanz beziehen zu können.

Analysendurchführung:

Hydrolyse:

Es wird etwa 2,5 g frische Probe auf 0,1 mg genau auf einem Wägepapier eingewogen und dieses zusammengefaltet. Das Papier zusammen mit Probe wird in einen Hydrolysebecher eingebracht, um ein Festbacken am Becherboden beim Aufheizen zu unterbinden. Nach Zugabe von 100 mL 3 mol/L Salzsäure wird automatisch zur Siedehitze erwärmt und für 1 h bei schwachem Sieden gehalten. Es hat sich als Vorteilhaft erwiesen, den Siedevorgang bis zur vollständigen Zersetzung des Substrates zu betreiben. Ggf. ist mit etwas HCl der entstandene Rand ins Glas zu spülen und der Siedevorgang fortzusetzen. Nach Beendigung der Hydrolyse wird die Aufschlussmischung in das vorbereitete Faltenfilter abgelassen und mit heißem Aqua dest. gespült. Die Faltenfilter werden 16-mal mit je 40 mL Aqua dest. gewaschen. Die Filter sollen ph-neutral sein (Test mittels Unitest-Papier). Dann werden die Filter auf Uhrgläser gelegt und über Nacht im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.
Es werden je nach Probenanzahl die Extraktionsbecher mit je drei Siedesteinen mindestens 1 h im Trockenschrank bei 105 °C oder vorzugsweise über Nacht bei 50 °C getrocknet.

Tabelle 12: Programm der Extraktionseinheit

Programmschritt	Programmparameter	Bemerkung
T-Klasse	135 ≤ 200–300 °C	
Heizplattentemperatur	150 °C	
Absenkintervall	4 min	
Absenkimpuls	3 s	
Kochphase	30 min	
Abdestillieren A	4 Intervalle	Nach A sollte der Lösungsmittelspiegel mind. 10 mm unter der Hülse sein
Extraktionszeit	1 h	
Abdestillieren B	4 Intervalle	Nach B sollte der Lösungsmittelspiegel mind. 10 mm unter der Hülse sein
Abdestillieren C	2 min	

Extraktion:
Die Extraktionsbecher werden nach dem Abkühlen im Exsikkator auf 0,1 mg genau gewogen und die Masse (a) notiert. Die getrockneten Filter werden nach dem Abkühlen im Exsikkator in eine Extraktionshülse überführt und mit fettfreier Watte bedeckt. Die präparierte Hülse wird in den Hülsenhalter gesetzt und in ein Extraktionsglas eingebracht. In das mit einer Rundzange gehaltene Extraktionsglas werden 140 mL frisches Petrolether gegeben und direkt in die betriebsbereite Extraktionseinheit gestellt. Die Extraktion verläuft unter dem in Tabelle 12 beschriebenen Programm.
Nach Beendigung des Programms werden die Extraktionsbecher aus der Extraktionseinheit entnommen und die Extraktionshülsen mit dem Hülsenhalter entfernt und verworfen (bzw. wiederverwendet). Die Extraktionsbecher trocknet man in waagerechter Stellung für 2 h bei 50 °C im Trockenschrank. Nach dem Abkühlen im Exsikkator auf Raumtemperatur wird auf 0,1 mg genau gewogen und die Masse (b) notiert.
Trocknung und Wägung müssen unmittelbar aufeinander folgen.

Berechnung des Fettgehaltes:

$$RF = \frac{b - a}{\left(0{,}01 \cdot TS_{getr} \cdot m\right) \cdot 100} \qquad (11)$$

RF Rohfettgehalt in $\%_{TS}$
a Masse des leeren Extraktionsgefäßes in g
b Masse des Extraktionsgefäßes nach der Extraktion in g
TS_{getr} TS der getrockneten Probe in %
m Masse der getrockneten Probe in g

4.10 Bestimmung der Rohfaser

Michael Dittrich-Zechendorf, DBFZ

Status:	Die Methode ist eine Hausmethode die in Anlehnung an die Methodenvorschrift der VDLUFA, Methodenhandbuch III 2. Ergänzung, Hamburg 1988 erfolgt (VDLUFA, 1988).
Assoziierte Standards:	Bestimmung von Rohfaser, Amtliche Methode.
Anwendungsbereich der Methode:	Diese Methode bestimmt den säure- und alkaliunlöslichen, fettfreien, organischen Anteil in Futtermitteln.
Nachteile:	Unspezifische Methode, keine Aussagen zu den einzelnen Faserfraktionen.
Forschungsbedarf:	Für diese Methode gibt es keinen Forschungsbedarf.

Die getrocknete Probe wird durch Kochen in H_2SO_4 und KOH behandelt. Der ungelöste Rückstand wird nach dem Trocknen ausgewogen und verascht. Die Differenz aus Aschegehalt und ungelöstem Rückstand wird als Rohfaser bezeichnet. Diese Gerüstsubstanzen umfassen im Wesentlichen: Zellulose, Hemizellulose, Pentosane, Lignin, Cutin und Pektin.

Geräte und Chemikalien:

Apparatur Fibretherm FT 12	
Fibrebag + Zubehör	
Trockenschrank	
Muffelofen	
Präzisionswaage	
Tiegel + Exsikkator	
Schwefelsäure	0,13 mol/L
Kalilauge	0,23 mol/L
Petrolether	(Siedebereich 40–60 °C)
Aqua dest.	
Siedesteine	

Analysenvorbereitung:

Die Proben sind im Trockenschrank bei 105 °C etwa 24 h zu trocknen und anschließend auf ≤ 1 mm zu mahlen. Weiterhin ist für jede Probe ein Tiegel bei 500 °C für 2 h leer zu glühen. Es wird eine Doppelbestimmung durchgeführt. Zudem sind, der Probenanzahl entsprechend, Fibrebags bei 105 °C für 1 h im Trockenschrank zu trocknen.

Analysendurchführung:

Nach dem Trocknen wird das Leergewicht der Fibrebags ermittelt. Anschließend ist etwa 1 g getrocknete Probe auf 0,1 mg genau einzuwiegen. In die Fibrebags wird vorsichtig ein Glasspreitzfinger eingefügt und beides zusammen in das Probenkarussell eingesetzt. Mit einer Spritzflasche, gefüllt mit Petrolether (Siedebereich 40–60 °C), werden alle Fibrebags

Tabelle 13: Methode zur Rohfaserbestimmung

1	Dosierung	H_2SO_4	1 L
2	Heizen	45 %	0 h 30 min
3	Absaugen		2 min/30 s
4	Waschzyklus 1/2		
5	Waschzyklus 2/2		
6	Dosierung	KOH	1 L
7	Heizen	40 %	0 h 30 min
8	Kühlen	91 > 85 °C	
9	Absaugen		2 min/30 s
10	Waschzyklus 1/2		
11	Waschzyklus 2/2		
12	Dosierung	H_2O-Wasch	1 L
13	Heizen	50 %	0 h 5 min
14	Kühlen	90 > 60 °C	
15	Methode beendet		

gründlich gespült. Auf diese Weise wird überschüssiges Fett aus den Proben herausgelöst. Im Trockenschrank (105 °C) soll das Probenkarussell über ca. 5 min abtrocknen und anschließend in den Kochbehälter gestellt werden.

Zur Bestimmung der getrockneten Masse der Fibrebags wird zunächst das Leergewicht eines bei 500 °C ausgeglühten, leeren Tiegels bestimmt.
Nach dem Entfernen des Spreizfingers wird der Fibrebag zusammengerollt in den Tiegel gebracht. Die Tiegel werden etwa 24 h bei 105 °C getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Die Veraschung der Fibrebags erfolgt bei 500 °C für mindestens 2 h. Nach dem Abkühlen werden die Proben gewogen. Zusätzlich muss die Trockenmasse der Analysenprobe bestimmt werden, um das Ergebnis auf die Trockensubstanz zu beziehen.

Ergebnisberechnung:

$$\mathrm{RFA} = \frac{(m_4 - m_1) - \left(m_5 - (m_6 - m_3)\right)}{\left((m_2 - m_1) \cdot TS_{getr.}\right) \cdot 100 \cdot 100} \qquad (12)$$

RFA Rohfasergehalt in $\%_{TS}$
m_1 Masse des leeren getrockneten Fibrebag in g
m_2 Masse des getrockneten Fibrebag mit Probe in g
m_3 Masse des leeren Tiegels des Blindwertes in g
m_4 Masse von Tiegel + Fibrebag + Probe nach dem Trocknen in g
m_5 Masse von Tiegel + Fibrebag + Probe nach dem Glühen in g
m_6 Masse von Tiegel + Fibrebag nach dem Glühen vom Blindwert in g
$TS_{getr.}$ Trockensubstanz der getrockneten Probe in %

4.11 Arbeitsvorschrift zur ADF und ADL-Bestimmung

Michael Dittrich-Zechendorf, DBFZ

Status:	Die Methode ist eine Hausmethode die in Anlehnung an die Methodenvorschrift der VDLUFA, Methodenhandbuch III 2. Ergänzung, Hamburg 1988 erfolgt (VDLUFA, 1988).
Assoziierte Standards:	Bestimmung von ADF und ADL, Amtliche Methode
Anwendungsbereich der Methode:	Diese Methode bestimmt die säureunlöslichen Bestandteile und das Rohlignin einer Probe.
Forschungsbedarf:	Für diese Methode gibt es keinen Forschungsbedarf.

Durch Kochen der getrockneten Proben in saurer ADF-Lösung werden Cellulose, Lignin und Lignin-N-Verbindungen aus dem Futtermittel nicht herausgelöst. Dieser ungelöste Rückstand wird nach dem Trocknen gewogen. Der bei der Bestimmung der ADF im Filtertiegel verbliebene Rückstand wird 3 h mit 72 %-iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur behandelt. Anschließend wird mit heißem Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach Veraschung der organischen Substanz wird erneut gewogen, der Glühverlust entspricht dem „Rohlignin“.

Geräte und Chemikalien:

Apparatur Fibretherm FT 12
Fibrebag (ADF) + Zubehör
Trockenschrank
Muffelofen
Präzisionswaage
5-L-Becherglas
Tiegel + Exsikkator
Saure ADF-Lösung
Petrolether (Siedebereich 40–60 °C)
72 %-ige Schwefelsäure
Aqua dest.

Analysenvorbereitung:

Die Proben sind im Trockenschrank bei 105 °C etwa 24 h zu trocknen. Weiterhin sind für jede Probe zwei Tiegel bei 500 °C für 2 h leer zu glühen. Die getrockneten Proben werden mit einer Mühle auf ≤ 1 mm gemahlen. Es wird eine Doppelbestimmung durchgeführt. Fibrebags sind bei 105 °C für 1 h im Trockenschrank zu trocknen.

Detergenzienherstellung für die ADF-Bestimmung

Geräte und Chemikalien:
5 L-Maßkolben
250 mL-Becherglas
50 mL-Vollpipette
Kolbenhubpipette
Oberschalenwaage
Wägeschälchen
Glastrichter
Aqua dest.
Schwefelsäure (H_2SO_4) 98 %
N-Cetyl-N,N,N-trimethyl-ammoniumbromid

Herstellung der ADF-Lösung:
In einem 5 L-Maßkolben werden etwa 2 L Aqua dest. vorgelegt und 136 mL konz. Schwefelsäure zupipettiert. Zusätzlich werden 100 g N-Cetyl-N,N,N-trimethyl-ammoniumbromid in den Maßkolben überführt. Nach Schwenken und Abkühlen wird bis zur Eichmarke mit Aqua dest. aufgefüllt. Die Lösung ist bei 18–20 °C im Dunkeln aufzubewahren.

Analysendurchführung ADF:
Nach dem Trocknen bei 105 °C wird das Leergewicht der Fibrebags ermittelt und vermerkt (m_1). Anschließend ist etwa 1 g getrocknete Probe auf 0,1 mg genau einzuwägen. Die Masse der Probe im Fibrebag ist zu notieren (m_2). In die Fibrebags wird vorsichtig ein Glasspreitzfinger eingefügt und beides in das Probenkarussell eingesetzt. Mit Petrolether (Siedebereich 40–60 °C), werden alle Fibrebags gründlich gespült. Auf diese Weise wird überschüssiges Fett aus den Proben herausgelöst. Dauer und Reihenfolge der Verfahrensschritte der Fibretherm FT 12 sind Tabelle 14 zu entnehmen.

Tabelle 14: Methode zur ADF-Bestimmung

1	Dosierung	ADF-Lösung	1,3 L
2	Heizen	34 % (geräteabhängig)	1 h
3	Absaugen		2 min/30 s
4	Waschzyklus 1/2		
5	Waschzyklus 2/2		
6	Dosierung	H_2O-Wasch	1,3 L
7	Heizen	50 % (geräteabhängig)	0 h 5 min
8	Kühlen	90 > 60 °C	
9	Absaugen		2,5 L
10	Dosierung	H_2O-Wasch	1,3 L
13	Heizen	55 % (geräteabhängig)	0 h 2 min
14	Kühlen	90 > 60 °C	
15	Methode beendet		

Nach Beendigung der Methode sind die Fibrebags im Trockenschrank bei 105 °C über Nacht zu trocknen und die Masse zu notieren (m_4).
Soll ADL (Rohlignin) bestimmt werden, ist mit „Analysedurchführung ADL“ fortzufahren. Soll kein Lignin bestimmt werden, ist an dieser Stelle die Veraschung im Muffelofen bei 500 °C für mindestens 2 h durchzuführen. Nach Abkühlen der Probe im Exsikkator wird die Probe gewogen und das Gewicht notiert (m_5). Die hier erhaltene Asche ist weitgehend mit der Asche aus der TS/oTS-Bestimmung (Kap. 3.1) identisch.

Analysendurchführung ADL:
Vorbereitend Tiegel und Fibrebags bei 105 °C über 24 h trocknen.
Für die ADL Bestimmung werden zusätzlich die bei der Bestimmung der ADF gewogenen Fibrebags (vor dem veraschen!) in ein Probenkarussell eingehängt und befestigt. Anschließend wird das Probenkarussell mit Fibrebags in ein 5 L-Becherglas gestellt und bei Raumtemperatur mit 72 %-iger Schwefelsäure überschichtet. Die Schwefelsäure wird stündlich umgerührt und während dieser Zeit auf einer Temperatur von 20–23 °C für 3 h gehalten. Anschließend wird mit heißem Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen und für 24 h bei 105 °C getrocknet (m_7).
Die Veraschung der Fibrebags erfolgt bei 500 °C für mindestens 2 h im Muffelofen. Nach dem Abkühlen im Exsikkator werden die Proben ausgewogen und die Masse notiert (m_5).
Des Weiteren muss die Trockenmasse der Analysenprobe bestimmt werden, um das Ergebnis auf die Trockensubstanz beziehen zu können.

Ergebnisberechnung:

$$ADF = \frac{(m_4 - m_1) - \left(m_5 - (m_6 - m_3)\right)}{\left((m_2 - m_1) \cdot TS_{getr.}\right) \cdot 100 \cdot 100} \tag{13}$$

ADF Gehalt der Säure-Detergentien-Faser in $\%_{TS}$
m_1 Masse des leeren getrockneten Fibrebag in g
m_2 Masse des getrockneten Fibrebag mit Probe in g
m_3 Masse des leeren Tiegels des Blindwertes in g
m_4 Masse von Tiegel + Fibrebag + Probe nach dem Trocknen in g
m_5 Masse von Tiegel + Fibrebag + Probe nach dem Glühen in g
m_6 Masse von Tiegel + Fibrebag nach dem Glühen vom Blindwert in g
$TS_{getr.}$ Trockensubstanz der getrockneten Probe in %

$$ADL = \frac{(m_7 - m_1) - \left(m_5 - (m_6 - m_3)\right)}{\left((m_2 - m_1) \cdot TS_{getr.}\right) \cdot 100 \cdot 100} \tag{14}$$

ADL Gehalt an Säure-Detergentien-Lignin in $\%_{TS}$
m_7 Masse ADL-Tiegel + Fibrebag nach dem Trocknen in g

4.12 Bestimmung der Neutral-Detergentien-Faser (NDF)

Michael Dittrich-Zechendorf, DBFZ

Status:	Die Methode ist eine Hausmethode die in Anlehnung an die Methodenvorschrift der VDLUFA, Methodenhandbuch III 2. Ergänzung, Hamburg 1988 erfolgt (VDLUFA, 1988).
Assoziierte Standards:	Bestimmung von NDF, Amtliche Methode
Anwendungsbereich der Methode:	Zur Bestimmung der in neutraler Detergentienlösung unlösliche Bestandteile

Durch Kochen der getrockneten Proben in neutraler NDF-Lösung werden Hemicellulose, Cellulose, Lignin und Lignin-N-Verbindungen aus dem Futtermittel nicht herausgelöst. Dieser ungelöste Rückstand wird nach dem Trocknen ausgewogen und verascht. Die Differenz aus Aschegehalt und ungelöstem Rückstand wird als Neutral-Detergentien-Faser (NDF) bezeichnet. Auf die Einhaltung des pH-Werts ist besonderer Wert zu legen.

Geräte und Chemikalien:
Apparatur Fibretherm FT 12
Fibrebag (NDF) + Zubehör
Trockenschrank
Muffelofen
Präzisionswaage
Tiegel + Exsikkator
NDF-Lösung
Petrolether (Siedebereich 40–60 °C)
Aqua dest.

Analysenvorbereitung:
Die Proben sind auf ≤ 2 mm zu mahlen und im Trockenschrank bei 105 °C etwa 24 h zu trocknen. Weiterhin ist für jede Probe ein Tiegel bei 500 °C für 2 h leer zu glühen. Es wird eine Doppelbestimmung durchgeführt. Zudem sind, der Probenanzahl entsprechend, die Fibrebags bei 105 °C für 1 h im Trockenschrank zu trocknen.

Detergenzienherstellung für die NDF-Bestimmung

Geräte und Chemikalien:
5 L-Maßkolben
5 L-Becherglas
1,5 L-Becherglas
50 mL-Vollpipette

Oberschalenwaage
Wägeschälchen
Glastrichter
Rührplatte mit Magnetrührer
Aqua dest.
EDTA-Dinatriumsalz (EDTA-Dinatriumsalz Dihydrat auch möglich) p. a.
Dinatrium-tetraboratdecahydrat p. a.
Dodecylsulfat-Natriumsalz p. a.
Triethylenglykol p. a.
Natriumdihydrogenphosphat p. a.
Natronlauge / Schwefelsäure p. a.
Antischaum (TANAFOAM 1573)

Herstellung der NDF-Lösung:
In einem 5 L-Becherglas werden etwa 2 L Aqua dest. und ein Magnetrührer vorgelegt. 93 g (103 g EDTA-Dinatriumsalz Dihydrat) und 34 g Dinatrium-tetraboratdecahydrat werden in das 5 L-Becherglas überführt. Die Lösung wird solange auf der Rührplatte gerührt bis alle Feststoffe gelöst wurden. Anschließend wird auf gleiche Weise 150 g Dodecylsulfat-Natriumsalz in das Becherglas eingebracht und unter Rühren 50 mL Triethylenglykol zupipettiert.
In einem 1,5 L-Becherglas wird etwa 1 L Aqua dest. vorgelegt und unter Rühren 22,8 g Natriumdihydrogenphosphat bis zur vollständigen Lösung in das Becherglas gegeben: Anschließend wird diese Phosphatlösung im 5 L-Becherglas auf etwa 4,5 L mit Aqua dest. aufgefüllt und mit 2 mL Antischaum versetzt. Es wird der pH-Wert gemessen und mit Natronlauge / Schwefelsäure zwischen 6,9 und 7,1 eingestellt. Die Lösung wird mittels Glastrichter in den 5 L-Maßkolben überführt und bis zur Eichmarke mit Aqua dest. aufgefüllt. Die Haltbarkeit der Lösung beträgt vier Wochen.

Analysendurchführung:
Nach dem Trocknen wird das Leergewicht der Fibrebags ermittelt (m_1) und etwa 1 g getrocknete Probe auf 0,1 mg genau eingewogen. Die Masse des mit Probe gefüllten Fibrebags wird erfasst (m_2). In die Fibrebags wird vorsichtig ein Glasspreitzfinger eingefügt und beides zusammen in das Probenkarussell eingesetzt. Mit Petrolether (Siedebereich 40–60 °C), werden alle Fibrebags gründlich gespült. Auf diese Weise wird überschüssiges Fett aus den Proben herausgelöst. Nach ca. zweiminütigem Trocknen im Abzug wird die Fibretherm mit den in Tabelle 15 aufgeführten Einstellungen gestartet.
Nach Ablauf der Methode wird aus jedem Fibrebag der Spreizfinger entfernt, wobei darauf zu achten ist, daß keine Probe ausgetragen wird. Der Fibrebag wird zusammengerollt in den Tiegel gelegt und für etwa 24 h bei 105 °C getrocknet. Nach dem Trocknen lässt man im Exsikkator abkühlen und bestimmt die Masse. Die Veraschung der Fibrebags erfolgt bei 500 °C für mind. 2 h. Nach dem Abkühlen im Exsikkator werden die Proben gewogen.
Zusätzlich muss die Trockenmasse der Analysenprobe bestimmt werden, um das Ergebnis auf die Trockensubstanz zu beziehen.

Tabelle 15: Methode zur NDF-Bestimmung

1	Dosierung	NDF-Lösung	1,3 L
2	Heizen	35 %	1 h
3	Absaugen		2 min/30 s
4	Waschzyklus 1/2		
5	Waschzyklus 2/2		
6	Dosierung	H_2O-Wasch	1,3 L
7	Heizen	55 %	0 h 5 min
8	Kühlen	91 > 60 °C	
9	Dosierung	H_2O-Wasch	1,3 L
10	Heizen	55 %	0 h 2 min
11	Kühlen	90 > 60 °C	
12	Methode beendet		

Ergebnisberechnung:

$$NDF = \frac{(m_4 - m_1) - \left(m_5 - (m_6 - m_3)\right)}{\left((m_2 - m_1) \cdot TS_{getr.}\right) \cdot 100 \cdot 100} \qquad (15)$$

NDF Gehalt der Neutrale-Detergentien-Faser in $\%_{TS}$
m_1 Masse des leeren getrockneten Fibrebag in g
m_2 Masse des getrockneten Fibrebag mit Probe in g
m_3 Masse des leeren Tiegels des Blindwertes in g
m_4 Masse von Tiegel + Fibrebag nach dem Trocknen in g
m_5 Masse von Tiegel + Fibrebag nach dem Glühen in g
m_6 Masse von Tiegel + Fibrebag nach dem Glühen vom Blindwert in g
$TS_{getr.}$ Trockensubstanz der getrockneten Probe in %

4.13 Messung von organischen Spurenverbindungen

Jorge Iván Salazar Gómez, Andrea Gerstner, Alisa Jović, Fraunhofer UMSICHT

Status:	Die Methode wurde getestet und es wurden gute Ergebnisse erzielt, jedoch muss noch eine Validierung der dargestellten Methode erfolgen.
Assoziierte Standards:	Die Probenahme und die anschließende Messung der VOCs wird in Anlehnung an DIN EN ISO 16017 1 („Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen / thermische Desorption / Kapillar-Gaschromatographie, Teil 1“) durchgeführt.
Substrate / Materialien:	Anwendung bei flüchtigen organischen Spurenverbindungen im gasförmigen Zustand (Biogasprobenahme i. d. R. bei Raumtemperatur).

Grenzen der Methode:	Noch kein genauer Messbereich bestimmt (Validierung erforderlich), mögliche Überladung der Thermodesorptionsröhrchen (Reihenschaltung notwendig), zeitaufwändige Konditionierung der 2- und 3-Bett-Thermodesorptionsröhrchen vor und nach der Probenahme, zu hoher Gehalt an Wasserdampf kann Adsorptionsprozess stören (Kondensatabscheider notwendig)
Vorteile:	Längere Lagerfähigkeit der Proben (bei Kühlung der Proben über mehrere Wochen lagerfähig). Gute Handhabbarkeit, einfache Probenahme, kurze Probenahmezeiten. Kein Verbrauch an Lösungsmitteln. Gute Anwendbarkeit bei leichtflüchtigen Substanzen und geringen Substanzkonzentrationen im Biogas. Spezielle Beschichtung der Metalloberfläche verhindert die Adsorption von reaktiven Verbindungen. Scharfe Substanzpeaks durch hohe Aufheizgeschwindigkeit der TD-Röhrchen in der Thermodesorptions-Einheit.
Forschungsbedarf:	Validierung der Methode ist noch erforderlich

Biogase enthalten neben den Hauptbestandteilen Methan und Kohlendioxid eine Reihe flüchtiger organischer Verbindungen (VOC). Hierzu zählen u. a. schwefelhaltige Verbindungen wie Methanthiol, siliciumorganische Substanzen (Siloxane) oder Terpene wie Limonen und Pinen. Die quantitative Analyse der VOC kann wichtige Hinweise auf die Vorgänge im Fermenter geben und helfen, ggf. notwendige Gasreinigungsverfahren zu konzipieren. Die Konzentrationen der einzelnen VOC in Biogasen betragen in der Regel nur wenige ppm. Deswegen ist die Anreicherung der VOC auf sog. Thermodesorptionsröhrchen (TD-Röhrchen) sinnvoll, um die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu verbessern. Die anschließende Messung der VOC wird mittels Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS) durchgeführt. Der Einsatz eines MS gewährleistet eine ausreichende Empfindlichkeit der Analysenmethode. Darüber hinaus ist es möglich, unbekannte Substanzen in einem komplexen Gasgemisch schnell qualitativ zu identifizieren.

Probenahme:
Die Probenahme erfolgt mit Thermodesorptionsröhrchen, die aus Edelstahl bestehen. Diese sind mit Silcosteel® beschichtet, um zu verhindern, dass reaktive Verbindungen an der Metalloberfläche adsorbieren bzw. sich aufgrund der hohen Temperaturen beim Desorptionsvorgang zersetzen. In den Röhrchen befinden sich einige mg eines oder mehrerer Adsorbentien. Im letzteren Fall sind die Materialien schichtweise nach aufsteigender Adsorptionsstärke hintereinander angeordnet („Sandwich-Packung“). So wird sichergestellt, dass auch besonders leichtflüchtige Verbindungen in der letzten Adsorbensschicht des Röhrchens zurückgehalten werden.
Die Probenahme und die anschließende Messung der VOCs wird in Anlehnung an DIN EN ISO 160171 durchgeführt[1]. Vor der Probenahme müssen die TD-Röhrchen konditioniert

[1] DIN EN ISO 16017-1: „Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen / thermische Desorption / Kapillar-Gaschromatographie, Teil 1“.

werden, d. h. sie werden im Labor bei Temperaturen von 20–30 °C über der eigentlichen Desorptionstemperatur ausgeheizt, um evtl. adsorbierte Verbindungen zu entfernen. Ein in dieser Weise konditioniertes TD-Röhrchen wird vor Ort mit Schläuchen aus Tygon® sowohl mit der Entnahmestelle an der Biogasanlage als auch mit einer Probenahmepumpe gasdicht verbunden. Tygon®-Schläuche weisen die notwendige Inertheit für die Probenahme auf. Zwischen Entnahmestelle und Röhrchen kann zusätzlich ein Kondensatabscheider eingebaut werden, um Wasserdampf, der den Adsorptionsprozess stören könnte, aus dem Biogas abzutrennen. Hierbei ist zu beachten, dass polare Verbindungen, wie bspw. Alkohole, mit dem Kondensatwasser abgeschieden werden können. Bevor das TD-Röhrchen mit der Entnahmestelle verbunden wird, sollten alle gasführenden Leitungen und der Kondensatabscheider für 10 min mit Biogas gespült werden, um eine repräsentative Probe zu erhalten. Der genaue Volumenstrom wird bei der Probenahme über einen Durchflussmesser eingestellt (vgl. Abbildung 11).

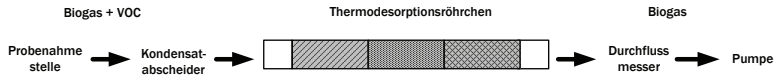


Abbildung 11: Schematische Darstellung der VOC-Probenahme mit einem 3-Bett-TD-Röhrchen (Quelle: Fraunhofer UMSICHT)

Nach Einstellung des notwendigen Durchflusses wird ein ausreichendes Gasvolumen durch das Röhrchen gesaugt. Die Gasmenge sollte so bemessen sein, dass das TD-Röhrchen nicht überladen und ein Durchbruch der VOC am Ausgang des Röhrchens verhindert wird. Zur Überprüfung, ob ein Durchbruch stattgefunden hat, können zwei TD-Röhrchen in Reihe geschaltet werden. Wenn VOC im zweiten TD-Röhrchen nachgewiesen werden, sind Substanzen durchgebrochen. Die optimale Durchflussrate und Probenahmedauer hängen von der individuellen Gaszusammensetzung am jeweiligen Biogasstandort ab und müssen ggf. in Vorversuchen bestimmt werden. Typische Probenahmezeiten liegen zwischen 30 s und 10 min, wobei Durchflussraten zwischen 50 und 100 mL/min eingestellt werden.

Thermodesorption und GC-MS-Messung:
Die mit dem Probengut beladenen TD-Röhrchen werden in der Thermodesorptions-Einheit (TD-Einheit) des GC-MS langsam bis zur endgültigen Desorptionstemperatur (300 °C) aufgeheizt. Die desorbierten VOC reichern sich im Trägergasstrom (Helium) an und werden in der Kühlfalle der TD-Einheit auf TENAX® adsorbiert und anschließend bei einer hohen Auf-

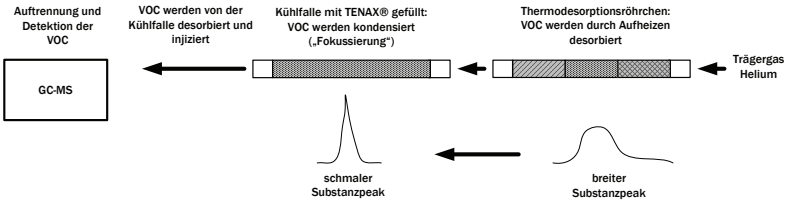


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Thermodesorption mit anschließender Analyse (Quelle: Fraunhofer UMSICHT)

heizgeschwindigkeit wieder desorbiert. Durch diesen Schritt (Fokussierung) werden später im Chromatogramm schmale, d. h. gut auswertbare Substanzpeaks erzielt. Alle Transferleitungen und Ventile der TD-Einheit sind ebenfalls mit Silcosteel® inertisiert. Abschließend erfolgen der Transfer zum GC, die Auftrennung der VOC auf der Kapillarfilmsäule des GC und die Detektion der Einzelsubstanzen im MS (Abbildung 12). Zur quantitativen Auswertung der Substanzpeaks werden Kalibriergeraden mit Hilfe von TD-Röhrchen ermittelt, die mit flüssigen Kalibrierstandards dotiert wurden.

Materialien und Geräte

Kalibrierstandards:
Flüssige Kalibrierstandards werden von einer Reihe von Firmen, z. B. Supelco oder LGC-Standards, angeboten. Diese Standards enthalten in der Regel mehrere VOC, die in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Methanol) gelöst sind. Darüber hinaus ist es möglich, individuelle Kalibrierstandards anfertigen zu lassen. Alle Kalibrierstandards besitzen ein Zertifikat, so dass sie auf Primärstandards zurückgeführt werden können. Die Kalibrierstandards weisen typischerweise Konzentrationen von 1.000–5.000 µg/mL auf. Zur Verdünnung der Kalibrierstandards werden hochreine Lösungsmittel benötigt: z. B. Methanol ≥ 99,9 % bzw. Acetonitril ≥ 99,8 %. Für die Kalibrierung des GC-MS sind pro Kalibriergerade 5 bis 10 Standardlösungen, die den erwarteten Konzentrationsbereich abdecken, durch Verdünnung der Kalibrierstandards herzustellen. Zur Dotierung mit den Standardlösungen werden konditionierte TD-Röhrchen in einer speziellen Vorrichtung (Calibration Solution Loading Rig) fixiert. Anschließend wird die benötigte Menge (meistens 1 µL) der jeweiligen Standardlösung in das TD-Röhrchen injiziert. Durch Spülen mit Inertgas (Helium oder Stickstoff) wird das überschüssige Lösungsmittel vom TD-Röhrchen entfernt. Bewährt haben sich hierbei ein Gasfluss von 50–100 mL/min und eine Spüldauer von 20 s bis 1 min.

TD-Röhrchen:
Für die Probenahme werden drei unterschiedliche Arten von TD-Röhrchen (z. B. von Markes International) verwendet: TD-Röhrchen mit Tenax® TA, 2-Bett-Röhrchen mit Tenax® TA und UniCarb™ sowie 3-Bett-Röhrchen mit Tenax® TA, UniCarb™ und Carboxen™-1000. Durch die Verwendung von Mehrbett-Röhrchen können sehr leicht flüchtige VOC erfasst werden. Da jedoch auch die Nachbehandlung dieser Röhrchen wesentlich aufwendiger ist als bei den einfachen Tenax®-Röhrchen, wird versucht, auf diese größtenteils zu verzichten.

Messbedingungen und Ergebnisse
VOC-Proben und mit Standardlösungen dotierte TD-Röhrchen werden unter gleichen Bedingungen analysiert. Nachfolgend sind die Geräteparameter des verwendeten GC-MS QP2010Plus und der TD-Einheit TD20 (beide von Shimadzu) aufgeführt, die sich für die Messung der VOC-Proben und der dotierten TD-Röhrchen bewährt haben (Tabelle 16). Diese gerätespezifischen Parameter müssen für jeden GC-MS angepasst und optimiert werden.
Nachfolgend ist ein Beispiel-Chromatogramm zu sehen, das die VOC-Zusammensetzung einer Biogasprobe aus einer Abfallvergärungsanlage zeigt. Es wurde ein TD-Röhrchen mit Tenax® TA zur Probenahme verwendet. Die Probenahmedauer betrug 10 min und der Gasfluss 100 mL/min, so dass ein Gasvolumen von 1 L beprobt wurde. Es wurden über 100 Einzelsubstanzen identifiziert (Abbildung 13).

Tabelle 16: Typische Messbedingungen GC-MS

Geräteparameter GC-MS QP2010Plus	Einstellungen
Ofenprogramm	Starttemperatur: 50 °C für 5 min 1. Rampe 5 °C/min auf 200 °C, 15 min halten
Trennsäule	Rxi5MS (Restek) oder vergleichbare Säule Länge: 60 m*1,00 µm*0,25 mm Säulenfluss: 2,43 mL/min, Druck: 244,2 kPa Interface-Temperatur: 250 °C, Split-Verhätnis: 1:1 Trägergas: Helium Linear Velocity: 40 cm/s
MS	Ionenquelle-Temperatur: 200 °C, Interface-Temperatur: 250 °C, Detektor-Spannung: 0,9 V Mode: Scan Massenbereich: 11–500 amu
Geräteparameter Thermodesorption	**Einstellungen**
TD20	Desorptionsfluss: 60 mL/min Desorptionszeit: 5 min Desorptionstemperatur: 300 °C Temperatur Transferleitung: 250 °C Temperatur Kühlfalle: –15 °C Desorptionstemperatur Kühlfalle: 300 °C, Desorptionszeit Kühlfalle: 5 min

Der Vorteil der vorgestellten Methode liegt darin, dass auch geringe VOC-Konzentrationen im Biogas mit ausreichender Sicherheit bestimmt werden können. So wurde für die siliciumorganische Verbindung Octamethylcyclotetrasiloxan (Kurzbezeichnung: D4) eine Absolutmenge von 290,98 ng in der obigen Probe bestimmt (vgl. Abbildung 14). Dies entspricht einer Gasphasenkonzentration von 24 ppb D4.

Quantifizierung

Die Konzentration der zu untersuchenden Verbindung in der Biogasprobe, C_m, in mg/m³, wird nach der Gleichung (16) berechnet:

$$C_m = \frac{m_F - m_B}{V} \qquad (16)$$

Dabei ist:

m_F Masse der zu untersuchenden Verbindung in ng, die mittels GC-MS in der Biogasprobe bestimmt wurde (wenn zwei TD-Röhrchen bei der Probenahme hintereinander angeordnet waren, so ist die Summe m_F aus den zwei Einzelwerten zu bilden);

m_B Masse in ng der zu untersuchenden Verbindung in der Blindprobe (wenn zwei TD-Röhrchen hintereinander angeordnet waren, so ist die Summe m_B aus den zwei Einzelwerten zu bilden);

V Probenvolumen, in mL.

Anmerkung 1: Falls es gewünscht wird, die Konzentrationsangaben auf spezifische Bedingungen zu beziehen, z. B. Normbedingungen 0 °C (273,15 K) und 1013,25 mbar, ergibt sich folgende Umrechnung:

$$C_c = C_m \frac{1013{,}25}{p} \cdot \frac{T + 273{,}15}{273{,}15} \qquad (17)$$

Dabei ist:

C_c Konzentration der zu untersuchenden Verbindung der Biogasprobe, bezogen auf spezifische Bedingungen, in mg/m³ (i. N.);

p Atmosphärischer Druck, in mbar;

T Tatsächliche Temperatur der Biogasprobe, in °C.

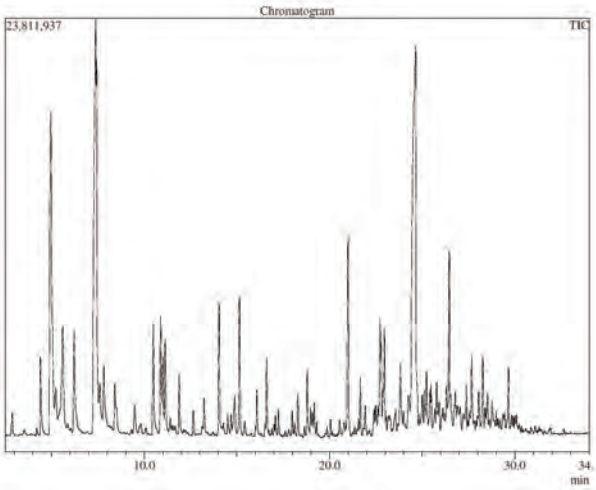


Abbildung 13: Chromatgramm einer Biogasprobe (Abfallvergärungsanlage) (Quelle: Fraunhofer UMSICHT)

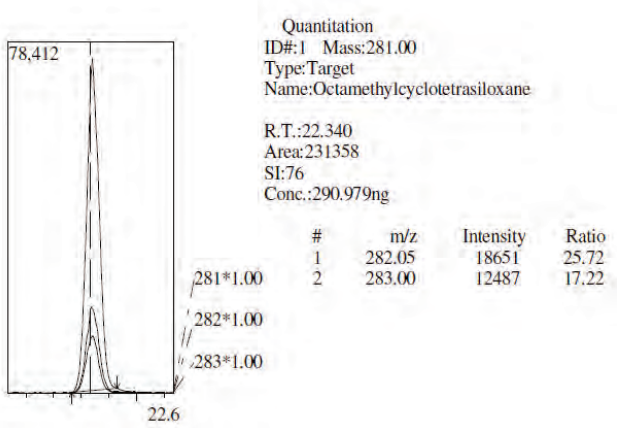


Abbildung 14: Quantifizierung von Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) (Quelle: Fraunhofer UMSICHT)

4.14 Messung H_2 (gelöst - gasförmig)

Jens Zosel, KSI

Status:	Prototyp verfügbar
Assoziierte Standards:	Gasanalytische Messmethoden, Probenahme aus biologischen Medien, Extraktion
Anwendungsbereich der Methode:	Messung des Partialdrucks des gelösten Wasserstoffs und anderer gelöster Gase wie Sauerstoff und Methan
Substrate / Materialien:	Flüssige und breiige Substrate in anaeroben und aeroben Gärprozessen
Grenzen der Methode / Nachteile:	Untere Messgrenze: 1 Vol.-ppm für die genannten Gase im extrahierten Gasgemisch
Vorteile:	In-situ-Messmethode Quasi-kontinuierliche Messdatenerfassung Kalibrierfreiheit des Detektors Hohe Langzeitstabilität Hohe Selektivität und Sensitivität
Forschungsbedarf:	Messung der Gaslöslichkeiten in verschiedenen Substraten Einbeziehung weiterer flüchtiger Komponenten Weitere Automatisierung der Methode

Problemstellung

Sensoren für die Online-Überwachung von Biogasanlagen und komplexe Regelverfahren für die Optimierung der Biogasgewinnung aus flüssigen biogenen Medien gewinnen zunehmend an Bedeutung. Dafür werden robuste, langzeitstabile Sensoren benötigt, die in der Flüssig- und Gasphase von Biogasanlagen bei Umgebungstemperaturen bis 55 °C und Drücken bis 2 bar eingesetzt werden können. Sie müssen insbesondere auch beim Vorhandensein von hochkorrosiven Komponenten in der flüssigen Phase, z. B. von Schwefelwasserstoff und verschiedenen organischen Säuren, eine hohe Sensitivität und Selektivität aufweisen.

Lösungswege und Ergebnisse

Gelöster Wasserstoff:

Der in Biogasmedien gelöste Wasserstoff wird sowohl mit membranbedeckten amperometrischen Sensoren (Zosel et al., 2008) als auch mit einem neuartigen Messsystem, bei dem dieser aus der Flüssigphase extrahiert und nachfolgend in der Gasphase bestimmt wird (Schelter et al., 2011), quantifiziert.

Untersuchungen mit amperometrischen Sensoren, dargestellt in Abbildung 15, bestätigten, dass die Wasserstoffpartialdrücke in der Flüssigphase weitaus höher sind als in der Gasphase.

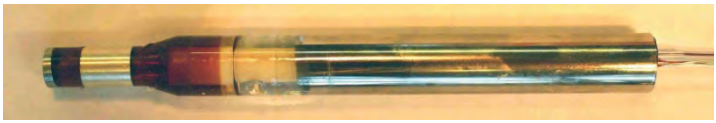


Abbildung 15: Amperometrischer Wasserstoffsensor (Quelle: KSI)

Die Messung des gelösten Wasserstoffs ist demnach eine unverzichtbare Komponente eines zuverlässigen Frühwarnsystems für Biogasanlagen. Wegen unzureichender Langzeitstabilität erweisen sich die amperometrischen Sensoren für den praktischen Einsatz jedoch als ungeeignet. Biofilme, die sich aus zahlreichen Mikroorganismen innerhalb weniger Tage auf der Membran und den festen Oberflächen bilden, beeinträchtigen die Sensorik. Deshalb wurde das in Abbildung 16 dargestellte vergleichsweise besonders langzeitstabile Messsystem entwickelt, das auf der Extraktion des gelösten Wasserstoffs (und weiterer Gase) beruht.

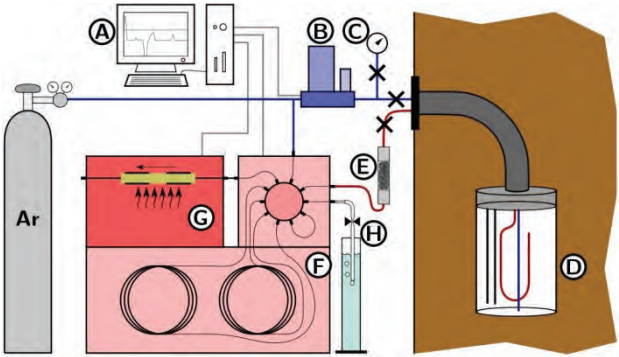


Abbildung 16: Messsystem zur Bestimmung gelöster Gase in Biogasmedien: (A) Steuereinheit; (B) Massendurchflussregler; (C) Manometer; (D) Extraktionseinheit in Biogasmedium; (E) Filter; (F) Gaschromatograph; (G) coulometrischer Detektor und (H) Gegendruckregler (Quelle: KSI)

Dieses Messsystem besteht aus einer Extraktionseinheit, die kontinuierlich mit einem Trägergas gespült wird. Die Extraktion erfolgt dabei über eine offene Grenzfläche zwischen flüssigem Messmedium und Trägergas. Das so extrahierte Gasgemisch wird gereinigt, chromatographisch aufgetrennt und coulometrisch detektiert.
Aus den in Abbildung 17 dargestellten Verläufen des im Biogasmedium gelösten Wasserstoffs und Sauerstoffs ist ersichtlich, dass die Funktionsfähigkeit des Messsystems auch bei längerem Einsatz in einer Biogasanlage gewährleistet ist.
Die Wasserstoffkonzentrationen im Extraktionsgas verlaufen zwischen 1 und 2 Vol.-ppm mit einer Rauschamplitude von ~ 0,5 Vol.-ppm. Einzelne Messwerte liegen im Bereich zwischen 1,5 bis 4 Vol.-ppm über der vorher genannten Wasserstoff-Grundkonzentration. Es lässt sich keine Korrelation zwischen den Fütterungen des Fermenters und den gefundenen erhöhten Wasserstoffwerten ableiten. Allerdings gibt es einen Zusammenhang zwischen der Fütterung von Festmist und dem verstärkten Auftreten größerer Wasserstoffspitzen.

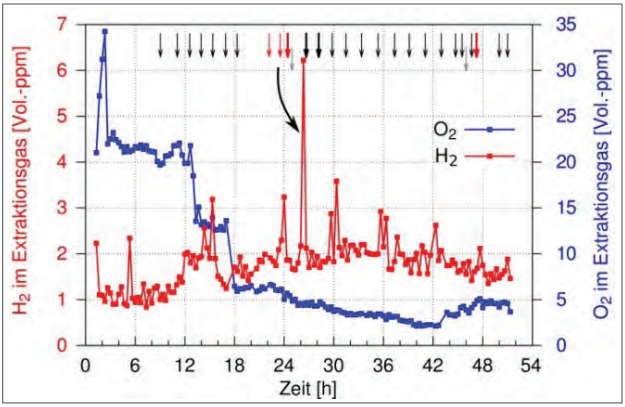


Abbildung 17: Online-Messung des gelösten Wasserstoffs und des gelösten Sauerstoffs in einer Biogasanlage, Fütterungszeitpunkte gekennzeichnet durch Pfeile, rot = Rinderfestmist, schwarz = Maissilage, grau = Rindergülle (Quelle: KSI)

Der Gelöstwasserstoff-Partialdruck lässt sich nicht nur als Maß für die momentane Prozessstabilität heranziehen, sondern zeigt auch frühzeitig Tendenzen der Prozessstabilität auf, wie Abbildung 18 beweist.
Hier wurde in einer Biogas-Laboranlage sowohl der gelöste Wasserstoff als auch der Wasserstoff im Biogas über zwei Wochen gemessen und durch kontinuierliche Erhöhung der

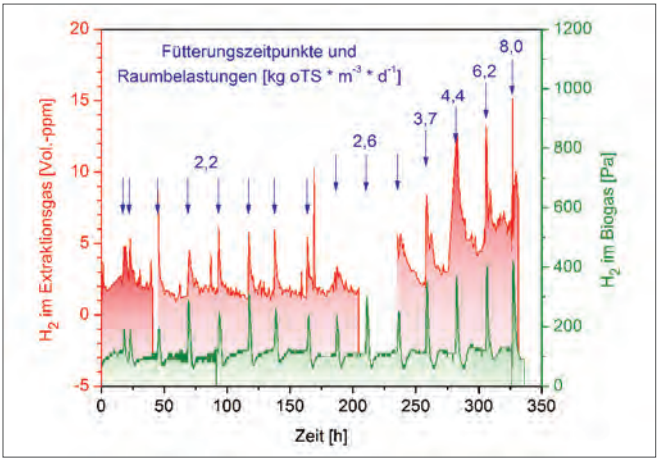


Abbildung 18: Online-Messung des gelösten Wasserstoffs und des Wasserstoffs im Biogas in einer Biogas-Laboranlage, deren Mikrobiologie durch Erhöhung der Raumbelastung zunehmend gestresst wird; Fütterungszeitpunkte durch Pfeile gekennzeichnet, Fütterungsmengen als Raumbelastung angegeben (Quelle: KSI)

Raumbelastung die Mikrobiologie gestresst. Während die Grundkonzentration an Wasserstoff im Biogas unabhängig von der Raumbelastung konstant ist, steigt der Gelöstwasserstoff-Partialdruck mit zunehmender Raumbelastung an. Mit weiteren Untersuchungen zu den Grenzen der Prozessstabilität lassen sich Handlungsanweisungen ableiten, so dass Betreiber ein Werkzeug zur sicheren Anlagenführung erhalten.
Die Messung des gelösten Wasserstoffs ist besonders beim Einfahren neuer Anlagen und zum Überwachen von Substratwechselvorgängen sinnvoll. Sie gibt aber auch in eingefahrenen Anlagen Anhaltspunkte zur Optimierung der Auslastung.

Wasserstoff im Biogas:
Im Hinblick auf die o. g. Probleme bei der Messung des gelösten Wasserstoffs in Biogasmedien erfolgen Wasserstoffmessungen in der Praxis bislang ausschließlich in der Gasphase von Biogasanlagen. Relativ häufig ist eine Wasserstoffmessung nach der Entschwefelung des Biogases installiert. Diese Vorgehensweise ist gegenüber der Messung in der Flüssigphase mit folgenden Nachteilen verknüpft:

- Erhöhte Ansprechzeit wegen der großen Volumina im Headspace der Anlagen
- Undefinierte Absenkung des Wasserstoffpartialdrucks im Biogas durch mikrobielle Aktivitäten im Headspace oder in der Entschwefelung und Diffusion durch Dichtungsmaterialien
- Geringere Partialdrücke durch verzögerten Stoffübergang aus der Flüssigphase (Pauss et al., 1990).

Die Messung der im Biogas vorliegenden H_2-Partialdrücke im Bereich 1–1.000 Pa erfolgt zurzeit meist mit elektrochemischen Sensoren, die kommerziell (z. B. City-Technology Ltd., www.citytech.com) verfügbar sind. Beim Einsatz dieser Sensoren ist vor allem deren relativ hohe Querempfindlichkeit zu H_2S zu beachten, die eine vorherige Abtrennung dieses Gases erfordert. Wärmeleitfähigkeitssensoren weisen eine hohe Langzeitstabilität auf, sind jedoch für die vorliegenden Konzentrationen oft nicht empfindlich genug. Andere Sensorprinzipien, wie FET-Sensoren, befinden sich in der Entwicklung und sind bislang in Biogasgemischen noch nicht langzeitstabil einsetzbar.

Schlussfolgerungen
Mit dem neuentwickelten Messsystem für die langzeitstabile und selektive Gelöstgas-Analytik in biogenen Medien wurde ein hilfreiches Werkzeug für die Optimierung von Biogasprozessen geschaffen. Erfolgreich durchgeführte Erprobungen in verschiedenen Biogasanlagen haben bestätigt, dass mit dessen Hilfe Wasserstoff, Sauerstoff und Methan mit hoher Sensitivität, Selektivität und Langzeitstabilität erfasst werden können. Die Messrate von etwa 3–6 Messwerten pro Stunde ist für eine frühzeitige Detektion von Störungen in der mikrobiellen Biogasproduktion ausreichend. Der gelöste Wasserstoff ist ein Schlüsselparameter, der als Leitgröße für die Sicherstellung der Prozessstabilität und die Optimierung der Anlagenauslastung genutzt werden kann.

4.15 Emissionsmessungen an Anlagen zur biologischen Abfallbehandlung

Carsten Cuhls, gewitra - Ingenieurgesellschaft für Wissenstransfer mbH; Jan Liebetrau, DBFZ

Status:	Etablierte Probenahmeanordnung und Messmethoden. Die Messmethoden werden entsprechend der geltenden VDI-Richtlinien und DIN/EN Normen, siehe assoziierte Standards, angewendet und kontinuierlich sowohl prozessabhängig als auch messtechnisch weiterentwickelt.
Assoziierte Standards:	VDI 3481 Blatt 3, VDI 3481 Blatt 4, DIN EN 13526, DIN EN 12619, DIN EN ISO 21258, DIN EN ISO 25139, VDI 2469 Blatt 1, VDI 3496 Blatt 1
Anwendungsbereich der Methode:	Messtechnische Erfassung spezifischer, gefasster und diffuser Emissionsquellen
Grenzen der Methode:	Gefasste und diffuse Emissionsquellen: entsprechend der geltenden VDI-Richtlinien und DIN/EN Normen, siehe assoziierte Standards, z. B. Messbereiche
Vorteile:	Messmethode für diffuse Emissionsquellen: Höhere Repräsentativität der Tunnel-Messmethode (Messmethode mit Windtunnel) hinsichtlich der Probenahme aufgrund großer Flächenabdeckung des eingesetzten Windtunnels. Es werden konvektive und diffuse Emissionen erfasst.
Forschungsbedarf:	Kein akuter Forschungsbedarf aufgrund vorliegender assoziierter Standards.

Bei der Analyse der auftretenden Emissionen an Bioabfallbehandlungsanlagen ist grundsätzlich in gefasste und offene Emissionsquellen zu unterscheiden. Abfallbehandlungsanlagen verfügen in der überwiegenden Zahl der Fälle über Ablufterfassungssysteme, die Luft aus den gekapselten Bereichen absaugen, zusammenführen und über eine Reinigungsstufe in die Atmosphäre abgeben. In den meisten Fällen besteht die Reinigungsstufe aus einem Biofilter, manchmal ist auch eine saure Wäsche installiert.
Für die Analyse der Emissionen wird, wenn möglich, bei den gekapselten Emissionsquellen der Abluftstrom der Erfassungssysteme direkt untersucht. Hier werden die Volumenströme und die Konzentrationen in den entsprechenden Rohrleitungssystemen erfasst.

Gasprobenahmeeinrichtungen

Gefasste Emissionen:
Die Gasprobenahme an eingehausten und gekapselten Verfahrensbestandteilen mit Abluftabsaugung bzw. Ablufterfassung erfolgt direkt in dem jeweiligen Abluftkanal.

Diffuse Emissionen

Offener Biofilter:
Die Gasprobenahme an offenen Biofiltern erfolgt in dem Abgasstrom nach Durchströmen des Biofiltermaterials. Um den Abgasstrom zu erfassen, wird auf dem Biofiltermaterial eine dünne Folie aufgebracht und an den Seiten mit Sandschläuchen abgedichtet, so dass sich die Folie aufgrund der Abgasströmung wölbt. Die Gasprobenahmeleitung wird unter der Folie installiert (siehe Abbildung 19).

Offene Rottemieten:
Für die Emissionsmessungen an offenen Rottemieten bzw. nicht eingehausten Kompostierungsanlagen wird ein von der gewitra GmbH konzipierter Windtunnel eingesetzt, bei dem die Simulation des Windes durch einen mittels Gebläse erzeugten leichten Luftstrom erfolgt (siehe VDI-Richtlinie 3475 Blatt 1 und VDI-Richtlinie 4285 Blatt 1).
Die Emissionsmessungen erfolgen auf der Mietenoberfläche der jeweiligen Probenahmestelle (Rottemiete) mit einem belüfteten Tunnel. Der Tunnel deckt eine Grundfläche mit einer Breite von 6 bis 8 m und einer Länge von bis zu 10 m ab (siehe Abbildung 20). Der Tunnel ist an den Längsseiten zum Boden hin und im Eingangsbereich zur Mietenoberfläche hin mit Sandschläuchen abgedichtet. Der Ausgangsbereich des Tunnels ist nicht abgedichtet, so dass ein möglichst realitätsnaher freier Abstrom in die Atmosphäre gewährleistet wird. An dem Tunneleingang sind zwei Ventilatoren installiert, die die Zuluft aus der Umgebungsluft aus einem Bereich mit möglichst geringer Vorbelastung ansaugen. An dem Tunnelausgang bzw. im hinteren Innenbereich des Tunnels erfolgen die Probenahmen der zu analysierenden Gase.

Messparameter / Gasförmige Stoffe

Kohlenstoffverbindungen

Gesamtkohlenstoff (Ges.-C):
Die organischen Stoffe im Abgas, ausgenommen staubförmige organische Stoffe, werden als Gesamtkohlenstoff (Ges.-C) angegeben. Der Parameter Ges.-C setzt sich aus dem Parameter der flüchtigen organischen Verbindungen ohne Methan (non methane organic compounds, NMVOC) und dem Anteil des Kohlenstoffs im Methan (Methankohlenstoff, CH_4-C) zusammen. Ges.-C fasst damit definitionsgemäß die flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile organic compounds, VOC) zusammen. Für die Messung der organischen Verbindungen wird der Flammenionisationsdetektor (FID) mit Wasserstoff als Brenngas und Propan als Bezug eingesetzt.

Flüchtige organische Verbindungen (VOC)
Die flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile organic compounds, VOC) umfassen eine Vielzahl von Stoffen, die alle ein Kohlenstoffgrundgerüst haben. Sie können die unterschiedlichsten Einwirkungen auf die Umwelt haben: Als Bildner von Photooxidantien führen sie zusammen mit Stickstoffoxiden zur Ozonbildung; darüber hinaus sind sie als Träger von geruchsintensiven Stoffen und als gesundheitsgefährdende Stoffe von Bedeutung.

Abbildung 19: Gasprobenahme an offenen Biofiltern (Quelle: gewitra)

Aufbau des Windtunnels über der Probenahmestelle

Zuluft zu dem Windtunnel mit zwei separat installierten Ventilatoren und Zuluftkanälen (vordere Ansicht des Windtunnels)

Abluft aus dem Windtunnel mit Messgasschlauch (hintere Ansicht des Windtunnels)

Abluft-Messtechnik mit Messgas-Fördereinheit und -Analysatoren sowie Online-Messwerterfassung

Abbildung 20: Emissionsmessungen mit der Tunnel-Messmethode (Windtunnel) an offenen Kompostierungsanlagen (Quelle: gewitra)

Flüchtige organische Verbindungen ohne Methan (NMVOC):
Die flüchtigen organischen Verbindungen ohne Methan (Non methane volatile organic compounds, NMVOC) bilden den Summenparameter für organische und damit kohlenstoffhaltige Stoffe, die leicht verdampfen oder bereits bei geringer Temperatur als Gas vorliegen, wobei das Gas Methan (CH_4) ausgenommen wird.
Der Parameter NMVOC wird aus der Differenz von Ges.-C und dem Anteil des Kohlenstoffs im Methan (CH_4-C) ermittelt.
NMVOC entstehen zu einem wesentlichen Anteil als Stoffwechselprodukte von sowohl aeroben als auch anaeroben Abbau- und Umbauprozessen aus den im Abfallmaterial enthaltenen organischen Substanzen. Darüber hinaus können sie in Spuren in Form von Lösemitteln und lösemittelhaltigen Produkten im Abfallmaterial enthalten sein.
NMVOC gelangen aufgrund der Eigenschaft, dass sie leicht flüchtig sind, durch Strippprozesse aus dem Abfallmaterial in die Abluft bzw. Umgebung. Das gasförmige Austreiben als Strippeffekt wird durch hohe Temperaturen und hohe Luftdurchsätze verstärkt.
Die NMVOC-Emissionen der biologischen Abfallbehandlung setzen sich aus folgenden Komponenten, die insgesamt einen Anteil von mehr als 90 % des NMVOC bilden, zusammen: Schwefelverbindungen (Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid), Stickstoffverbindungen (basische Amine), Aldehyde (Acetaldehyd, 3-Methylbutanal), Ketone (Aceton, 2-Butanon, 2-Pentanon), Alkohole (Ethanol, 2-Propanol, 2-Butanol, 2-Methylpropanol), Karbonsäuren (Methansäure, Ethansäure, Propansäure, Valeriansäure), Ester (Methylacetat, Ethylacetat), Terpene (Mycren, α-Pinen, β-Pinen, Limonen, α-Thujon).

Methan (CH_4):
Methan (CH_4) ist in dem Summenparameter Ges.-C die größte organische Einzelkomponente. Methan ist geruchlos und explosionsfähig.
Der Explosionsbereich von Methan-Luft-Gemischen liegt vor bei einem Sauerstoffgehalt größer 11,6 Vol.-% und einem Methangehalt nach IEC 6007920 zwischen 4,4 Vol.-% (100 % UEG) und 16,5 Vol.-% (100 % OEG) bzw. einem Methangehalt nach PTB, EN 50054 zwischen 5,0 Vol.-% (100 % UEG) und 15,0 Vol.-% (100 % OEG).
Methan zählt zu den Treibhausgasen. Der Globale Erwärmungswert (GWP-Wert) von Methan beträgt 25 (siehe Abschnitt Kohlendioxidäquivalent, in diesem Kapitel).

Stickstoffverbindungen

Ammoniak (NH_3):
Ammoniak (NH_3) wird beim Abbau organischer Stickstoffverbindungen durch den Prozess der Ammonifikation gebildet. Ammoniak (NH_3) entsteht bei der Zersetzung von organischen Stickstoffverbindungen wie z. B. Eiweißen oder Harnstoff. Es steht in einem pH-Wert abhängigen Gleichgewicht zum Ammonium-Ion (NH_4^+). Die Emissionen an Ammoniak erhöhen sich bei einem Anstieg des pH-Wertes > 7, bei Temperaturen > 45 °C oder bei hohen Belüftungsraten und sinken bei vergleichsweise hohen C/N-Verhältnissen.
Ammoniak hat folgende Eigenschaften:

- Ammoniak ist flüchtig, so dass ein Teil durch Verdampfen, insbesondere aus stark alkalischen Materialien in die Atmosphäre gelangen kann, bemerkbar aufgrund des stechenden salmiakartigen Geruchs von Ammoniak;
- Ammoniak existiert bei etwa neutralem pH-Wert in Form des Ammoniumions (NH_4^+);
- Ammoniak löst sich in Wasser unter Einstellung des Gleichgewichts $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$, das vom pH-Wert abhängt und sich mit sinkendem pH-Wert nach rechts verschiebt;
- Ammoniak bzw. Ammoniumionen (NH_4^+) sind kationisch und werden aufgrund ihrer positiven Ladung stark an negativ geladene Tonminerale absorbiert.

Distickstoffoxid, Lachgas (N_2O):
Lachgas wird bei der biologischen Abfallbehandlung gebildet, wenn Ammonium vorliegt und zählt zu den Treibhausgasen. Der GWP-Wert von Lachgas beträgt 298 (siehe Abschnitt Kohlendioxidäquivalent, Seite 88).

Messverfahren

Übersicht

Die für die Emissionsmessungen der einzelnen Stoffe eingesetzten Messverfahren entsprechen den Anforderungen der jeweiligen VDI-Richtlinien und Normen gemäß Tabelle 17.

Tabelle 17: Eingesetzte Messverfahren

Stoff	Messwerterfassung	Messverfahren	Messgerät, Probenahme	Richtlinie, Norm
Gesamt-kohlenstoff	Kontinuierlich, Onlinedaten	FID-Verfahren	Bernath Atomic 3006	VDI 3481 Blatt 3, VDI 3481 Blatt 4, EN 13526, EN 12619
Methan, Lachgas	Kontinuierlich, Onlinedaten	IR-Verfahren	ABB Advance Optima URAS 14	VDI 2469 Blatt 2
Methan, Lachgas	Diskontinuierlich, Laboranalyse	GC-Verfahren mit Autosampler	Probenahme mit evakuierten Vials	VDI 2469 Blatt 1
Ammoniak	Diskontinuierlich, Laboranalyse	Nasschemisches Verfahren mit Schwefelsäure	Probenahme mit Desaga-Pumpe und 2 Waschfla-schen	VDI 3496 Blatt 1

Kontinuierliche Messungen

Gesamtkohlenstoff:
Die Probenahme zur kontinuierlichen Bestimmung von Ges.-C erfolgt über eine beheizte Leitung, die zu einem FID geführt wird.
Die Analysenwerte werden während der Probenahme kontinuierlich online aufgezeichnet (A/D-Wandler LABCOM 16 und Software MemoComp, Firma Breitfuss).

Methan, Lachgas:
Die Probenahme zur kontinuierlichen Bestimmung von Methan (CH_4) und Lachgas (N_2O) erfolgt über eine Messgasleitung, die zu der Gasanalytik mit Online-Datenerfassung geführt wird. Das Messgas wird über eine Kondensatabscheidung geleitet und kontinuierlich mittels ND-Infrarotspektroskopie gemessen (Messgasfördereinheit und Gasanalysator Advance Optima URAS 14, Firma ABB). Die Analysenwerte werden während der Probenahme kontinuierlich online aufgezeichnet (A/D-Wandler LABCOM 16 und Software MemoComp, Firma Breitfuss).

Diskontinuierliche Messungen

Methan, Lachgas:
Für die diskontinuierliche Bestimmung von Methan (CH_4) und Lachgas (N_2O) werden Gasproben mit evakuierten Headspace-Vials (20 mL) mittels einer Doppelkanüle durch ein Butylseptum direkt aus dem Messgas entnommen. Die Headspace-Vials werden vor der Probenahme mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe (Vacuubrand, Typ RE 2) bis auf einen Restdruck von 6 mbar evakuiert. Der Restdruck wird mit einem digitalen Vakuum-Meter überprüft (Greisinger Electronic, GDH 12 AN).
Für die N_2O- und CH_4-Analytik wird ein Gaschromatograph (SRI 8610 C) verwendet. N_2O wird am Elektroneneinfang-Detektor (ECD), CH_4 am FID gemessen. Die Quantifizierung der Proben wird mit externen Standards vorgenommen. Für die Emissionsmessungen werden Mischstandards mit Nennkonzentrationen von 0,27 ppmv, 1,5 ppmv und 2,7 ppmv N_2O bzw. 1,7 ppmv, 7,5 ppmv und 16,5 ppmv CH_4 (Air Products Spezialgase) herangezogen.
Für die Berechnungen der N_2O-Konzentrationen wird bis 4 ppmv ein linearer Verlauf der Kalibrierfunktion angenommen, während das Signal für Konzentrationen > 4 ppmv einem Polynom 2. Grades folgt. Der Signalverlauf des FID für CH_4 ist in dem relevanten Konzentrationsbereich linear. Standards werden nach jeweils 20 Proben gemessen, um eine Anpassung der Kalibrierung über die Zeit vornehmen zu können.

Ammoniak:
Die Probenahme zur Bestimmung von Ammoniak (NH_3) erfolgt über eine Messgasleitung, die ohne Gaskühlung über zwei mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen geführt wird (Pumpe Firma Desaga). Die Probenahme des Messgases erfolgt über einen Zeitraum von 30 min durch Absorption in Schwefelsäure gemäß VDI-Richtlinie 3496 Blatt 1. Von der entnommenen Probe wird anschließend im Labor nasschemisch die Konzentration an Ammonium-Stickstoff bestimmt. Das Ergebnis bildet einen Halbstundenmittelwert.

Messung der Volumenströme
Die Volumenströme werden in Rohrleitungen mit Flügelradanemometer oder Staurohrsonden erfasst. Dazu werden 10 Einzelmessungen durchgeführt, aus denen das arithmetische Mittel gebildet wird. Das verwendete Flügelradanemometer ist ein Vane Anemometer Typ 1416, mit einem Messbereich von 0,7–20 m/s, das eingesetzte Staurohr mit Manometer ist ein AIRFLOW-Staurohr mit Digital-Manometer Modell DM30, der Messbereich ist –3.000–3.000 Pa. Während der Emissionsmessungen wird sichergestellt, dass die Volumenströme sehr konstant sind, so dass auf eine kontinuierliche Messung verzichtet werden kann.

Auswertung der Messwerte

Massenkonzentrationen:
Die Massenkonzentration bezeichnet gemäß TA Luft Abschnitt 2.5 a) die Masse der emittierten Stoffe bezogen auf das Volumen von Abgas im Normzustand (273,15 K; 101,3 kPa) nach Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf.
Die Massenkonzentrationen der Stoffe Ges.-C, Methan und Lachgas werden kontinuierlich mit einer Abtastrate von 1 s online erfasst und als Minuten-Mittelwert bzw. 30 s-Mittelwerte aufgezeichnet. An zeitgleich parallelen Messstellen werden Abgasproben für die Bestimmung von CH_4 und N_2O diskontinuierlich entnommen. Der Parameter NMVOC bezeichnet die um die Kohlenstoffkonzentration des Methans verringerte Konzentration von Gesamtkohlenstoff im Messgas gemäß VDI 3481 Blatt 4.
Die Massenkonzentrationen an Ammoniak werden während des Messzeitraumes diskontinuierlich erfasst. Die Probenahme des Abgasstroms erfolgt über einen Zeitraum von 30 min durch Absorption in Schwefelsäure gemäß VDI 3496 Blatt 1 und wird anschließend labortechnisch analysiert.
Die Massenkonzentrationen der gemessenen Stoffe werden in der Einheit mg je m^3 trockene Luft im Normzustand (mg/m^3 (i.N.)) als Halbstundenmittelwerte (HSMW) und als Tagesmittelwerte (TMW) angegeben.

Massenströme:
Der Massenstrom (Emissionsmassenstrom) bezeichnet gemäß TA Luft Abschnitt 2.5 b) die Masse der emittierten Stoffe bezogen auf die Zeit. Der Massenstrom gibt die während einer Betriebsstunde bei bestimmungsgemäßem Betrieb einer Anlage unter den üblichen praktizierten Betriebsbedingungen auftretende Emission an.
Die Massenströme werden mittels Volumenströmen und auftretenden Konzentrationen in den entsprechenden Rohrleitungssystemen errechnet.
Die Massenströme der gemessenen Stoffe werden ermittelt, indem die Massenkonzentration mit dem Abgasvolumenstrom an trockener Luft im Normzustand in der Einheit m^3 (i.N.) je h multipliziert wird. Die Massenströme werden in der Einheit g je h angegeben.

Emissionsfaktoren:
Der Emissionsfaktor bezeichnet gemäß TA Luft Abschnitt 2.5 d) das Verhältnis der Masse der emittierten Stoffe zu der Masse der verarbeiteten Stoffe. In das Massenverhältnis geht die bei bestimmungsgemäßem Betrieb auftretende Emission der gesamten Anlage unter den üblichen praktizierten Betriebsbedingungen (Regelbetrieb) ein.
Die Emissionsfaktoren der gemessenen Stoffe werden ermittelt, indem die Summe des Massenstromes über die Messzeit in der Einheit g durch die während der Messzeit in die biologische Behandlungsstufe eingetragenen Abfälle in der Einheit Mg dividiert wird. Die Massenverhältnisse und damit die Emissionsfaktoren werden in der Einheit g je Mg Feuchtmasse angegeben.

Kohlendioxidäquivalent:
Das Kohlendioxidäquivalent (CO_2-Äq.) stellt eine Maßeinheit für den Vergleich von Emissionen unterschiedlicher Treibhausgase dar, bedeutet jedoch nicht die gleichen Reaktionen bezüglich einer Klimaänderung. Die äquivalente CO_2-Emission wird ermittelt, indem die

Emission eines Treibhausgases mit seinem GWP für einen festgelegten Zeitraum multipliziert wird. Für eine Mischung von Treibhausgasen wird sie ermittelt, indem die äquivalenten CO_2-Emissionen für jedes einzelne Gas addiert werden. Für die Auswertungen in dem vorliegenden Projekt gilt: Ziel der Kompostierung von Bio- und Grünabfällen ist einerseits der Abbau organischer Substanzen und andererseits der Aufbau stabiler Humusformen. Das während der biologischen Stabilisierungsprozesse als mikrobielles Stoffwechselprodukt freigesetzte Kohlendioxid stammt nicht aus fossiler Quelle, sondern aus einer nachwachsenden Ressource und geht somit nicht als klimarelevantes Treibhausgas, sondern klimaneutral in die Bilanzierung ein.
Für die Berechnung des Kohlendioxidäquivalents werden gemäß Fourth Assessment Report (AR4) folgende GWP-Werte für einen Zeitraum von 100 Jahren angesetzt (siehe Tabelle 18): **CH_4 = 25; N_2O = 298** [IPCC, 2007]. Das CO_2-Äq., ermittelt aus den Emissionsfaktoren an Methan und Lachgas, wird in der Einheit kg je Mg Feuchtmasse angegeben.

Tabelle 18: Gegenüberstellung der GWP-Werte für einen Zeitraum von 100 Jahren gemäß Fourth Assessment Report (AR4), Third Assessment Report (TAR) und Second Assessment Report (SAR) des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)

		Methan	Lachgas
Fourth Assessment Report (AR4)	**[IPCC, 2007]**	**25**	**298**
Third Assessment Report (TAR)	[IPCC, 2001]	23	296
Second Assessment Report (SAR)	[IPCC, 1996]	21	310

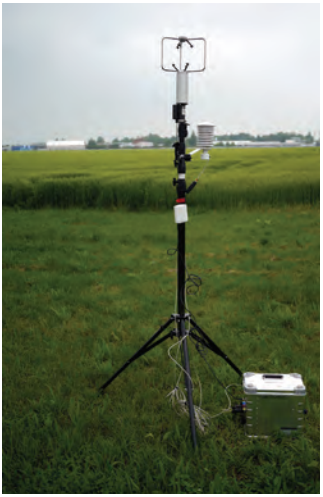
4.16 Bestimmung der Gesamtemissionen aus Biogasanlagen mittels optischer Fernmesstechnik

Tanja Westerkamp, DBFZ

Status:	Etablierte Messmethode zur Erfassung von Emissionen aus Tierhaltung und Deponien. Die Messmethode wird entsprechend der geltenden VDI-Richtlinie, siehe assoziierte Standards, angewendet und kontinuierlich messtechnisch und auf Seiten der Simulation weiterentwickelt.
Assoziierter Standard:	VDI 4285
Anwendungsbereich der Methode:	Quantitative messtechnische Erfassung diffuser, räumlich ausgedehnter Emissionsquellen
Grenzen der Methode:	Keine Lokalisierung von Einzelquellen, untere Nachweisgrenze der Messgeräte, Abhängigkeit von meteorologischen Bedingungen.

Vorteile:	Messmethode erfasst die Konzentrationen von Methan und Ammoniak im Abwind des Quellgebietes und ermöglicht über mikrometeorologische Quelltermrückrechnung die Bestimmung der Emissionsrate der gesamten Anlage.
Forschungsbedarf:	Forschungsbedarf hinsichtlich der Grenzen des mikrometeorologischen Rechenmodells.

Biogasanlagen verfügen neben geführten Emissionsquellen wie etwa der Abluft aus BHKW oder Gasaufbereitung über diffuse Quellen. Darunter fallen Leckagen und Diffusion von Gasen sowie Emissionen aus offener Lagerung von Substraten und Gärresten. Um die Gesamtemissionen einer Anlage zu messen, stellen optische Fernmessverfahren eine geeignete Methode dar. Mit Hilfe eines Absorptionsspektrometers auf Basis durchstimmbarer Diodenlaser (TDLAS – Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer) können im Abwind der Anlage gezielt die Konzentrationen von Methan und Ammoniak über mehrere hundert Meter lange Messtrecken in der bodennahen Atmosphäre erfasst werden. Zeitgleich werden am Standort der Konzentrationsmessungen die Wetterbedingungen erfasst, wobei die Messung des Windes mittels 3D-Ultraschallanemometer von entscheidender Bedeutung ist. Die Messwerte finden Eingang in das Simulationsprogramm „Windtrax“ zur Bestimmung der Emissionsraten der Anlagen über eine Quelltermrückrechnung.



Messtechnik

Zur Messung von Gaskonzentrationen in der Atmosphäre über lange Wegstrecken eignen sich prinzipiell verschiedene Messmethoden. Hier vorgestellt wird ein TDLAS-System in Kombination mit einer Wetterstation, die über ein 3D-Ultraschallanemometer verfügt. Die Geräte sind in Abbildung 21 dargestellt.

Abbildung 21: Links: Laserspektrometer, Rechts: Reflektormodule, Oben: Wetterstation (Quelle: DBFZ)

TDLAS:

Moleküle verfügen je nach Aufbau und Komplexität über eine gewisse Anzahl von Schwingungsmoden. Die Schwingungen werden durch die Absorption von Licht im mittleren Infrarotbereich angeregt. Zusätzlich treten harmonische Oberschwingungen im nahen Infrarotbereich auf. Insbesondere organische Moleküle weisen in diesem Spektralbereich charakteristische Absorptionsspektren auf. Mit Hilfe von Halbleiter-Laserdioden besteht die Möglichkeit, gezielt einzelne Absorptionslinien bestimmter Moleküle über einen Bereich von wenigen Nanometern zu vermessen, um die Konzentration der Stoffe auf dem optischen Pfad des Lasers zu bestimmen. Die Intensität des Laserstrahles nimmt in Abhängigkeit von der Wellenzahl, also der reziproken Wellenlänge des Laserlichtes, gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz exponentiell wie folgt ab:

$$I(\tilde{\nu},L) = I_0(\tilde{\nu}) \exp(-\sigma(\tilde{\nu}) NL) = I_0(\tilde{\nu}) \exp(-S\,\phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) NL) \qquad (18)$$

mit

I	Transmittierte Intensität,
I_0	Ausgangsintensität,
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl,
σ	Absorptionsquerschnitt,
N	Teilchendichte,
L	Optische Weglänge,
S	Linienstärke,
ϕ	Linienformfunktion,
$\tilde{\nu}_0$	Wellenzahl der Linienmitte.

Neben Stärke und Form der Absorptionslinie haben demnach die Länge der Absorptionsstrecke, also die Entfernung zwischen dem Laser und dem Detektor, und die Dichte des untersuchten Gases Einfluss auf die Stärke der Absorption. Sie hängt also direkt von der Anzahl der Moleküle im Strahlgang ab. Bei gleichmäßiger räumlicher Verteilung des nachzuweisenden Gases verbessert sich somit die Auflösung mit der Länge der Absorptionsstrecke. Daraus ergibt sich für die Messungen, dass die Messstrecken möglichst lang sein sollten, jedoch nicht allzu weit aus dem Bereich der emittierten Wolke herausragen sollten, um eine optimale Auflösung zu erhalten. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 22 schematisch verdeutlicht.

Die Auflösung der Open Path TDLAS-Geräte des Herstellers Boreal Laser Inc. für Methan und Ammoniak wird mit 1 ppm · m angegeben. Bei einer optischen Weglänge von 10 m beträgt die Auflösung demnach 0,1 ppm, bei 1.000 m Messstrecke 0,001 ppm. Allerdings erhöht sich mit zunehmender Pfadlänge der Einfluss atmosphärischer Störungen. Die Nachweisgrenzen werden für einen Pfad von 200 m Länge mit 0,03 ppm angegeben.

Das System ist so aufgebaut, dass sich der Laser und eine als Detektor verwendete Fotodiode in einem gemeinsamen Gehäuse befinden. Zentrales Element ist die für das jeweilige Zielgas geeignete Laserdiode. Ihr Laserstrahl trifft auf einen Strahlteiler. Der eine Teilstrahl verlässt das Gehäuse, durchquert die zu messende Luft, wird von einem Reflektormodul

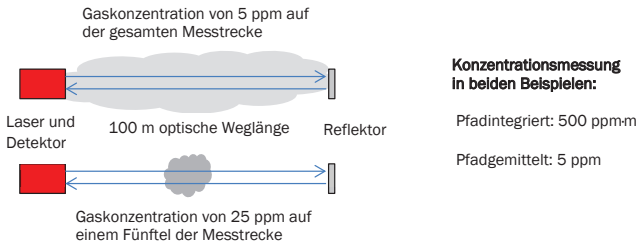


Abbildung 22: Schematische Darstellung pfadintegrierter und pfadgemittelter Konzentrationsangaben (Quelle: DBFZ)

in bis zu 500 m Entfernung reflektiert und nach dem Wiedereintritt in das Gehäuse von der Fotodiode detektiert. Der andere Teil des Strahls wird durch eine interne Referenzzelle geleitet. Eine weitere Fotodiode detektiert den Strahl, der die Referenzzelle durchquert hat. Anschließend werden das Mess- und das Referenzsignal verglichen, um die Gaskonzentration auf der Messstrecke zu bestimmen. Auf diese Weise erfolgt eine kontinuierliche Kalibrierung. Mit Hilfe einer softwaregesteuerten Halterung mit Schwenk- und Neigefunktion können die Laser mehrere Reflektoreinheiten automatisch sequenziell anfahren.
Ein notwendiges Zubehör für die Auswertung der Messungen ist ein Laserentfernungsmesser für Entfernungen von bis zu 500 m.

Wetterstation:
Für die Ermittlung von Emissionsraten anhand der gemessenen Konzentrationen ist die Messung der Windverhältnisse in Bodennähe unerlässlich. Zu diesem Zweck ist bei der Verwendung der Simulationssoftware Windtrax der Einsatz eines 3D-Ultraschallanemometers eine gut geeignete Möglichkeit. Weiterhin müssen Temperatur und Druck in der Umgebung der Messstrecken aufgezeichnet werden.

Messaufbau
Für die Abschätzung der Gesamtemissionen der Biomethananlagen werden lange Messpfade in der Abwindfahne der Anlagen in ca. ein bis zwei Meter Höhe aufgebaut. In Abhängigkeit von der Größe der Anlage, der Entfernung zur Anlage und der Windgeschwindigkeit können Entfernungen zwischen Spektrometer und Reflektor von etwa 100 m bis zu 500 m zum Einsatz kommen. Zu beachten ist hierbei, dass die Messungen in ausreichender Entfernung von der Anlage erfolgen, um Turbulenzstörungen der Konzentrationsmessungen zu vermeiden. Allerdings sollte die Entfernung auch nicht zu groß gewählt werden, da mit zunehmender Entfernung die Konzentration der zu messenden Gase abnimmt. Unter Umständen ist nicht bei allen Anlagen für jede Windrichtung eine störungsfreie Messung möglich, da weitere Bebauungen oder Bäume zusätzlich stören können. Weiterhin ist stets zu klären, inwieweit die Möglichkeit besteht, die Messstrecken auf benachbarten Feldern aufbauen zu können. In den Sommermonaten können Ackerfrüchte mit hohem Wuchs (z. B. Mais) unter Umständen hinderlich sein. Wichtig sind zudem Messungen der Hintergrundkonzentrationen. Insbesondere Methan kommt natürlich in der Atmosphäre vor. Da

die Konzentration einen Tagesgang aufweist, empfiehlt es sich den Hintergrund zu verschiedenen Tageszeiten zu messen.

Quelltermrückrechnung

Bewährte und in zahlreichen Bereichen Anwendung findende Methoden der Ausbreitungsrechnung und der Quelltermrückrechnung basieren auf Lagrange'schen Stochastik-Modellen (VDI 3945 BLATT 3, 2000; Schürmann, 2007; Vesala et al., 2008; Wilson & Sawford, 1996). In solchen Modellen werden Teilchen auf ihrem Weg entlang von Trajektorien, also Flugbahnen aus der Perspektive der Teilchen selbst betrachtet. Die Simulation einer Vielzahl solcher Trajektorien unter Berücksichtigung meteorologischer Einflussgrößen erlaubt die numerische Bestimmung von Emissionsflüssen. Dabei ist zwischen zwei Ansätzen zu unterscheiden: Dem Vorwärts-Modell und dem Rückwärts-Modell.

Vorwärts rechnende Lagrange-Modelle ermitteln die Ausbreitung eines Stoffes von einer festgelegten Punkt- oder Flächenquelle. Dieses Verfahren schreibt bspw. die „Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft für die Ermittlung der Ausbreitung von Emissionen aus schadstoffemittierenden Anlagen" vor (TA Luft, 2002). Eine beispielhafte Umsetzung ist im Programm Austal2000 implementiert (Ing.-Büro Janicke, 2011). Will man jedoch mit Hilfe eines Vorwärts-Modells von gemessenen Konzentrationen auf die Quellstärke diffuser Quellen in der Umgebung schließen, ist dieses Vorgehen sehr rechenintensiv, da eine Vielzahl von simulierten Teilchen nicht den Ort der Konzentrationsmessung passieren wird (Schmid, 2002). Um statistisch aussagefähige Ergebnisse zu erhalten, müssen insbesondere bei Flächenquellen sehr viele Trajektorien bestimmt werden.

Flesch et al. (1995) entwickelten daher eine Methode, die ausgehend von den gemessenen Konzentrationen rückwärts in der Zeit rechnet. Das Modell simuliert die Flugbahnen tausender Luftpakete vom Ort der Konzentrationsmessung ausgehend rückwärts und ermittelt für jedes Paket, an welcher Stelle es zuletzt den Boden berührt hat. Auf diesem Weg ergibt sich ein Katalog der Verteilung von Bodenberührungen. Sind Standort und Ausdehnung der Emissionsquelle gegeben, wird der Anteil der Bodenberührungen, die innerhalb des Quellgebietes auftreten, berechnet. Zusammen mit den gemessenen Konzentrationen wird aus dieser Größe die Emissionsrate der Quelle abgeleitet. Mittlerweile hat sich dieses Verfahren als backward-Lagrangian Stochastic (bLS)-Modell etabliert und ist in der kostenlosen Software Windtrax implementiert (Thunder Beach Scientific, 2011). Ein großer Vorteil dieser Methode basiert auf dem einfachen Versuchsaufbau. Die Konzentrationsmessungen in der Abwindfahne können in ein bis zwei Metern Höhe über dem Boden erfolgen (Harper et al., 2011).

Neben den gemessenen Konzentrationen sowie Lage, Größe und Form des Quellgebietes sind folgende meteorologische Eingangsdaten für die Berechnungen in Windtrax erforderlich: Temperatur, Umgebungsdruck, Windrichtung und Windgeschwindigkeit in drei Dimensionen. Bei Verwendung der Messwerte eines 3D-Ultraschall-Anemometers werden aus diesen Daten sämtliche für die Simulation benötigten mikrometeorologischen Größen wie etwa die Rauhigkeitslänge z_0, die Obukhov-Länge L_0 und die Schubspannungsgeschwindigkeit u^* sowie die Standardabweichungen der Windgeschwindigkeiten errechnet. Die Rauhigkeitslänge bezeichnet die Höhe, auf der die Windgeschwindigkeit aufgrund des logarithmischen Windprofils in der bodennahen Atmosphäre verschwindet. Sie ist abhängig von der Beschaffenheit und Bewuchshöhe des Bodens. Sie kann aus der Struktur turbulenter

Felder in Oberflächennähe bestimmt werden (Foken, 2003). Die Obukhov-Länge ist ein Maß für die Stabilität der Atmosphäre. Sie gibt die Relation zwischen dynamischen, thermischen und Auftriebsprozessen an. Bei stabiler Schichtung, also z. B. in klaren, windstillen Nächten, ist L_0 positiv. Bei labiler Schichtung, bspw. an sonnigen Nachmittagen, ist L_0 negativ. Bei neutraler Schichtung, wie sie bei bewölktem Himmel und / oder starkem Wind auftritt, geht $|1/L_0|$ gegen 0. Die Schubspannungsgeschwindigkeit ist mit der Windgeschwindigkeit verknüpft und ist ein Maß für den vertikalen Transport einer horizontalen Bewegung nahe der Oberfläche.
Zahlreiche Experimente konnten zeigen, dass Windtrax unter Berücksichtigung bestimmter Einschränkungen zur Ermittlung diffuser Emissionen gut geeignet ist. Zum einen wurde dieses Verfahren in verschiedenen Gasfreisetzungsexperimenten getestet, siehe z. B. (Crenna et al., 2008; Flesch et al., 2005a; Gao et al., 2010; McGinn et al., 2006). Die errechneten Gasmengen wurden anschließend mit der tatsächlich freigesetzten Gasmenge verglichen. Eine Aufstellung der Ergebnisse aus 12 solcher Studien lieferte für das Verhältnis von berechneten zu freigesetzten Emissionen einen Mittelwert von 98 %. Der Mittelwert der Standardabweichungen liegt bei 21 % (Harper et al., 2010). Zum anderen wurden mit dieser Methode die Emissionen von Viehherden (Laubach & Kelliher, 2005; Laubach, 2010) und -ställen (Flesch et al., 2005b), Schweinefarmen mit Bioethanolerzeugung (Harper et al., 2010) sowie einer Biogasanlage (Flesch et al., 2011) ermittelt und teilweise mit anderen Methoden verglichen.

Für den Einsatz der Quelltermrückrechnung mittels Windtrax zur Bestimmung der Emissionsraten von Biogasanlagen ergeben sich folgende Einschränkungen (Flesch et al., 2004):

- Das Rechenmodell Windtrax basiert auf der Monin-Obukhov'schen Ähnlichkeitstheorie. Daraus ergeben sich Einschränkungen bezüglich der Gültigkeit des Modells. Erfahrungen haben gezeigt, das Messungen nur verwertbar sind, wenn $u^* \geq 0{,}15$ m/s und $|L_0| \geq 10$ m ist.
- Eine Idealisierung von dreidimensionalen Aufbauten als Flächenquellen erfordert einen Abstand der Konzentrationsmessungen von der Quelle von ca. zehn Mal der Höhe der Hindernisse. Dieser Abstand ist auch aufgrund der Störung des Windfeldes durch die Aufbauten zu beachten.
- Der Abstand zwischen der Quelle und der Messung sollte klein genug sein, dass die Konzentrationen unter Berücksichtigung des Hintergrundes genau genug gemessen werden können.
- Die Positionierung der Messstrecken sollte so erfolgen, dass der wirksame Einflussbe-reich der Trajektorien mindestens 50 % des Quellgebietes abdeckt. Dieser Punkt ist insbesondere bei Änderungen der Windrichtung während der Messungen zu beachten.
- Es empfiehlt sich, die Messungen (Konzentration und meteorologische Daten) über 10 bis 30 min zu mitteln.

Messergebnisse

Die Konzentrationsmesswerte werden als pfadintegrierte Konzentration in der Einheit ppm*m angegeben. Bei einer Hintergrundkonzentration von 2 ppm in der Luft ergibt sich beispielsweise auf einer 500 m langen Messstrecke eine pfadintegrierte Konzentration von 1000 ppm*m. Die Messgenauigkeit liegt bei diesem Beispiel unter Voraussetzung guter Sichtverhältnisse bei wenigen ppm*m. Die Messung der Länge ist auf einen Meter genau möglich.

Abweichungen von mehr als 10 ppm*m vom natürlichen Hintergrund sind in der Regel gut nachweisbar. Für obiges Beispiel bedeutet das, dass eine mittlere Konzentrationserhöhung von 20 ppb auf der Messstrecke detektiert werden kann.

Der Hintergrund an Ammoniak in der bodennahen Atmosphäre ist sehr gering aber abhängig von Bewuchs des Untergrundes. Die Werte bewegen sich an der Nachweisgrenze des Messgerätes. Um eine Konzentrationserhöhung durch die Biogasanlage sicher nachweisen zu können, sollte ein um mindestens 20 ppm*m erhöhter Messwert vorliegen.

Die Erhöhung des Messwertes durch Emissionen aus der Anlage hängt direkt mit der Entfernung der Messstrecke zur Anlage und der Windstärke zusammen. Ohne ein mikrometeorologisches Ausbreitungsmodell ist eine direkte Aussage zur Emissionsrate anhand der gemessenen Konzentration nicht möglich. Windtrax besitzt eine graphische Bedienoberfläche in der eine Skizze des Messaufbaus gezeichnet wird. Gemessene Konzentrationen und Wetterdaten können über eine Eingabedatei bereitgestellt werden. Empfohlen werden Mittelwerte von 10 bis 30 Minuten. Die Simulation läuft je nach Rechenleistung, Anzahl der simulierten Teilchen und Anzahl der Messreihen einige Minuten bis Stunden. Die Ergebnisse können in eine Ausgabedatei geschrieben werden. Als Ergebnis erhält man eine Emissionsrate der Anlage in beispielsweise kg/h sowie die dazugehörige Standardabweichung. Außerdem werden mikrometeorologische Kenngrößen ermittelt, die ein zusätzliches Maß für die Güte der Simulation sind. Über die ausgegebene Emissionsrate, die Dichte des gemessenen Gases im Normzustand und die Produktionsmenge der Anlage lassen sich Emissionsfaktoren für die jeweilige Anlage ableiten.

5 Methoden zur Ermittlung der physikalischen Parameter

5.1. Partikelgrößenverteilung

Marc Lincke, Karin Jobst, Fraunhofer IKTS

Status:	In der Entwicklung / Validierung
Assoziierte Standards:	In Anlehnung an ISO 13320 (2009) und ISO 13322-2 (2005)
Anwendungsbereich:	■ Substratart: biogene Substrate jeglicher Zusammensetzung ■ TS-Bereich: 0 %–100 % ■ Grenzen der Methode: Messbereich Partikelgröße (0,1 µm–20 mm) ■ Vorteil: Einfache und robuste Methode, Großer Messbereich
Forschungsbedarf:	Weiterer Untersuchung, statistischer Absicherung sowie Validierung mit Modellsubstrate mit bekannter granulometrischer Zusammensetzung in Kombination mit entsprechenden Bilanzrechnungen

Die in der Biogaserzeugung eingesetzten Substrate, Prozessmedien und anfallenden Reststoffe stellen sehr inhomogene Stoffsysteme dar, welche durch unregelmäßige Partikelform und Faserstruktur sowie durch eine breite Partikelgrößenverteilung gekennzeichnet sind. Sowohl für die Bewertung als auch für die Optimierung von verfahrenstechnischen Prozessen im Rahmen der Biogaserzeugung ist die Kenntnis als auch die Einstellung eines optimalen granulometrischen Zustandes von großer Bedeutung. Er hat besonders bei schwer abbaubaren Substraten, direkten Einfluss auf die biologische Abbaubarkeit sowie auf die Viskosität und somit auf die Mischgüte des Gärsubstrates.
Am Fraunhofer IKTS konnte im Rahmen eines Verbundvorhabens, welches mit Mittel der europäischen Union und des Freistaates Sachsens finanziert wurde, ein Messverfahren mit zugehöriger Messvorschrift für diese Stoffsysteme entwickelt werden. Dabei wird der Ansatz verfolgt, Messverfahren zu kombinieren und die Ergebnisse zu einer Verteilungskurve zusammenzufassen. Diese Herangehensweise ist notwendig, da die in Biogasanlagen eingesetzten Stoffsysteme in der Regel hohe Verteilungsbreiten vom µm- bis in den cm-Bereich aufweisen und deshalb mit einem einzelnen Messverfahren granulometrisch nicht erfasst werden können.
In einem ersten Schritt erfolgt die Fraktionierung in Grob- und Feinanteil bei einem Trennschnitt von 1 mm. Die Bewertung des Feinanteils wird mittels Laserbeugespektroskopie und die des Grobanteils mit Hilfe einer quantitativen Bildanalyse durchgeführt. Die Vorge-

hensweise wird im Folgenden näher erläutert. In Abbildung 23 ist das Prinzip der granulometrischen Bewertung entsprechend der Messvorschrift des Fraunhofer IKTS dargestellt. Die vorgestellte Methode wird im IKTS gegenwärtig mit weiteren Messungen überprüft und untersetzt, um eine breitenwirksame Etablierung zu ermöglichen und abzusichern.

Probenahme und Probenvorbereitung

Für eine aussagekräftige Analyse ist vor allem eine repräsentative Probe wichtig, welche die Eigenschaften des Substrates im Silo bzw. Fermenter bestmöglich widerspiegelt. Die Probenahme, Konservierung und der Transport erfolgen nach den Vorgaben der VDI-Richtlinie 4630.

Materialien und Geräte

Analysensieb (Siebweite 1 mm)
Bechergläser
Waage
Trockenschrank
Laserbeugespektroskopie (Mastersizer S2000)
Quantitatives Bildanalysesystem (FibreShape/QicPic)

Durchführung

Das zu bewertende Substrat wird mit Hilfe eines Siebes (Maschenweite 1 mm) in Fein- und Grobanteil getrennt. Hierfür wird eine je nach Substratart definierte Menge auf das Sieb gegeben und mit Wasser gespült, bis im Durchgang keine Partikel mehr sichtbar sind. Für die Auswertung der Grobfraktion werden mindestens 3000 bewertbare Partikel benötigt. Die

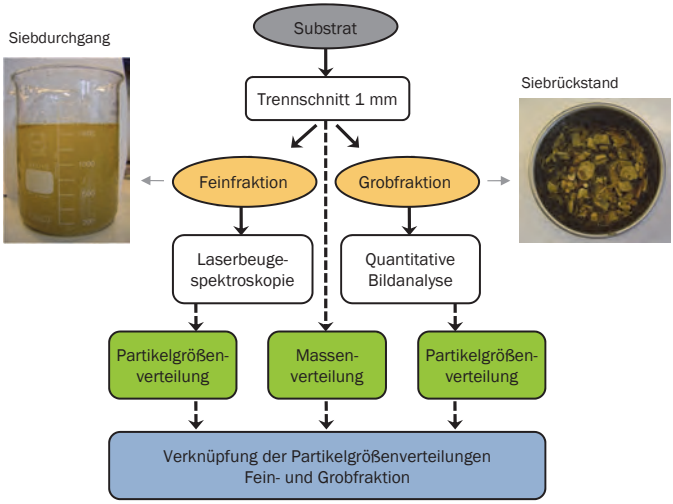


Abbildung 23: Prinzip der granulometrischen Bewertung (Quelle: IKTS)

Untersuchungen des Fraunhofer IKTS zeigen, dass die benötigten Proben- und Spülwassermengen substratspezifisch sehr unterschiedlich sein können. Der Siebrückstand wird in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
Unabhängig von der granulometrischen Bewertung der Fein- und Grobfraktion wird der Grobstoffanteil mit Hilfe Gleichung 19 berechnet und auf den Trockenrückstandsgehalt, welcher nach DIN 38414 Teil 2 ermittelt wird, bezogen.

$$GS = \frac{\left(m_{\text{Sieb getrocknet}} - m_{\text{Sieb leer}}\right) \cdot 100}{TR \cdot m_{\text{Einwaage}}} \qquad (19)$$

GS	Grobstoffanteil	(%_TR)
$m_{Siebleer}$	Masse leeres Sieb	(g)
$m_{Siebgetrocknet}$	Masse Sieb mit getrockneter Probe	(g)
TR	Trockenrückstand	(%)
$m_{Einwaage}$	Masse Einwaage Probe	(g)

Der Feinanteil im Spülwasser wird direkt nach der Siebung mit Hilfe der Laserbeugespektroskopie vermessen. Bei diesem Messverfahren wird ein monochromer Laserstrahl durch die in der Suspension enthaltenen Partikel gebeugt, wobei die Stärke der Beugung von der Größe der Partikel indirekt proportional abhängt. Partikel mit einem großen Durchmesser beugen den Laserstrahl nur wenig. Das gebeugte Licht wird durch Photodetektoren gemessen, welche in verschiedenen Winkeln angebracht sind. Mit Hilfe der Lichtbeugungstheorie kann aus dem so erzeugten Beugungsbild (winkelabhängige Lichtintensität) die Partikelgrößenverteilung berechnet werden.[1] Die Durchführung der Messung erfolgt nach einer internen Messvorschrift sowie in Anlehnung an die ISO 13320. Auf der Basis der bewerteten Beugung werden volumenäquivalente Partikelgrößen x_{EQPV} berechnet, welche als Dichteverteilung $q_3(x_{EQPV})$ oder Summenverteilung $Q_3(x_{EQPV})$ der Mengenart Volumen dargestellt werden. Für die weiteren Betrachtungen wird angenommen, dass der Kugeldurchmesser x_{EQPV} mit dem des Flächendurchmessers x_{EQPC} identisch ist. Die Überprüfung dieses empirischen Ansatzes erfolgt für biogene Substrate momentan in laufenden Forschungsarbeiten.
Die getrocknete Grobfraktion wird mit Hilfe einer quantitativen Bildanalyse charakterisiert. Die Messung erfolgt nach einer internen Messvorschrift. Im Ergebnis liegt eine Anzahlverteilung Q_0 der bewerteten Partikel-Konturdaten vor.

Auswertung der Daten

Voraussetzung für die Verbindung zweier Partikelgrößenverteilungen ist die Überschneidung der Messbereiche der beiden Methoden, d. h. die maximale Partikelgröße des Feinanteils muss gleich oder größer der minimalen Partikelgröße des Grobanteils sein. Weiterhin müssen beide Verteilungsfunktionen einheitliche Mengenarten sowie vergleichbare Dispersitätsgrößen bzw. daraus abgeleitete Partikelgrößen aufweisen.
Aus diesem Grund wird eine Dispersitätsgrößen- und Mengenartkonvertierung der Verteilungsfunktion der Grobfraktion notwendig. Im ersten Schritt werden die Konturdaten eines jeden Partikels in jeweils einem Wert verdichtet, dem projektionsflächengleichen Durch-

[1] http://www.malvern.de/ProcessGer/systems/laser_diffraction/technology/ technology.htm (21. 12. 2011)

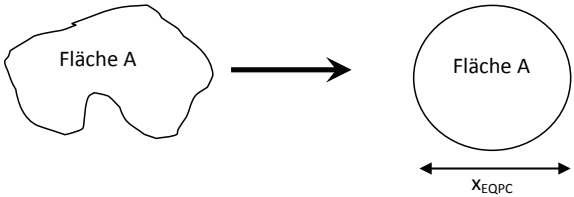


Abbildung 24: Durchmesser des projektionsflächengleichen Kreises (x_{EQPC}) (Quelle: IKTS)

messer x_{EQPC} (siehe Abbildung 24), welcher als Dichteverteilung $q_0(x_{EQPC})$ bzw. Summenverteilung $Q_0(x_{EQPC})$ der Mengenart Anzahl vorliegt.
Anschließend erfolgt die Umrechnung der Mengenart von e = 0 (Anzahl) in *r* = 3 (Volumen) entsprechend nachfolgender Gleichungen.

$$q_r(x) = \frac{x^{r-e}}{M_{r-e,e}} \cdot q_e(x) \tag{20}$$

$$M_{r-e,e} = \int_{x_{min}}^{x_{max}} x^{r-e} \cdot q_e(x)dx \tag{21}$$

$$Q_r(x) = \int_{x_{min}}^{x} h_r(x)dx \tag{22}$$

x	Partikelgröße
$q_r(x)$	Dichteverteilung
$Q_r(x)$	Summenfunktion
$M_{r-e,e}$	Moment
Index e	Angabe der vorhandenen Mengenart
Index r	Angabe der gesuchten Mengenart

Liegen danach die Partikelgrößenverteilungen für die Fein- und Grobfraktion in der gleichen Mengenart und Dispersitätsgröße vor, können beide Dichtefunktionen bzw. Summenfunktionen mit Hilfe von Softwaretools und unter Berücksichtigung der aus dem Parameter *GS* (Gleichung 19) abgeleiteten Mengenanteile für die Grob- und Feinfraktion zu einer Dichtefunktion bzw. Summenfunktion zusammengeführt werden (vgl. Abbildung 25).

Forschungsbedarf
Die Methodik bedarf in der Zukunft weiterer Untersuchung und statistischer Absicherung. Dies soll durch die Anwendung der Prozedur auf Modellsubstrate mit bekannter granulometrischer Zusammensetzung in Kombination mit entsprechenden Bilanzrechnungen erreicht werden.

5.2 Bestimmung der Oberflächenspannung

Lucie Moeller, Kati Görsch, UFZ

Status:	Diese Methode entspricht dem allgemeinen Standard.
Assoziierte Standards:	Ring-, Platte- und Bügel-Methode
Substrate / Materialien:	Diese Methode eignet sich nur für Proben mit Trockensubstanzgehalt bis ca. 6 %
Messbereich:	0,1 – 100 mN/m
Nachteile:	Bei zweiphasigen Systemen (z. B. Öl / Wasser) kann sich während der Messung das Gemisch in der Spritze trennen
Vorteile:	Keine Benetzungsprobleme wie bei Ring-, Platte- und Bügel-Methode
	Geringer Probenbedarf (0,25 mL bis 5 mL)
Forschungsbedarf:	Für diese Methode gibt es keinen Forschungsbedarf.

Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit hängt mit der Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen zusammen. Je niedriger die Oberflächenspannung ist, desto einfacher kommt es zur Bildung von Schaum. Um die Neigung der Gärsubstanz zum Schäumen zu überprüfen, wird ihre Oberflächenspannung mit Hilfe einer sog. Tropfenvolumen-Methode bestimmt. Das Messprinzip beruht auf der Bildung eines Tropfens an dem Ende einer Kapillare, wobei die Dauer der Entstehung bis zum Abfallen des Tropfens von der Oberflächenaktivität der untersuchten Flüssigkeit abhängt.

Probenaufarbeitung:
Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wird der Zentrifugenüberstand (Fugat) der Probe verwendet. Dazu wird die Probe in 50 mL-Zentrifugenröhrchen für 20 min bei 5.300 rpm und 20 °C (Gerät: Avanti 30 Centrifuge, Fa. Beckman) zentrifugiert. Der Überstand wird durch ein Sieb (Maschenweite: 0,75 mm) filtriert. Für die Berechnung der Oberflächenspannung wird die Angabe der Dichte der zu untersuchenden Probe benötigt. Dafür wird die Dichte des Fugates durch Auswiegen eines bestimmten Volumens bestimmt (Dreifachbestimmung mit einer Mittelwertbildung).

Messvorgang:
Als Messgerät wird ein Tropfenvolumen-Tensiometer (Gerät: Lauda TV T-1, Fa. Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG) verwendet. Die Apparatur wird mit Hilfe des Programms Lauda-Software (Version 2.2) (Fa. Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG) gesteuert.
Etwa 2 mL des Fugates werden mit der Spritze aufgezogen, in die Apparatur eingespannt und für mindestens 5 min mit Hilfe eines dazu geschalteten Thermostaten auf 26 °C temperiert. Für die Berechnung der Oberflächenspannung benötigt das Programm die Eingabe der Dichte der zu bestimmenden Probe. Für die Bestimmung der Oberflächenspannung werden folgende Parameter gewählt: Modus STD (Standard-Modus mit konstanter Abtropfrate), Red. Ein (Reduziermodus: gleichmäßige Einzeltropfenbildung). Während der Mes-

sung wird von insgesamt acht Tropfen die Oberflächenspannung bestimmt und als Mittelwert ausgegeben. Details zur Messung befinden sich im Handbuch zum Gerät.
Die Messung wird einmal wiederholt und der Mittelwert gebildet.

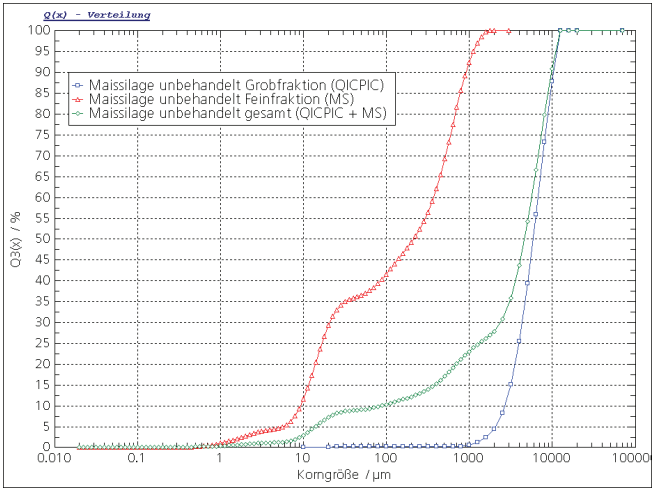


Abbildung 25: Summenverteilung $Q_3(x)$ Maissilage unbehandelt (Quelle: IKTS)

5.3 Bestimmung des Schaumpotenzials mit dem „Bubble-Test“

Lucie Moeller, Kati Görsch, UFZ

Status:	Diese Methode wurde für die Bestimmung der Schaumneigung von belebten Schlämmen entwickelt.
Substrate / Materialien:	Keine Beschränkungen
Grenzen der Methode:	Der Filter kann sich zusetzen und muss aufwendig gereinigt werden.
Forschungsbedarf:	Für diese Methoden gibt es keinen Forschungsbedarf.

Schaumbildung im Prozess der anaeroben Vergärung ist ein häufiges Phänomen und kann ernsthafte Folgen für den Betrieb einer Biogasanlage haben (Moeller et al., 2012). Trotzdem befindet sich die Forschung zur Schaumbildung im Biogasprozess relativ am Anfang. Neue Methoden für die Untersuchung des Schäumens müssen entwickelt werden bzw. Methoden aus anderen Gebieten auf ihre Nutzung im Bereich der anaeroben Vergärung getestet werden. Eine Möglichkeit der Erforschung der Schaumbildung von Mischungen

und der entschäumenden Wirkung von Antischaummitteln bietet die Nutzung des sog. „Bubble-Tests“.

Beschreibung der Methode

Die Neigung eines flüssigen Gemisches zur Schaumbildung kann mit Hilfe eines Schaumgenerators bestimmt werden. Hierbei handelt es sich um einen Messzylinder, der im unteren Bereich mit einer Fritte zum Einblasen von Gas ausgestattet ist (Abbildung 26).
50 mL eines flüssigen Gemischs (z. B. Gärmaterial oder Modellschaum mit vergleichbarer Stabilität des in Biogasanlagen auftretenden Schaums, z. B. eine 0,5 %-ige Lösung von Eiweißpulver in destilliertem Wasser) werden in den Messzylinder eingefüllt. Durch Einblasen von Stickstoff (10 L/h) über einen definierten Zeitraum (5 Minuten) wird im vorgelegten

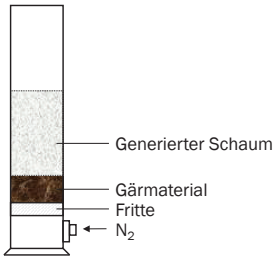


Abbildung 26: Schema des Schaumgenerators zur Bestimmung des Schaumpotenzials eines flüssigen Gemischs (Quelle: UFZ)

Gemisch die Schaumbildung generiert. Auf der Basis der Schaumentwicklung können die Schaumneigung, das Schaumpotenzial und die Schaumstabilität der Flüssigkeit ermittelt werden (Ganidi, 2008).
Die **Schaumneigung** wird als Höhe des Schaums nach fünf Minuten Begasung, bezogen auf das Gewicht der Trockensubstanz des Gärmaterials, ermittelt:

$$\text{Schaumneigung} = \frac{h_{Schaum}[mm]}{m_{TS}[g]} \tag{23}$$

Das **Schaumpotenzial** wird als Volumen des generierten Schaums (V_{Schaum}), bezogen auf die Gasdurchströmungsgeschwindigkeit (F_{N2}) nach 5 Minuten Generationszeit, berechnet:

$$\text{Schaumpotenzial} = \frac{V_{Schaum}[mL]}{F_{N_2}[mL/min]} \tag{24}$$

Die **Schaumstabilität** wird als Volumen des generierten Schaums ($V_{Schaum,\ t=1h}$) eine Stunde nach der Beendigung der Begasung, bezogen auf die Gasdurchströmungsgeschwindigkeit (F_{N2}), berechnet:

$$\text{Schaumstabilität} = \frac{V_{\text{Schaum, t=1h}}[\text{mL}]}{F_{N_2}[\text{mL/min}]} \quad (25)$$

Mit dieser Methode kann beispielsweise die Effektivität der Antischaummittel beurteilt werden. Hierfür eignet sich die Nutzung des Modellschaums, da die Versuche gut reproduzierbar sind und der Modellschaum besonders gut aufschäumbar ist (Abbildung 27). Dadurch werden die Effekte der Entschäumer besser sichtbar. Hierfür wird zur Eiweißpulver-Lösung zur Herstellung des Modellschaums vor ihrer Einbringung in den Schaumgenerator eine gewisse Menge des Entschäumers zugegeben, sodass das Verhältnis von Schaum generierender Lösung zum Entschäumer der Relation in einer Biogasanlage entspricht (z. B. 0,002 Vol.-%). Die Wirkung des Entschäumers wird dann aufgrund des Unterschieds zwischen Bubble-Test ohne und mit Antischaummittel bewertet. Für die Sicherung der Ergebnisse sollte jeder Versuch mindestens einmal wiederholt werden.

Abbildung 27: Schaumgenerator mit Modellschaum

5.4 LEIPZIGER SCHAUMTESTER – Testset zur Bestimmung der Schaumneigung von Substrat im aktiven Gärmaterial

Lucie Moeller, Yvonne Köster, Andreas Zehnsdorf, UFZ

Status:	Das Testset wird in der Praxis getestet und ist voraussichtlich ab September 2013 bei der Firma Eismann & Stöbe GbR zu beziehen.
Anwendungsbereich der Methode:	Nassvergärung im mesophilen und thermophilen Betrieb
Substrate / Materialien:	Gärmaterial sollte einen TS-Gehalt kleiner 12 % haben. Alle Substrate können getestet werden, allerdings ist in manchen Fällen ihre Zerkleinerung notwendig.
Grenzen der Methode:	Bisher sind keine Nachteile bekannt.
Vorteile:	Es gibt zurzeit keine vergleichbare Methode.
Forschungsbedarf:	Für diese Methoden gibt es keinen Forschungsbedarf.

Die Bildung von Schaum gehört zu den häufigsten Störungen im Prozess der anaeroben Vergärung bei der Biogasproduktion. Obwohl die Folgen den Anlagenbetreibern sehr wohl bekannt sind, sind die Ursachen der Schaumbildung für sie oft nicht nachvollziehbar. Vor allem Biogasanlagen, die biogene Rest- und Abfallstoffe vergären, sind von der Schaumbildung besonders betroffen (Moeller et al., 2012). Der Grund liegt hauptsächlich im stetigen Wechsel der Substratquantität und -qualität. Deswegen wurde eine einfache und praxis-

Abbildung 28: Leipziger Schaumtester

nahe Methode entwickelt, die den Anlagenbetreibern eine relativ schnelle Einschätzung der Gefahr einer Schaumbildung in ihrem Biogasfermenter ermöglicht. Besonders vorteilhaft ist dabei, wenn die Schaumneigung eines neuen, dem Anlagenbetreiber bis dato unbekannten Substrates vor dessen Einbringung in den Biogasfermenter abgeschätzt werden kann.

Beschreibung der Methode

Die Abschätzung der Fähigkeit eines Substrates, in Kombination mit gegebenem Gärmaterial Schaum zu bilden, ist mit Hilfe des einfach zu bedienenden Testsets „LEIPZIGER SCHAUMTESTER“ (Abbildung 28, (Moeller et al., 2013)) möglich. Vorteilhaft ist dabei, dass keine aufwendige Analytik notwendig ist und der Test direkt vor Ort zeitnah durchgeführt werden kann. Bei der Anlieferung eines Substrats wird ein Aliquot zum aktiven Gärmaterial gegeben und bei konstanter Temperatur einige Stunden stehen gelassen. Dabei wird die Schaumentwicklung beobachtet. Auf der Basis dieser Information kann der Anlagenbetreiber beurteilen, welche Schritte er unternehmen muss, um in der Biogasanlage eine starke Schaumbildung zu vermeiden (beispielsweise: Substrat nicht verwenden oder in kleineren Gaben dosieren).

Versuchsdurchführung

Vorbereitende Maßnahmen:

Eine Probe des aktiven Gärmaterials soll aus dem Fermenter entnommen werden und, wenn das Material zu inhomogen erscheint, durch ein Sieb (Maschenweite 10 mm) gegeben werden. Für die Durchführung des Tests ist es vorteilhaft, den TS-Gehalt des Substrates zu kennen.

Testdurchführung (Abbildung 29):

2 % (w/w) Substrat (bezogen auf Trockensubstanzgehalt des Substrats) werden in die Testflasche eingewogen und mit aktivem Gärmaterial vermischt. Das Endgewicht der Versuchsmasse (Gärmaterial und Substrat) soll 500 g betragen. Eine gründliche Durchmischung des Flascheninhaltes vor dem Versuchsstart ist unerlässlich. Die Testflasche wird dann mit einem Deckel, der mit einer Druckentlastung versehen ist, verschlossen und im LEIPZIGER SCHAUMTESTER bei 37 °C (mesophil) oder 55 °C (thermophil) inkubiert. Die Dauer des Tests ist abhängig von der Aktivität des genutzten Gärmaterials und seiner Temperatur zum Zeitpunkt des Testbeginns. Es ist vorteilhaft, den Test mindestens 12 Stunden, vorzugsweise aber 24 Stunden laufen zu lassen. Danach kann die Testflasche entnommen und die Intensität der Schaumbildung beurteilt werden. Da auch das vorhandene Gärmaterial Schaum bilden kann, sollte eine Kontrolle ohne Zusatz von Substrat durchgeführt werden.

Die Intensität der Schaumbildung wird wie folgt berechnet:

$$\text{Intensität der Schaumbildung [\%]} = \frac{V_{Schaum}[mL]}{V_{Gesamt}[mL]} \cdot 100[\%] \qquad (26)$$

Als Referenzsubstrat kann Eiweißpulver genutzt werden. In diesem Fall sollte aber lediglich 1 % Eiweißpulver im Versuchsansatz vorgelegt werden, da dieses Substrat eine sehr starke Schaumbildung verursacht. So können verschiedene Proben von Gärmaterial auf ihre Schaumfähigkeit untersucht werden.
Die beschriebene Methode kann auch zur Diagnose von Schaumereignissen in Biogasanlagen genutzt werden, indem die genutzten Substrate im Nachhinein getestet werden. Das dabei angewandte Gärmaterial sollte aber ähnliche Eigenschaften haben, wie das Gärmaterial der schäumenden Anlage (mesophil / thermophil, ähnlicher Substratmix, ungefähr gleicher TS-Gehalt). Jedoch kann das Gärmaterial einer bereits schäumenden Anlage nicht mehr zur Ermittlung der Ursache eingesetzt werden. Die Viskosität des Ausgangsgärmaterials spielt für die Schaumneigung des Gemischs mit dem jeweiligen Substrat eine bedeutende Rolle. Je höher die Viskosität des Gärmaterials ist, desto höher ist die Intensität der Schaumbildung in Kombination mit schaumprovozierendem Substrat. Da die Viskosität vom Anlagenbetreiber nicht gemessen werden kann, ist hier der TS-Gehalt, der die Viskosität beeinflusst, von Bedeutung: je höher der TS-Gehalt ist, desto höher ist auch die Viskosität.

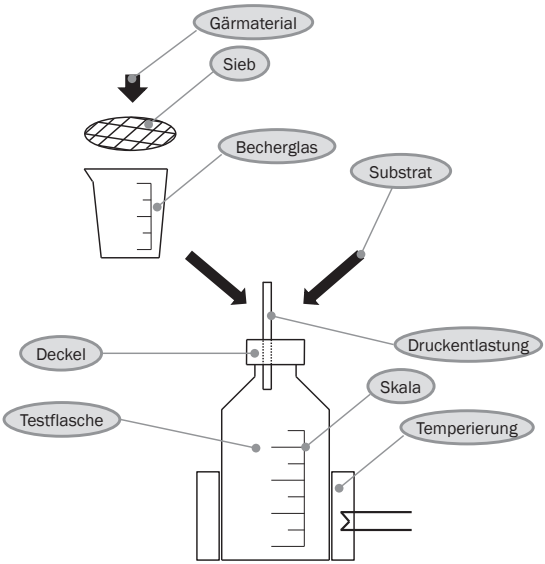


Abbildung 29: Versuchsaufbau mit Beschriftung der Einzelteile

5.5 Viskosität

Status	In der Entwicklung / Validierung.
Substratart:	Biogene Substrate
Partikelgrößen:	Maximale Länge = 50 mm (abhängig von der Messmethode)
Grenzen der Methode:	Hohe dynamische Viskositäten
Forschungsbedarf:	Vergleichende Untersuchungen zwischen den Systemen und standardisierten Messungen mittels Rotationviskosimeter durchzuführen. Entwicklung von Rührergeometrien für langfaserige Substrate. Untersuchung des Einflusses der Trombenbildung auf das Drehmoment sowie die rechnerische Korrektur für die Ermittlung der scheinbaren Viskosität. Übertragung des Ansatzes auf die großtechnischen Rührwerke / Pumpen als zusätzliche Steuergröße.

Die Viskosität respektive des Fließverhaltens eingesetzter Substrate und zur Fermentation gebrachter Suspensionen bestimmen wesentlich ablaufende strömungstechnische und stoffliche Transportprozesse und üben somit innerhalb der unterschiedlichsten technologischen Stufen der Biogaserzeugung einen großen Einfluss auf das Prozessergebnis und somit die Biogaserzeugung aus.
Infolge der komplexen Zusammensetzung biogener Substrate (hoch konzentriert, langfaserig) können kommerzielle Messsysteme nur bedingt zur Bewertung der Fließeigenschaften derartiger Stoffsysteme herangezogen werden. Zur Ableitung praktikabler Messverfahren wurden von unterschiedlichen wissenschaftlichen Einrichtungen systematische Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in den folgenden Abschnitten dargestellt werden. Zu beachten ist dabei, dass die aufgezeigten Messverfahren jeweils an definierte Einsatzbedingungen geknüpft sind. Weiterhin ist zu bemerken, dass diese teils modifizierten Verfahren weitere wissenschaftliche Untersuchungen erfordern und somit noch nicht als standardisierte Messmethoden betrachtet werden sollten. Fortschreitende Erkenntnisse und Ergebnisse noch vorzunehmender Validierungen werden zu gegebener Zeit veröffentlicht.

5.5.1 Messmethoden zur rheologischen Charakterisierung von Gärsubstraten

Manuel Brehmer, Matthias Kraume, TU Berlin

Für die rheologische Charakterisierung von Gärsubstraten stehen unterschiedliche Geräte, Messmethoden und Verfahren zur Verfügung. Dabei ist die richtige Wahl sowohl von der Partikelgröße und -gestallt als auch vom Trockensubstanzanteil abhängig. Da jedoch erst die genaue Kenntnis des Fließverhaltens eine optimale Auslegung der Mischtechnik ermöglicht (Knoch, 1997), wird am Ende des Kapitels eine Empfehlung zur Wahl des geeigneten Messsystems in Abhängigkeit von der Substratzusammensetzung gegeben.

Schnell und präzise lassen sich die Fließeigenschaften scherverdünnender Fluide wie z. B. Gärsubstrate durch Rotationsversuche bestimmen. Dazu stehen Rheometer bereit, die aus einer Antriebseinheit und einem Messsystem bestehen. Letzteres besteht wiederum aus zwei Komponenten, dem Messkörper und dem Messbecher. Die meisten industriell eingesetzten ***Rheometer*** arbeiten nach der Searly-Methode, d. h. der innen liegende Messkörper (Rotor) befindet sich in Rotation, der äußere Messbecher ruht (Stator). Der Vorteil dieses Aufbaus besteht in der Möglichkeit einer Temperierung der Probe über die äußere ruhende Zylinderwand. Im Spalt zwischen Rotor und Stator befindet sich die zu untersuchende Probe. Bei einem hinreichend engen Ringspalt zwischen Messkörper und Messbecher und unter Annahme von Wandhaftung, kann von einem linearen Geschwindigkeitsgradienten im Spalt ausgegangen werden (Moshage, 2004). Durch die Messung des für die Rotation benötigten Drehmoments M in Abhängigkeit von der Drehzahl n bzw. Winkelgeschwindigkeit ω können die Schubspannung τ und Scherrate $\dot{\gamma}$ dann errechnet werden. Um den unterschiedlichen Fließeigenschaften der Fluide Rechnung zu tragen, wurden unterschiedliche Messsysteme entwickelt und größtenteils genormt. Man unterscheidet zwischen konzentrischen-, Kegel / Platt-, Platte / Platte- und Relativ-Messsystemen (Mezger, 2006).
Zu den klassischen, konzentrischen Messsystemen gehören das Zylinder- und Doppelspalt-Messsystem. Beide sind sowohl in der Industrie als auch in der Forschung weit verbreitet. Neben der leichten Handhabung und einer schnellen, genauen Bestimmung von Schubspannung und Scherrate lässt sich auch der Temperatureinfluss ohne großen Aufwand berücksichtigen.
Das ***Zylinder-Messsystem*** (vgl. Abbildung 30) ist in den Normen ISO 3219 und DIN 53019 beschrieben. Es besteht aus einem Messkörper welcher in einem äußeren Messbecher rotiert. Beide sind in einer gemeinsamen rotationssymmetrischen Achse angeordnet. Die Schubspannung und Scherrate lassen sich mit den nachfolgend angegebenen Gleichungen berechnen.

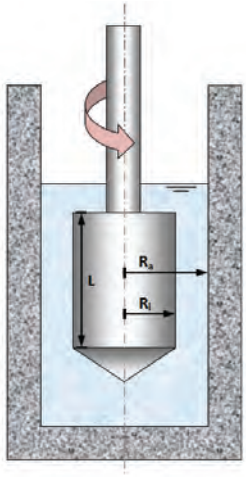


Abbildung 30: Zylindermesssystem (Quelle: Brehmer, 2011a)

$$\tau = \frac{1+\delta^2}{2000 \cdot \delta^2} \cdot \frac{M}{2\pi L \cdot r_i^2 \cdot C_L} \tag{27}$$

$$\dot{\gamma} = \omega \cdot \frac{1+\delta^2}{\delta^2 - 1} \tag{28}$$

Die benötigte Konstante C_L wird als Stirnflächenfaktor bezeichnet und berücksichtigt Effekte an den Stirnflächen des Messsystems. Sie wird vom Hersteller angegeben. Das maximal zulässige Radienverhältnis δ ist ebenfalls in der ISO 3219 festgelegt und beträgt:

$$\delta = \frac{r_a}{r_i} \leq 1{,}2 \tag{29}$$

Oft wird das Fließverhalten laminar strömender Medien in der Literatur nicht durch die Schubspannung, sondern durch die dynamische Viskosität η beschrieben. Sie stellt den molekularen Transportkoeffizienten des Impulses dar (Kraume, 2004). Zwischen beide Größen besteht bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten folgender Zusammenhang:

$$\tau = \eta_{n-N} \frac{dw_x}{dy} \tag{30}$$

Der Index an der Viskosität weist darauf hin, dass diese selbst von dem Geschwindigkeitsgradienten abhängt. In einem solchen Fall wird von einer scheinbaren Viskosität gesprochen.

$$\eta_{n-N} = f\left(\frac{dw_x}{dy}\right) \tag{31}$$

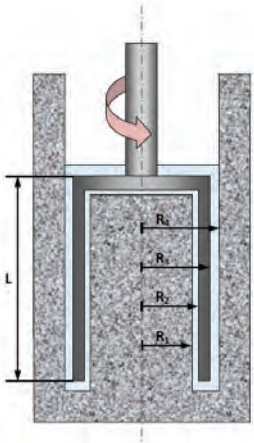


Abbildung 31: Doppelspaltmesssystem (Quelle: Brehmer, 2011b)

Neben der beschriebenen Anordnung mit einem einfachen Ringspalt zwischen Rotor und Stator, gibt es auch konzentrische Messsysteme mit doppeltem Ringspalt, sogenannte ***Doppelspalt-Messsystem***. Der Messzylinder ist dabei ein Hohlzylinder. Die genaue Charakterisierung erfolgt in der Norm DIN 54453. Durch seine Bauweise (vgl. Abbildung 31) mit vier benetzten Oberflächen und einer Spaltweite $\delta \leq 1{,}15\,\text{mm}$ können höhere Scherraten bei kleineren Drehzahlen erzeugt und somit niederviskose Fluide $(\eta < 100\,\text{mPas})$ gut vermessen werden. In Abhängigkeit von Drehmoment und Winkelgeschwindigkeit lassen sich nach Gleichung 32 und 33 auch hier die Schubspannung und Scherrate bestimmen.

$$\tau = \frac{1+\delta^2}{\left(\delta^2 \cdot r_3^2 + r_2^2\right)} \cdot \frac{M}{4000 \cdot \pi L C_L} \tag{32}$$

$$\dot{\gamma} = \omega \cdot \frac{1+\delta^2}{\delta^2 - 1} \tag{33}$$

$$\delta = \frac{r_4}{r_3} = \frac{r_2}{r_1} \leq 1{,}15 \tag{34}$$

Beide vorgestellten, klassischen Systeme sind jedoch bei Substraten wie sie in Biogasreaktoren zu finden sind, nur in einem stark eingeschränkten Bereich nutzbar. Ursache ist die geringe Spaltweite, wodurch lediglich die Flüssigphase der Substrate vermessen werden kann. Die Feststoffe können zur Reibung an der Behälterwand führen, welche sich in einem höheren Drehmoment und somit in einer höheren Viskosität äußert. Als Beispiel sei hier auf die Viskositätskurve des Doppelspalt-Messsystems in Abbildung 31 verwiesen. Gute Ergebnisse liefern Sie dennoch bei Gärsubstraten wie Klärschlamm, Fetten und den biogenen Reststoffen der Nassfermentation (vgl. Abbildung 32 und Abbildung 33). Also Substrate mit Flocken oder sehr geringen Feststoffanteilen. Zusätzlich auftretende Effekte wie zum Beispiel Taylorwirbel, Sedimentation oder die Zerstörung von Flocken und somit das Auftreten von Thixotropie können das Messresultat zusätzlich beeinflussen. Als Faustformel gilt nach Mezger (2006), dass die Partikelgröße $1/10$ des Spaltmaßes nicht übersteigen sollte.
Neben den konzentrischen Messsystemen stehen, wie bereits erwähnt, Relativmesssysteme zur Verfügung. Im Gegensatz zu den Erstgenannten herrschen bei diesen keine klar definierten Scherbedingungen (Mezger, 2006). An erster Stelle sei hier der ***Rührer*** genannt. Ähnlich wie bei den konzentrischen Messsystemen hängt der Leistungseintrag des Rührorgans u. a. von der Viskosität des zu rührenden Fluides ab. Diese Abhängigkeit kann durch die sogenannte Leistungscharakteristik beschrieben werden. Dabei handelt es sich um den funktionellen Zusammenhang zwischen der dimensionslosen Leistungskennzahl, der Newtonzahl *Ne* , und der Reynoldszahl *Re* .

$$Ne = \frac{P}{\rho \cdot n^3 \cdot d^5} \tag{35}$$

$$Re = \frac{\rho \cdot n \cdot d^2}{\eta} \tag{36}$$

$$Ne = \frac{C_{lam}}{Re} \tag{37}$$

Die Rührerleistung P ergibt sich dabei durch

$$P = M \cdot \omega = M \cdot 2\pi n \tag{38}$$

Für nicht-Newtonsche Medien wird von (Metzner & Otto, 1957) postuliert, dass die Abhängigkeit (Gleichung 37) ebenfalls genutzt werden kann, wenn die Reynoldszahl mit einer effektiven Viskosität gebildet wird.

$$Re = \frac{\rho \cdot n \cdot d^2}{\eta_{eff}} \tag{39}$$

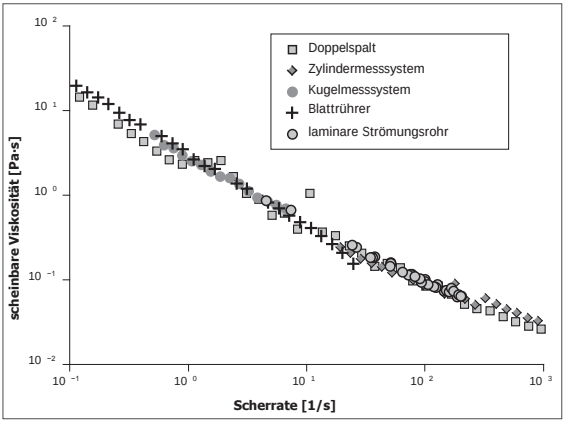


Abbildung 32: Vergleich unterschiedlicher Messmethoden am Beispiel von Klärschlamm (Quelle: Brehmer, 2011a)

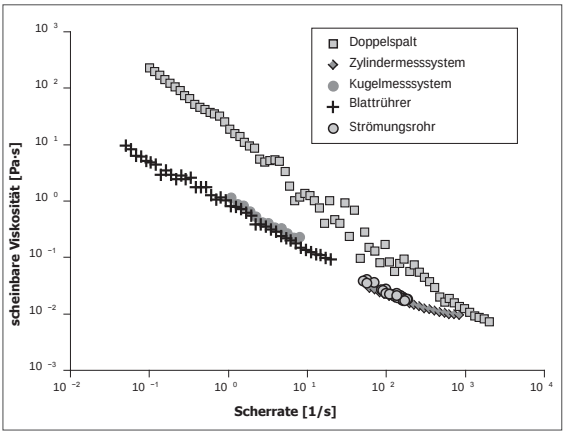


Abbildung 33: Vergleich unterschiedlicher Messmethoden am Beispiel eines Substratgemischs aus Klärschlamm, Fetten und biogenen Reststoffen (Quelle: Brehmer, 2011a)

Um die effektive Viskosität η_{eff} aus der Reynoldszahl jedoch berechnen zu können, muss die Konstante C_{lam} des verwendeten Rührers in Abhängigkeit der Geometrieverhältnisse bekannt sein. Sie lässt sich unter Einsatz newtonscher Fluide mit bekannter Viskosität leicht vorab bestimmen (vgl. Abbildung 34).
Mit Hilfe des Metzner-Otto-Verfahrens (Metzner & Otto, 1957) steht schließlich eine Methode zur Berechnung der repräsentativen Scherrate $\dot{\gamma}_{rep}$ bereit. Danach ist die repräsentative Scherrate im laminaren Bereich (Re ≤ 10) proportional zur Rührerdrehzahl:

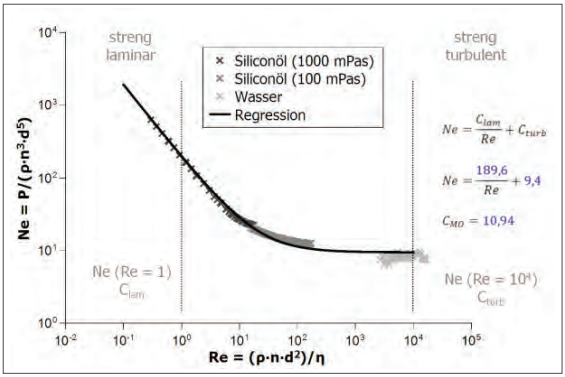


Abbildung 34: Beispiel für die funktionelle Abhängigkeit der Leistungskennzahl von der Reynoldszahl für einen 4-Blattrührer (Quelle: Brehmer, 2011b)

$$\dot{\gamma}_{rep} = C_{MO} \cdot n \tag{40}$$

Der Proportionalitätsfaktor, die Metzner-Otto-Konstante C_{MO}, hhängt sowohl vom verwendeten Rührer, der Rheologie des Fluides als auch vom Geometrieverhältnis, Rührer- zum Behälterdurchmesser, ab. Sie kann im Vorfeld ebenfalls mit einem nicht-Newtonschen Fluid, dessen Rheologie bekannt oder zumindest leicht messbar ist, bestimmt werden. Als mögliche Flüssigkeit sei hier auf eine Xanthan-Wasser-Lösung verwiesen.
Beachtet werden muss außerdem, dass das Verfahren bei Substraten mit höherem TS-Gehalt (TS > 6 %) zu fehlerhaften Ergebnissen führen kann. Aufgrund von Dichteunterschieden innerhalb der Suspension kann es zu einer Entmischung kommen. Auch das Umwickeln der Rührerwelle mit langfaserigen Substratbestandteilen (vgl. Abbildung 35) während der Messung führt zu Messungenauigkeiten (vgl. Abbildung 36). Nach Mezger (2006) sollte auf eine Berechnung von Viskosität und Scherrate jedoch gänzlich verzichtet und ausschließlich Drehmoment und -zahl angegeben werden.
Das ***Kugel-Messsystem*** wurde ursprünglich für die Messung halbfester Dispersionen mit Partikelgrößen von bis zu 5 mm entwickelt und gehört wie der Rührer zu den Relativ-Messsystemen (Mezger, 2006). Bei diesem Messsystem wird eine Kugel bestimmten Durchmessers auf einer Kreisbahn mit definiertem Radius durch einen Messbecher bewegt. Da die Kugel nur während des ersten Umlaufs auf ungeschertes Probenmaterial trifft, ist während

der Messung darauf zu achten, dass nur eine einzige Umdrehung erfolgt. Eine Temperierung des Substrats ist hier analog zum Rührer auf Grund der benötigten Probenmenge nur eingeschränkt möglich. Auf Grundlage des Drehmoments und der Drehzahl kann analog zu den übrigen Rotationsmessverfahren und in Anlehnung an das Metzner-Otto-Verfahren auf die Schubspannung und Scherrate geschlossen werden.

Abbildung 35: Umwicklung der Rührerwelle mit langfaserigen Substratbestandteilen (Quelle: Brehmer)

$$\tau = C_{SS} \cdot M \tag{41}$$

$$\dot{\gamma}_{rep} = C_{SR} \cdot n \tag{42}$$

Wie die Ergebnisse in Abbildung 32, Abbildung 33 und Abbildung 36 zeigen, erweist sich dieses System für rheologische Charakterisierung von Gärsubstraten jedoch nur als bedingt geeignet. Nachteilig wirkt sich insbesondere das Anhaften von Feststsoffen an der Kugeloberfläche aus (vgl. Abbildung 37). Dieses führt zu einer Vergrößerung der Kugeloberfläche und folglich zu einem erhöhten Drehmoment.
Für die exakte rheologische Charakterisierung von Substraten mit höheren TS-Gehalten steht ein weiteres Verfahren bereit. Durch ***Druckverlustmessungen*** in Abhängigkeit des

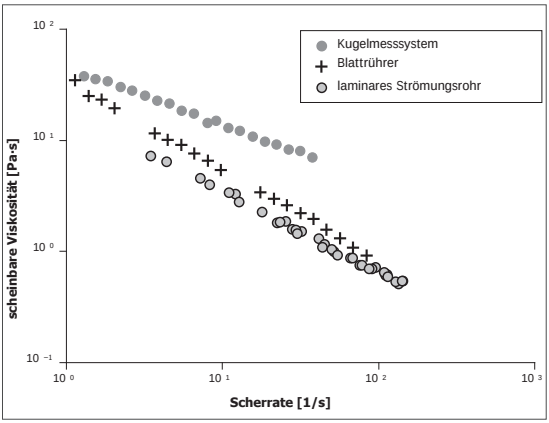


Abbildung 36: Vergleich unterschiedlicher Messmethoden am Beispiel eines Substratgemischs aus Maissilage und Roggenschrot (Quelle: Brehmer, 2011a)

Abbildung 37: Anhaften von Feststoffen an der Kugeloberfläche (Quelle: Brehmer)

Volumenstroms kann in einem horizontalen Rohr ebenfalls die Viskosität und Scherrate bestimmt werden. Dies setzt jedoch voraus, dass die Wandhaftbedingungen gelten und die Fließeigenschaften des Fluids keine Zeitabhängigkeit aufweisen. Des Weiteren muss es sich um eine ausgebildete, laminare Strömung mit parallelen Stromlinien und konstanter Geschwindigkeit handeln (Wilkinson, 1960), (Malkin & Isayev, 2005). Letzteres kann leicht durch Einhaltung der Einlauflänge z_{ein} erfüllt werden. Sie berechnet sich auf Grundlage des folgenden Zusammenhangs:

$$\frac{z_{ein}}{d} \approx 0{,}058 \cdot Re \qquad (43)$$

Zur Volumenstromerzeugung kann auf Pumpen (Türk, 1987) oder Druckluft (Brehmer, 2011a) zurückgegriffen werden. Beispielhaft soll hier auf die Variante unter Nutzung der Druckluft (vgl. Abbildung 38) genauer eingegangen werden. Dabei wird das Gärsubstrat in einem Tank vorgelegt. Durch die Erzeugung eines Überdrucks im Behälterinneren können unterschiedliche Volumenströme realisiert werden. Im Gegensatz zur Pumpe ist somit eine Pulsation ausgeschlossen. Um dem Abfall des hydrostatischen Drucks während der Messung zu kompensieren, muss der Druck in Abhängigkeit vom Volumenstrom und dem Gärsubstratbehälter geregelt werden.

Unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Annahmen kann dann durch eine Kräftebilanz (Gleichung 44) die Schubspannung und unter Nutzung der Metzner-Reed-Gleichung (Gleichung 45) die Scherrate bestimmt werden.

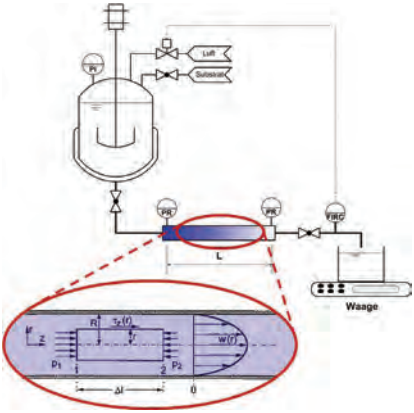


Abbildung 38: Fließbild für das laminare Strömungsrohr (Quelle: Brehmer, 2011a; Kraume, 2004).

$$\tau_W = \frac{d \cdot \Delta p}{4 \cdot L} = k' \cdot \left(\frac{8 \cdot w_m}{d}\right)^{n'} \tag{44}$$

$$\left(\frac{dw}{dR}\right)_W = \frac{3n' + 1}{4n'} \cdot \frac{8 \cdot w_m}{d} \tag{45}$$

$$n' = \frac{d\ \ln\left(\frac{d \cdot \Delta p}{4 \cdot L}\right)}{d\ \ln\left(\frac{8 \cdot w_m}{d}\right)} \tag{46}$$

Der Term $\frac{8 \cdot w_m}{d}$, wo w_m für die mittlere Geschwindigkeit des Fluids im Rohr steht, hat die gleiche Einheit wie die Scherrate an der Wand. Aus diesem Grund wird dieser Term scheinbare Scherrate genannt. Zu beachten ist jedoch, dass die Gleichung 41 nur augenscheinlich dem Potenzansatz von Ostwald und de Waele ähnelt (vgl. Gleichung 49). Im Allgemeinen ist *n'* keine Konstante sondern von $\frac{8 \cdot w_m}{d}$ abhängig. Für die laminare und zeitunabhängige Strömung eines Fluids wird der Exponent *n'* wie in Gleichung 46 definiert. Nach Wilkinson (1960) können der Exponent *n'* und der Faktor *k'* für scherverdünnende Medien wie folgt in den Fließexponenten *n* und den Ostwaldfaktor *K* umgerechnet werden:

$$k' = K \cdot \left(\frac{3n + 1}{4n}\right)^{n} \tag{47}$$

$$n = \frac{n'}{1 - \frac{1}{3n'+1}\left(\frac{dn'}{d\ln\tau}\right)} \tag{48}$$

Der große Vorteil des Rohrviskosimeters ist die Möglichkeit bei entsprechender Auslegung der Anlage, Substrate mit einem hohen Feststoffgehalt und langen, faserigen Partikeln noch genau vermessen zu können. Einzig der erhöhte Zeitaufwand und die benötigte große Substratmenge stehen dem gegenüber.
Um die erhaltenen Messpunkte, bestehend aus Schubspannungswert, Scherrate, Temperatur und Messzeit, miteinander vergleichen und mathematisch beschreiben zu können, wurden unterschiedliche Modellfunktionen entwickelt, deren Anzahl mittlerweile jedoch jenseits der 20 liegt. Chen schlägt in seiner Arbeit aus dem Jahr 1986 vor, das Fließverhalten von Gärsubstraten mit einem Trockenmassegehalt von weniger als 4,5 % mit dem Potenzansatz von Ostwald-de Waele zu beschreiben. Ein Ansatz, der mit Abstand am häufigsten zur Beschreibung genutzt wird.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^{n} \tag{49}$$

Für Substrate deren Trockenmassegehalt oberhalb von 4,5 % liegt, sollte ein an Herschel-Bulkley angelehnter Ansatz Verwendung finden:

$$\tau = \eta_0 \cdot \dot{\gamma} + k'' \cdot \dot{\gamma}^{n''} \tag{50}$$

Vergleichsmessungen mit allen fünf vorgestellten Messsystemen haben gezeigt, dass es kein für alle Gärsubstrate gleichermaßen gut geeignetes Messsystem zur rheologischen

Charakterisierung gibt. Vielmehr sollte die Wahl in Abhängigkeit des TS-Gehalts und der Partikelstruktur erfolgen (Brehmer, 2011b). In Tabelle 19 sind hierfür entsprechende Angaben gegeben.

Tabelle 19: Eignung des Messsystems zur rheologischen Charakterisierung in Abhängigkeit der Partikelstruktur (Brehmer, 2011b)

Partikelstruktur	Strömungs-rohr	Blattrührer	Kugel	Zylinder	Doppelspalt
Keine	○	○	–	+	++
Flocken	○	○	–	++	+
Feste Partikel	+	+	○	○	– –
Fasern (TS < 8 %)	++	○	–	– –	– –

– – nicht geeignet ○ geeignet + gut geeignet
– wenig geeignet ++ sehr gut geeignet

5.5.2 Modifizierung von Messsystemen für den Einsatz an faserigen Suspensionen

Karin Jobst, Marc Lincke, Fraunhofer IKTS

Zur Bestimmung der Viskosität von Suspensionen existieren eine Reihe von Messverfahren und dazu entsprechende Geräte. In der Regel basieren diese Verfahren auf einer Bewertung des laminaren Geschwindigkeitsprofils in einem Spalt mit bekannter Breite. Die Spaltweite wiederum hängt von dem zum Einsatz kommender Messkörper und -zylinder ab und bestimmt die maximale Partikelgröße der zu bewertenden Suspension. Beispielsweise können mit dem Rotationsviskosimeter ViskoTester VT550 in Abhängigkeit des gewählten Zylindermesssystems Suspensionen mit maximalen Partikelgrößen zwischen 0,1 mm (System NV) und 1,7 mm (System MV3) vermessen werden. In den zu untersuchenden biogenen Suspensionen sind in der Regel Partikel mit Faserlängen bis zu 50 mm und größer vorhanden, so dass diese Zylindermesssysteme nicht zum Einsatz gebracht werden können. Infolge der großen Anzahl von Partikeln innerhalb des Spaltes kommt es zu einer Festkörperreibung, die das Messergebnis verfälscht. Weitere Messfehler entstehen durch Phasentrennungen infolge Sedimentation im zylindrischen Messkörper. Ein Abtrennen der größeren Partikel im Vorfeld der Messung ist nicht sinnvoll, da diese groben Partikel das Fließverhalten der Suspension maßgeblich mitbestimmen. Aufgrund dieser Probleme bei der Bewertung von Fließeigenschaften biogener Suspensionen wurden am Fraunhofer IKTS im Rahmen eines von Sachsen und der europäischen Union geförderten Verbundprojektes intensive Untersuchungen bezüglich geeigneter Messverfahren für faserige fluide Stoffsysteme mit einer maximalen Faserlänge von 20 mm bzw. 50 mm vorgenommen. In Erweiterung der bekannten Standardmessverfahren wurden zwei unterschiedliche Messverfahren für langfaserige Stoffsysteme entwickelt, welche sich momentan noch in der Validierung befinden (siehe Abbildung 39). Diese zwei Messansätze werden im Folgenden vorgestellt.

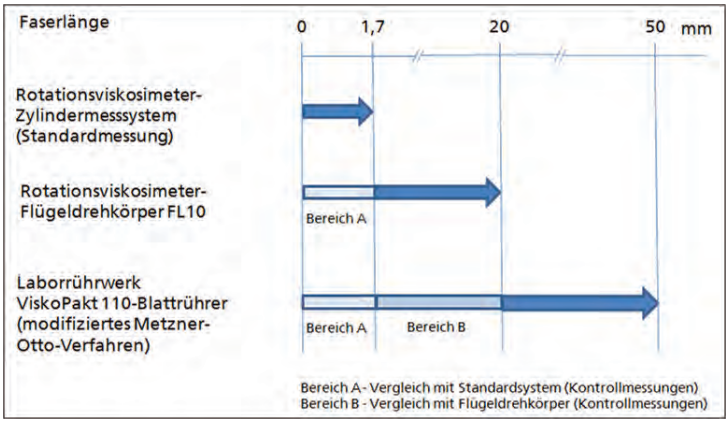


Abbildung 39: Messverfahren zur Bestimmung der Viskosität in Abhängigkeit der Faserlänge (Quelle: IKTS)

Viskositätsermittlung faseriger Stoffsysteme mit x_{max} < 20 mm

Für die Bewertung des Fließverhaltens faseriger Suspensionen mit einer maximalen Faserlänge von 20 mm eignet sich ein Standard-Rotationsviskosimeter mit einem 6-blättrigen Flügelrührer (Flügeldrehkörper FL10). Zu Adaption dieses Messsystems an faserige Suspensionen wurde am Fraunhofer IKTS eine Messvorschrift erarbeitet.
Das dabei eingesetzte Gerät ViscoTester VT550 ist ein Searle-Rotationsviskosimeter, bei welchem der Fließwiderstand der Testsubstanz gegen eine vorgegebene Drehzahl gemessen wird. Über eine steife Torsionsfeder wird das für die Aufrechterhaltung der festgelegten Drehzahl erforderliche Drehmoment mit einem berührungsfreien Messaufnehmer gemessen. Das VT550 arbeitet in einem Drehzahlbereich von 0,5 bis 800 min^{-1}, der Bereich des Drehmomentes liegt zwischen 0,01 bis 3 Ncm. Die interne Steuereinheit des Messgerätes speichert alle Daten und berechnet aus den Messwerten für Drehmoment M und Drehzahl n sowie Systemfaktoren (Geometrie) des verwendeten Messsystems die Werte für die Schubspannung τ, die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und die dynamische Viskosität η. Von der scheinbaren Viskosität η_S wird dann gesprochen, wenn die Viskosität – wie hier im Fall der

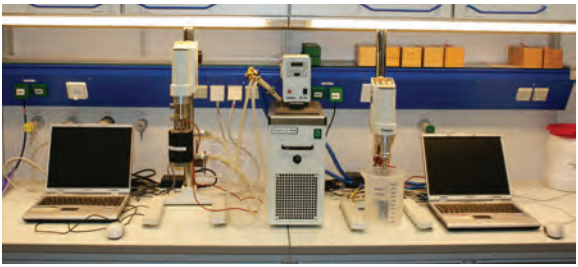


Abbildung 40: ViscoTester 550 mit Zylindermesseinrichtung und mit Flügelrührer FL10 zur Messung von Gärsubstrat (Quelle: IKTS)

Bewertung von Gärsubstraten – selbst vom Geschwindigkeitsprofil abhängig ist und somit keine konstante Größe darstellt.
Die Ansteuerung des Gerätes erfolgt über eine RS232-Schnittstelle mit der Applikationssoftware RheoWin. Die ermittelten Daten stehen als ASCII-Datei für eine weitere Auswertung zur Verfügung.
Zur Ableitung vergleichbarer Aussagen zwischen dem hier gewählten System und den bekannten Zylindermesssystemen wurden definierte geometrische Bedingungen zur Messung eingeführt. Neben dem als Rotor dienenden Flügeldrehkörper FL10 (D = 20 mm) wird als Stator ein Messbecher mit den Abmaßen D = 133 mm und H = 177 mm verwendet. Weiterhin wurden die Einbaubedingungen des Flügeldrehkörpers definiert und sind bei allen Messungen zu verwenden.
Zur Überprüfung der Eignung des Systems VT550-FL10 wurden Vergleichsmessungen mit einer standardisierten Zylindermesseinrichtung (Messsystem MV3) an Suspensionen mit maximalen Partikelgrößen von 1,5 mm vorgenommen, wobei die Berechnung der Fließkurve bzw. der Viskosität jeweils nach den Berechnungsvorschriften der Messgerätehersteller erfolgte. Die Ergebnisse haben auf einen systematischen Fehler bei der Messanordnung VT550-FL10 hingewiesen. Aus diesem Grund wurde mit Hilfe umfangreicher Untersuchungen ein weiterer Systemfaktor F für dieses System ermittelt, der die geometrischen Verhältnisse der Messanordnung berücksichtigt. Dieser Faktor wurde neben den, vom Hersteller festgelegten Systemfaktoren in die Auswertung implementiert, indem die nach Herstellervorschrift ermittelten Schergeschwindigkeiten $\dot{\gamma}^*$ anschließend nach Gleichung 51 umgerechnet werden und zur Kennzeichnung der scheinbaren Viskosität $\eta_S = f(\dot{\gamma}^*)$ herangezogen werden

$$\dot{\gamma} = F \cdot \dot{\gamma}^* \qquad (51)$$

Probenahme und Probenvorbereitung:
Für die Viskositätsmessung wird eine Probenmenge von 10 Litern empfohlen, wobei je Einzelmessung 1,6 L erforderlich sind. Die Probenahme erfolgt in Anlehnung an die VDI Richtline 4630.

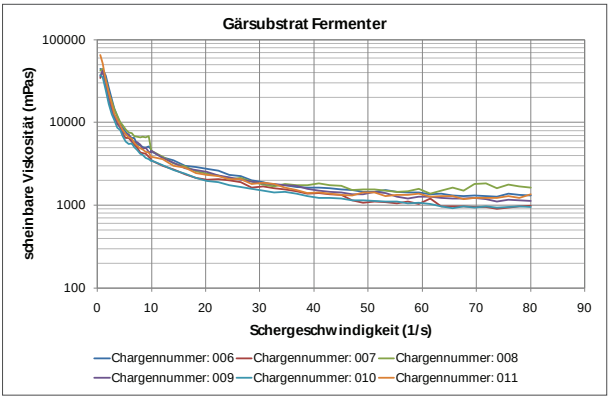


Abbildung 41: Viskositätsverlauf Gärsubstrat Fermenter (Quelle: IKTS)

Vor der Entnahme der Probe für die Messung ist der Inhalt des Transportgefäßes gut zu homogenisieren, um Sink- und Schwimmschichten aufzulösen.

Material und Geräte:
Messbecher
Wasserbad mit Thermostat
Heizmanschette für Becherglas
Thermometer
Flügelrührer FL10
ViscoTester VT550

Durchführung:
Die zu untersuchenden Proben werden im Vorfeld der Messungen in einem Wasserbad auf eine zu definierende Temperatur (z. B. Prozesstemperatur) temperiert. Um Verdunstungsverluste der Probe zu reduzieren, werden die Behälter abgedeckt. Anschließend werden 1600 mL der temperierten Probe in den Messbecher gegeben. Während der Messung ist auf eine Temperaturkonstanz zu achten (Nutzung Thermostat, gegebenenfalls Heizmanschetten). Die Temperatur der Probe wird vor und nach der Messung gemessen. Um einen signifikanten Temperatureinfluss auf das Messergebnis auszuschließen, sollte die tolerierte Temperaturänderung nicht mehr als 2 K betragen (Erfahrungswert).
Nach der Positionierung des Messbechers und des Rotors wird der zu bewertende Scherbereich und die Anzahl der zu wählenden Messpunkte vorgegeben. Als sinnvoll hat sich die Wahl von mindestens einem Messpunkt je s^{-1} erwiesen. Mit Hilfe der daraufhin automatisch vom Messsystem vorgelegten Drehzahlen, der aufgenommenen Drehmomente und der im System hinterlegten Systemfaktoren können die Schubspannung, die Schergeschwindigkeit und die scheinbare Viskosität ermittelt werden. Alle Messungen sollten mindestens als Dreifachbestimmung durchgeführt werden. In der Abbildung 41 ist der Verlauf der scheinbaren Viskosität für ein Gärsubstrat dargestellt.
Da es sich bei dieser Messanordnung um ein Rührsystem handelt, kann es in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Probe zur Trombenbildung kommen. Gerade Stoffsysteme mit

Abbildung 42: Fehlmessungen durch Trombenbildung und Umwicklung einer Rührerwelle (Quelle: IKTS)

geringer Viskosität ($K_{1/s}$ < 2.000 mPa·s^m) neigen dazu, starke Turbulenzen im Messbecher auszubilden, die eine Erhöhung des Drehmomentes erzeugen, wodurch eine Zunahme der Viskosität vorgetäuscht wird. Bei Trombenbildung im Messbecher sind deshalb die Messwerte nicht mehr verwendbar. Bei sehr faserigen Substraten (x_{max} > 20 mm) kann es zudem zu Umwicklungen des Rührers und der Rührerwelle kommen, wodurch die Rührergeometrie verändert wird und somit die zur Auswertung festgelegten Systemrandbedingungen nicht mehr zutreffend sind. In Abbildung 42 werden die beiden möglichen Fehlerquellen gezeigt.

Forschungsbedarf:
Zur Überprüfung des zusätzlich eingeführten Systemfaktors sind unter Beachtung geltender Einsatzbedingungen weitere vergleichende Untersuchungen zwischen dem System VT550-FL10 und standardisierten Messungen mittels Rotationviskosimeter durchzuführen (vgl. Abbildung 39). Weiterhin wird ein Vergleich der Ergebnisse mit Messungen an Rohrviskosimetern sinnvoll.

Viskositätsermittlung faseriger Stoffsysteme mit x_{max} > 20 mm

Suspensionen mit Faserlängen größer 20 mm können nicht mit bekannten Standardmesssystemen untersucht werden. Die Geometrie der Messeinrichtung muss den Größenverhältnissen der in der Suspension enthaltenen Partikel angepasst werden. Für Suspensionen mit einer maximalen Partikelgröße bis zu 50 mm eignen sich Laborrührwerke mit einer Drehmomentmessung und -aufzeichnung. Am Fraunhofer IKTS wurde vor diesem Hintergrund im Rahmen eines durch die europäische Union und dem Freistaat Sachsen geförderten Verbundprojekts ein Verfahren zur Viskositätsermittlung auf Basis des METZNER-OTTO-Verfahrens entwickelt.

Modifiziertes Metzner-Otto-Verfahren zur Ermittlung der Viskosität

Die Grundlage dazu bilden die von Metzner & Otto (1957) für strukturviskose Stoffsysteme formulierten Zusammenhänge zwischen der Rührerdrehzahl n und der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Dabei werden unter Nutzung eines geeigneten Rührsystems für definierte Rührerumfangsgeschwindigkeiten u und den sich dabei ausbildenden mittleren Scheinviskosi-

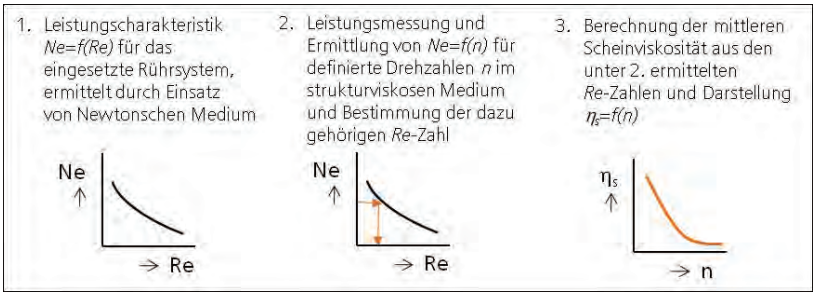


Abbildung 43: Vorgehensweise zur Ermittlung der Viskosität nach Metzner & Otto[3]

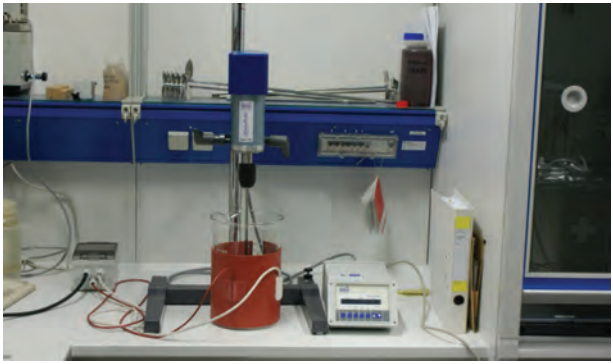


Abbildung 44: Versuchsstand zur Bestimmung der Scheinviskosität in hoch konzentrierten, faserigen Suspensionen (Quelle: IKTS)

täten η_S die zugehörigen Newton-Zahlen *Ne* und Reynolds-Zahlen *Re* ermittelt. Grundlage bildet die mit einem Newtonschen Fluid zu bestimmende Leistungscharakteristik für das eingesetzte Rührsystem. Durch Erfassung der Leistung, die ein Rührwerk zum Rühren des zu charakterisierenden Mediums benötigt, kann die dem Rührprozess zugehörige Newton-Zahl und daraus die effektive Reynolds-Zahl mit der mittleren Scheinviskosität η_s abgeleitet werden (siehe Abbildung 43).
Zur Umrechnung des Zusammenhanges von $\eta_S = f(n)$ in die bekannte Abhängigkeit der Scheinviskosität von der Schergeschwindigkeit $\eta_S = f(\dot{\gamma})$ nutzten Metzner & Otto vom eingesetzten Rührer abhängige Proportionalitätskonstanten, die sogenannten Metzner-Otto-Konstanten C_{MO}.
Neuere Untersuchungen (Pawlowski, 2004) diskutieren dieses Konzept eher kritisch, da die als Proportionalitätsfaktor zwischen Rührerdrehzahl und Schergeschwindigkeit gebildete Metzner-Otto-Konstante nicht nur von der Rührergeometrie, sondern auch durch das rheologische Verhalten des Fluides beeinflusst wird.
Durch systematische Untersuchungen am Fraunhofer IKTS wurde der zusätzliche Einfluss des rheologischen Verhaltens aufgeklärt und daraus eine Möglichkeit zur Umrechnung des Zusammenhanges $\eta_S = f(n)$ in die Form $\eta_S = f(\dot{\gamma})$ ermittelt.

Messystem ViscoPakt®-Laborrührwerk

Für die konkrete Untersuchungen wird ein ViscoPakt®-Laborrührwerk eingesetzt, das über eine einfache Drehmomentmessung verfügt. Drehzahländerungen durch Lastschwankungen werden elektronisch kompensiert. Der Rührantrieb verfügt über Schnittstellen zur kontinuierlichen Aufzeichnung von Drehzahl und Drehmoment. Mit dem Gerät kann ein maximales Drehmoment von 110 Ncm bei einer Auflösung von 0,2 Ncm gemessen werden.
Das Rührsystem besteht aus einem Blattrührer mit einem Durchmesser von 70 mm und einem SCHOTT-Laborglas 5.000 mL als Rührreaktor. Das genutzte Schlankheitsverhältnis zwischen Füllhöhe und Reaktordurchmesser beträgt 1,0. Die Anordnung des Rührers wurde zentrisch vorgenommen und der Abstand zwischen Rührer und Reaktorboden konstant mit 28 mm eingehalten.

Für das beschriebene Rührsystem, wurde die in Abbildung 45 dargestellte Leistungscharakteristik *Ne = f(Re)* ermittelt, welche die Grundlage der Viskositätsbestimmung über das Rührerdrehmoment bildet.
Für unterschiedliche Drehzahlen *n* im Bereich zwischen 30 und 700 min^{-1} wird das Drehmoment *M* messtechnisch erfasst und daraus die eingetragene Rührerleistung *P* sowie die *Ne*-Zahl nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$P = 2\pi \cdot M \cdot n \tag{52}$$

$$Ne = \frac{P}{\rho \cdot n^3 \cdot d^5} \tag{53}$$

Der Rührerdurchmesser wird dabei mit *d* und die Dichte des zu bewertenden Stoffsystems mit *ρ* bezeichnet.
Unter Nutzung der ermittelten Leistungscharakteristik kann für hoch konzentrierte Suspensionen mit Faserlängen bis zu 50 mm die Scheinviskosität in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl des eingesetzten Blattrührers entsprechend der in Abbildung 43 dargestellten Schritte 2 und 3 bestimmt werden.

$$Ne(n) \Longrightarrow Re(n) \Longrightarrow \eta_S(n) = \frac{\rho \cdot n \cdot d^2}{Re} \tag{54}$$

Unter Nutzung der in Abbildung 45 genannten funktionalen Zusammenhänge und der in Gleichung 54 genannten Beziehung wurde für die untersuchten Stoffsysteme der funktionale Zusammenhang zwischen Scheinviskosität und Rührerdrehzahl $\eta_s = f(n)$ ermittelt. Das Hydrolysat einer Biogasanlage kann beispielsweise mit dem in Abbildung 46 gezeigten funktionalen Zusammenhang beschrieben werden.
Neben maximalen Partikelgrößen von circa 50 mm ist als weitere Einsatzgrenze für das dargestellte Messsystem die Höhe der Viskosität anzugeben. Bei Stoffen mit η_S < 1.000 mPas

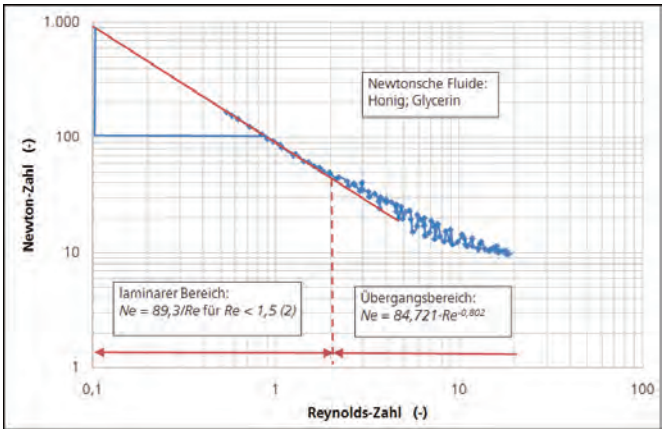


Abbildung 45: Leistungscharakteristik des zur Viskositätsmessung eingesetzten Rührsystems (Quelle: IKTS)

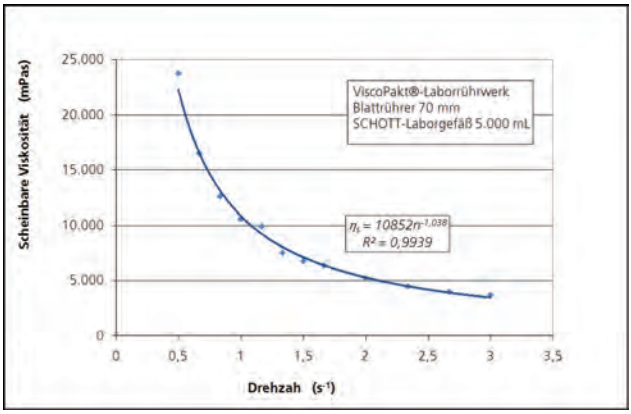


Abbildung 46: Scheinbare Viskosität in Abhängigkeit der Drehzahl für Hydrolysat einer Biogasanlage (Quelle: IKTS)

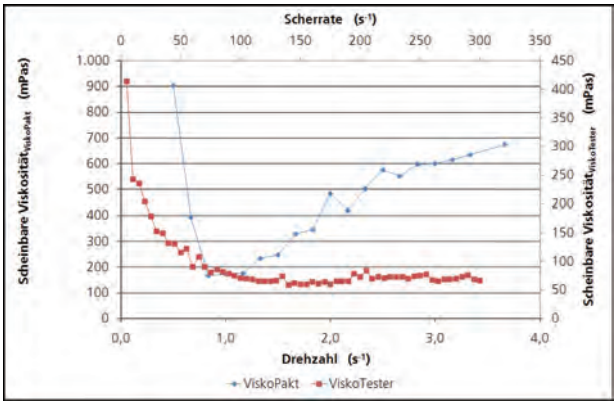


Abbildung 47: Fehlerhafte Bewertung der Viskosität für niedrig viskose Stoffsysteme bei Einsatz des ViscoPakt®-Laborrührwerkes (Quelle: IKTS)

kann es bereits bei geringen Rührerdrehzahlen zur Ausbildung von Turbulenzen kommen, was fälschlicherweise einen Anstieg der Viskosität vortäuscht (Abbildung 47).
Zur Ermittlung eines eventuell vorhandenen Zusammenhanges zwischen $\eta_S = f(n)$ und $\eta_S = f(\dot{\gamma})$ wurden zusätzlich zu den mittels ViscoPakt®-Laborrührwerk vorgenommenen Untersuchungen Messungen mit einem Rotationsviskosimeter ViskoTester VT550 durchgeführt. Voraussetzung für diese vergleichenden Messungen war, dass sowohl bezüglich Partikelgröße als auch Feststoffkonzentration keine Überschreitung der Einsatzgrenzen vorlag. Um den in der Literatur dargestellten Aussagen Rechnung zu tragen, dass der Zusammenhang zwischen Rührerdrehzahl und Schergeschwindigkeit neben der Rührergeometrie vom rheologischen Verhalten der Stoffe abhängt, wurde bei der Auswahl der einzusetzenden Stoffsysteme darauf geachtet, dass die nach dem Potenzansatz nach Ostwald-de-Waele

beschreibbaren Stoffsysteme deutliche Unterschiede bezüglich ihres Fließindexes *m* aufweisen. Bisher wurde der Fließindex m zwischen –0,2 und 0,7 variiert.

$$\eta_S = K \cdot \dot{\gamma}^{m-1} \tag{55}$$

Ein Vergleich der mit dem ViskoTester 550 ermittelten Fließfunktionen $\eta_s = f(\dot{\gamma})$ mit den Messergebnissen des ViscoPakt®-Laborrührwerkes $\eta_s = f(\dot{\gamma})$ zeigte, dass beide Messsysteme die Viskosität der untersuchten Stoffsysteme jeweils mit einen vergleichbaren potenziellen Verlauf beschreiben. Der mit dem ViskoPakt® ermittelte Zusammenhang kann durch

$$\eta_S = K^* \cdot n^{m-1} \tag{56}$$

beschrieben werden, wodurch ein einfaches Gleichsetzen der Fließfunktionen $\eta_S = f(\dot{\gamma}) = f(n)$ möglich wurde. Ein Umstellen der Gleichungen nach $\dot{\gamma}$ liefert für jedes untersuchte Stoffsystem einen Faktor K_{VP}, mit dem die verwendeten Rührerdrehzahlen in die dazu gehörigen Schergeschwindigkeiten umgerechnet werden können.

$$\dot{\gamma} = K_{VP} \cdot n \tag{57}$$

Da bei allen Untersuchungen die geometrischen Abmessungen des Rührsystems konstant gehalten worden, konnte K_{VP} auf die alleinige Abhängigkeit von den Fließeigenschaften in Form des Fließindexes *m* zurückgeführt werden und lässt sich durch den empirisch ermittelten Zusammenhang berechnen.

$$K_{VP} = 8{,}52 \cdot m + 6{,}8 \tag{58}$$

Der Fließindex *m* wird dabei aus den Exponenten der mittels Viskopakt® bestimmten Fließfunktion (Gleichung 55) ermittelt.

Probenahme und Probenvorbereitung:
Unter Berücksichtigung von Wiederholungsmessungen wird für die Viskositätsmessung eine Probenmenge von 30 Litern empfohlen, wobei für jede Einzelmessung 3,5 L erforderlich sind. Die Probenahme erfolgt in Anlehnung an die VDI 4630. Eine spezielle Probenvorbereitung ist für die Messungen nicht erforderlich.

Material und Geräte:
Messbecher
Blattrührer
Rührsystem mit Drehmomentmessung (ViscoPakt 110)
Heizmanschette
Thermostat
Thermometer
Waage und Messzylinder (Dichtebestimmung)

Durchführung:
Die zu untersuchenden Proben werden in einem Wasserbad in geschlossenen Behälter auf die gewünschte Temperatur temperiert. Hat die Probe die gewünschte Temperatur er-

Abbildung 48: Umwicklung Blattrührer und Ausbildung Trombe (Quelle: IKTS)

reicht, werden 3500 mL in den Messbecher gegeben. Dieser Messbecher ist mit einer Heizmanschette ausgerüstet, um den Wärmeverlust während der Messung zu minimieren. Nach der Positionierung des Messbechers und des Blattrührers wird die Drehzahl in festgelegten Schritten (z. B. Δn = 10 min^{-1}) erhöht und das Drehmoment aufgezeichnet. Mit Hilfe der Drehzahl und des Drehmomentes kann nach der oben beschriebenen Methode die scheinbare Viskosität berechnet werden. Die Temperatur der Probe wird vor und nach der Messung kontrolliert und sollte weniger als 2 K vom Ausgangswert abweichen (Erfahrungswert). In Abhängigkeit von der Viskosität kann es während der Messung zur Ausbildung von Tromben kommen, was zu einen überproportionalem Anstieg des Drehmomentes infolge der turbulenten Strömungen führt. Analog den Messungen mit dem Flügeldrehkörper (siehe Abschnitt „Viskositätsermittlung faseriger Stoffsysteme mit x_{max} < 20 mm“) führt dieser Anstieg in der weiteren Berechnung zu einer Erhöhung der scheinbaren Viskosität bei steigenden Drehzahlen / Schergeschwindigkeiten. Mit Beginn der Trombenbildung sind die Messwerte nicht mehr auswertbar.
Bei Faserlängen von größer 50 mm kann es zu Umwicklungen des Rührers und der Rührerwelle kommen, wodurch die Messung des Drehmomentes verfälscht wird. Diese Messungen sind zu verwerfen.

Forschungsbedarf:

- Entwicklung von Rührergeometrien für langfaserige Substrate.
- Untersuchung des Einflusses der Trombenbildung auf das Drehmoment sowie die rechnerische Korrektur für die Ermittlung der scheinbaren Viskosität.
- Übertragung des Ansatzes auf die großtechnischen Rührwerke / Pumpen als zusätzliche Steuergröße.

5.6 Strömungsuntersuchung

Unter dem Gesichtspunkt eines bestmöglichsten Abbaus der eingesetzten Rohstoffe stellt die effiziente Durchmischung von Biogasreaktoren einen wichtigen Schwerpunkt dar. Eine wesentliche Voraussetzung ist dabei die Gewährleistung einer möglichst vollständigen, homogenen Mischung des Reaktorvolumens. Dieser verfahrenstechnische Zustand kann im praktischen Betrieb trotz sehr hoher energetischer Aufwendungen nicht realisiert werden. Es werden bis zu 55 % des elektrischen Eigenenergiebedarfs einer Biogasanlage für Mischprozesse benötigt. Umso wichtiger ist deshalb die messtechnische Erfassung des Mischzustandes in Bioreaktoren.
Strömungsuntersuchungen bzw. Geschwindigkeitsmessungen können sowohl an großtechnischen Biogasreaktoren als auch an Anlagen im Technikumsmaßstab durchgeführt werden. Dabei stehen unterschiedliche Messtechniken bereit, auf welche in den beiden folgenden Abschnitten näher eingegangen wird. Ausschlaggebend für die Wahl der Messtechnik sind der Messbereich und die Zugänglichkeit zu den Anlagen.
Bekannte kommerzielle Messsysteme, wie Sonden oder optischen Messverfahren, ermöglichen sowohl exakte ortsaufgelöste als auch globale Betrachtungen des Mischzustandes. Zu unterscheiden gilt es dabei zwischen der Messtechnik für den Einsatz im Technikumsmaßstab und derer an großtechnischen Reaktoren. Für den erstgenannten Anwendungsfall muss auf Messsysteme zurückgegriffen werden, welche Geschwindigkeiten im mm/s Bereich noch erfassen können. Als geeignet haben sich hier u. a. die Konstanttemperaturanemometrie und Particle-Image-Velocimetrie erwiesen. Beide Messverfahren bedingen den Einsatz eines transparenten Modellmediums. Ungleich schwieriger erweist sich die Wahl der Geschwindigkeitsmesstechnik für großtechnische Biogasreaktoren. Auf Grund der hohen Feststoffanteile ist der Einsatz fest installierter Messtechnik momentan nicht möglich. Mit MID-Messsonden oder Flügelrädern stehen jedoch Geräte für den mobilen, kurzzeitigen Einsatz zur Verfügung.
Für verfahrenstechnische Anwendungen werden tomographische Messverfahren bereits seit längerer Zeit für die Messung von Temperatur-, Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeldern verwendet. Im Bereich der Biogastechnik, d. h. zur Untersuchung und Bewertung von Mischprozessen in Biogasreaktoren, ist der Einsatz dieser Messtechnik neu. Vorteile dieses Verfahrens sind neben der ortsaufgelösten Betrachtung der Mischzustände sowohl eine Nutzung von Modellfluiden als auch der im Biogasbereich anfallenden opaken faserigen Originalsubstrate.

5.6.1 Einsatz von Messsonden

Manuel Brehmer, Matthias Kraume, TU Berlin

Strömungsuntersuchungen bzw. Geschwindigkeitsmessungen können sowohl an großtechnischen Biogasreaktoren als auch an Anlagen im Technikumsmaßstab durchgeführt werden. Dabei stehen unterschiedliche Messtechniken bereit, auf welche in den beiden folgenden Abschnitten näher eingegangen wird. Ausschlaggebend für die Wahl der Messtechnik sind der Messbereich und die Zugänglichkeit zur Anlage.

Messungen an großtechnischen Anlagen

Für die Messungen an den großtechnischen Anlagen kann auf ein von der Fraunhofer Umsicht entwickeltes Kanalrad (Deerberg et al., 2009) zurückgegriffen werden. Dieses Rad besteht aus einer Lanze an deren Ende ein Flügelrad montiert ist (vgl. Abbildung 49). Der Aufbau ermöglicht die Messung auch in grobpartikulären Medien, wie sie in den Biogasreaktoren zu finden sind. Genutzt wird dazu die magnetische Induktion. Mit jedem Durchqueren der Flügelblätter des magnetischen Feldes wird ein Signal erzeugt. Aus der Häufigkeit dieser Signale kann anschließend die Geschwindigkeit des Gärsubstrats bestimmt werden. So können laut Hersteller noch Geschwindigkeiten von 1,2 mm/s detektiert werden. Voraussetzung zur Nutzung der Messtechnik ist jedoch ein ausreichend großer Zugangsstutzen und eine adäquate Dichtung der Sonde gegen das Austreten des Gärmediums bzw. Biogases. Da die Dichtung gegenüber der Flüssigphase deutlich einfacher zu realisieren ist, empfiehlt sich die Nutzung eines Zugangsstutzens unterhalb des Flüssigkeitsspiegels. Gleichzeitig wird somit auch die Gefahr einer Methanemission deutlich gemindert. Um die

Abbildung 49: Messkopf des Kanalrads zur Messung der Geschwindigkeit in großtechnischen Biogasanlagen; gebaut von der Fraunhofer UMSICHT (Quelle: TU Berlin)

Abbildung 50: Beispiel einer Schleuse zur Spülung und Dichtung der Sonde (Quelle: TU Berlin)

sich zwischen den Flügelblättern und der Sondenwand setzenden Partikel wieder zu entfernen, kann die Sonde durch eine Öffnung hinter dem Rad gespült werden. Damit diese nicht bei jedem Spülvorgang vollständig aus dem Zugangsstutzen entfernt werden muss, empfiehlt sich der Einsatz einer Schleuse. Gleichzeitig kann somit auch die notwendige Dichtung realisiert werden. In Abbildung 50 ist ein Beispiel einer solchen Schleuse dargestellt. Sie besteht aus zwei Quetschventilen, einem transparenten, mit Zu- und Ablauf versehendem PVC-Rohr und drei Flanschringen. Letztgenannte sorgen für eine Zentrierung der Sonde. Durch das Einbringen eines O-Rings mit dem Durchmesser der Sonde erfolgt eine zusätzliche Dichtung. Die Quetschventile werden mit Hilfe eines Proportionaldruckregelventils gesteuert. Durch das transparente PVC-Rohr kann der Verschmutzungsgrad und die Funktionalität des Rades ohne vollständige Entfernung dieses überprüft und beseitigt werden.

Strömungsuntersuchungen in Technikumsanlagen

Für die Strömungsuntersuchungen in Technikumsanlagen stehen unter anderem optische Messverfahren und die thermoelektrische Anemometrie bereit. Mit beiden Verfahren wird man in die Lage versetzt auch kleine Geschwindigkeiten, wie sie in Biogasreaktoren auftreten, exakt bestimmen zu können. Auf kommerziell erhältliche Flügelräder kann auf Grund der starken, scherverdünnenden Fließeigenschaften der Gärmedien nicht zurückgegriffen werden. Allgemeine Informationen bezüglich Strömungsmessverfahren können den Veröffentlichungen von (Nitsche & Brunn, 2006), (Eckelmann, 1997), (Herwig, 2006) und (Debatin, 1997) entnommen werden. Für tiefergehende Literatur, insbesondere im Bereich der thermischen Anemometrie, sei auf die Werke von (Lomas, 1986) und (Tsi, 2008) verwiesen. Diese oben genannten Literaturquellen dienten auch als Grundlage für die folgenden Abschnitte.
Neben der bereits erwähnten, entscheidenden Eigenschaft kleine Geschwindigkeiten exakt bestimmen zu können, besitzen sowohl die optischen Messverfahren als auch die thermoelektrische Anemometrie jedoch zwei Nachteile: Sie sind empfindlich gegen Partikel und insbesondere bei den optischen Geschwindigkeitsmessungen muss ein transparentes

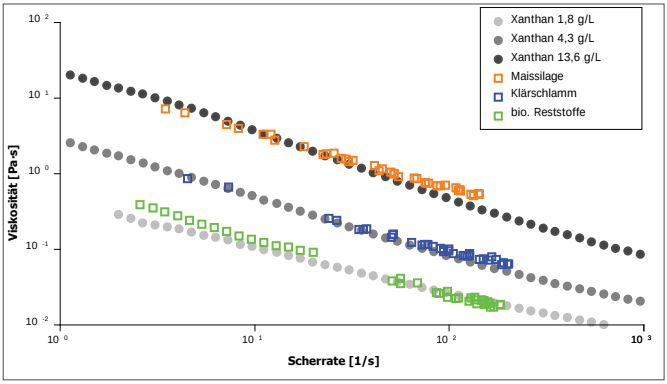


Abbildung 51: Vergleich der Fließeigenschaften von Gärsubstraten und Ersatzmedien (Quelle: Brehmer, 2011c)

Medium eingesetzt werden. Da die Gärsubstrate der Biogasreaktoren jedoch weder transparent noch frei von Partikeln sind, sind Ersatzmedien mit gleichen Fließeigenschaften (scherverdünnendes Fließverhalten) zu verwenden. Eine Möglichkeit stellt die Zugabe von Additiven zum Wasser dar. Als Beispiel sei hier auf Xanthan verwiesen. Xanthan kommt aus der Lebenmittelindustrie, ist auf dem Markt unter anderem als transparentes Additiv erhältlich (z. B. Firma COLLTEC GmbH & CO.KG) und kann in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen mit Wasser gemischt werden. Somit wird man in die Lage versetzt unterschiedliche Viskositäten einzustellen und auf die differierenden Bedingungen an den Anlagen einzugehen (vgl. Abbildung 51). Eine weitere Möglichkeit stellt der Einsatz von Stoffen aus der Kosmetikindustrie dar. Diese sind unverderblich und somit leichter handhabbar. Als Beispiel sei hier Merat 550 genannt, eine Grundkomponente in Shampoos.

Optische Messverfahren

Die optischen Messverfahren nutzen Laserlicht, wobei zwischen Laser-2-Fokus-Anemometrie (kurz: L2F), Laser-Doppler-Anemometrie (kurz: LDA) und Particle-Image-Velocimetry (kurz: PIV) unterschieden wird. Der große Vorteil im Gegensatz zur thermoelektrischen Anemometrie liegt in der, die Strömung nicht beeinflussenden Messdatenaufnahme. Nachteilig ist jedoch der hohe Preis von deutlich über 50.000 € und der große apparative Aufwand.
Bei allen optischen Messverfahren kommen sogenannte Tracerpartikel, auch seeding particle genannt, zum Einsatz. Sie müssen zwei komplementäre Bedingungen erfüllen:

- eine schlupffreie Bewegung mit der Strömung,
- eine gute Streuung des Laserlichts.

Außerdem muss das Messvolumen optisch zugänglich sein. Hier ergeben sich insbesondere bei runden Berandungen Probleme, da diese eine zusätzliche Brechung des Laserlichts hervorrufen. Diese Streuung kann durch die Auswertesoftware jedoch in einem gewissen Rahmen herausgerechnet werden. Alternativ kann der Zylinder in einen kubischen Behälter gestellt und der Zwischenraum mit Wasser geflutet werden. Als Beispiel für die optischen Messverfahren soll auf das PIV-Verfahren näher eingegangen werden. Es zeichnet sich vor allem durch die Möglichkeit aus, gesamte Geschwindigkeitsfelder in einer Schnittebene

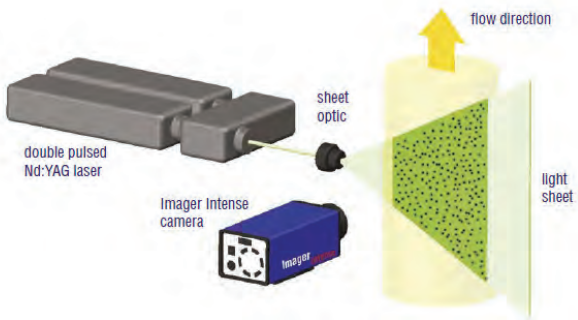


Abbildung 52: Systemkomponenten der Particle Image Velocimetry (Quelle: LAVISION.DE, 2011)

zu vermessen. Durch einen Laser wird Licht mit hoher Intensität auf die Schnittebene gestrahlt. An den Partikeln streut es sich und das orthogonal zur Schnittebene abgelenkte Licht wird in zwei kurzeitig hintereinander folgenden Momenten festgehalten (vgl. Abbildung 52). Durch die Korrelation der beiden Aufnahmen lässt sich am Computer ein Geschwindigkeitsfeld aufgrund der zurückgelegten Weglänge der Partikel generieren. Bei der Korrelation werden die Aufnahmen in Analysefelder unterteilt. Die Analysefeldgröße bestimmt nachher die Auflösung des Geschwindigkeitsfeldes. Sie darf jedoch nicht zu klein gewählt werden, da die Felder durch statistische Verfahren ausgewertet werden. Sind zu wenig Tracerpartikel auf einem Feld, kann keine durchschnittliche Verschiebung der Partikel in diesem Feld ermittelt werden. Umgekehrt zur L2F-Anemometrie, wird eine Zeit vorgegeben und die Weglänge vermessen. Zum Festhalten der Bilder kommen häufig digitale Kreuzkorrelationskameras (CCD) zum Einsatz. Als Lichtquelle werden oft Nd:YAG-Doppelpulslaser eingesetzt. Die zeitliche Auflösung der PIV hängt von der eingesetzten CCD ab, welche heutzutage bis zu 7.000 Bildern pro Sekunde aufnehmen können.

Thermoelektrische Anemometrie

Die thermoelektrische Anemometrie erfasst die Strömungsgeschwindigkeit über die proportionale Beziehung zum konvektiven Energieübergang aufgrund eines Temperaturgefälles zwischen Messsensor und Strömung. Dabei unterscheidet man zwischen der Konstantstromanemometrie, (CCA), Pulsdrahtanemometrie und Konstanttemperaturanemometrie (CTA). Ein großer Vorteil dieser Messmethode ist die hohe Auflösung der Messdaten, die mit bis zu 400 kHz auch den Einsatz zur Messung von Turbulenzen möglich macht. Ebenso ist es ein für seine Genauigkeit sehr preiswertes Instrument. Im Vergleich zur PIV liegt der Preis nur bei etwa 10 T€. Die Signalverarbeitung erfolgt in allen Fällen über eine Wheatstonsche Messbrücke (vgl. Abbildung 53). Es lassen sich mit der Hitzedraht-, bzw. Heißfilmsonde drei verschiedene Größen ermitteln:

Geschwindigkeit

$$U \sim v^n \quad \text{für} \quad n < 1;\ p, \Delta T = const. \tag{59}$$

Massenfluss

$$U \sim (\rho v)^n \quad \text{für} \quad n < 1;\ p, \Delta T = const. \tag{60}$$

Temperaturdifferenz

$$U \sim T \quad \text{für} \quad \rho v = const. \tag{61}$$

Die heutzutage gängigste Methode der thermoelektrischen Anemometrie ist die des Konstanttemperaturanemometers. Das Konstanthalten des Sensorwiderstandes führt bei einer Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer veränderten Spannung, die direkt gemessen und umgeformt werden kann. Die konstante Temperatur und der damit verbundene konstante Sensorwiderstand werden über einen Regelkreis automatisch abgeglichen.

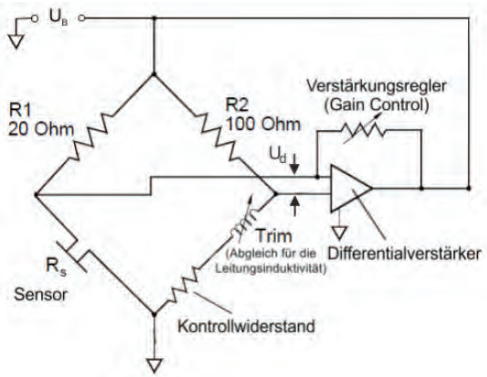


Abbildung 53: CTA-Messbrücke (Quelle: TSI, 2008)

Die exakte Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Heizspannung ergibt sich dann durch

$$U^2 = C_1 + C_2 \cdot v^n \tag{62}$$

Die Konstanten C_1 und C_2 sind vorab empirisch zu bestimmen. Sie hängen vom Medium, der Sonden- (T_S) und der Fluidtemperatur (T_f), sowie dem Betriebswiederstand (R_S), der Projektionsfläche (A_S) und dem Durchmesser der Sonde (d_s) ab.

Abbildung 54: Schleppkanal zur Kalibrierung und Bestimmung der Konstanten einer Filmsonde

$$C_1 = f(T_S, T_f, R_S, A_S) \tag{63}$$

$$C_2 = f(T_S, T_f, R_S, A_S, v, d_s) \tag{64}$$

Der Exponent *n* hängt von dem Strömungszustand bzw. von der Reynoldszahl ab. Die Heizspannung (*U*) des Sensors ist direkt verknüpft mit der Brückenspannung (U_B) der Wheatstonschen Messbrücke (vgl. Abbildung 53), die gemessen werden kann.

$$U = \frac{U_B \cdot R_{CR}}{R_{CR} + R_2} \tag{65}$$

Zur Kalibrierung einer jeden Sonde bzw. zur Bestimmung der Konstanten können unter anderem Schleppkanäle genutzt werden. Ein solcher ist in Abbildung 54 dargestellt. Dabei wird die Sonde während der Messung mit einer exakt kontrollierbaren Geschwindigkeit durch einen Behälter gezogen. Durch mehrmalige Wiederholung bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten kann so die Kalibrierungskurve zur Berechnung der Geschwindigkeit in Abhängigkeit der Heizspannung (Gleichung 62) erstellt werden. Die Realisierung der exakten Geschwindigkeiten kann zum Beispiel durch den Einsatz von Lineareinheiten in Kombination mit DC-Servomotoren und integriertem Motion Controller erfolgen.
Je nach Medium und Einsatzbereich wurden unterschiedliche Ausführungen der Sonden entwickelt (vgl. Abbildung 55). Sie unterscheiden sich in ihrer Form, Dimensionalität und Temperaturbeständigkeit bzw. Robustheit. Für flüssige Medien kommen sogenannte Filmsonden zum Einsatz, die im Gegensatz zum Hitzdraht nicht aus einem reinen Platin- oder Wolframdraht bestehen, sondern einen mit Platin beschichteten Quartzzylinder aufweisen. Dieser Quartzkern macht den Draht gegenüber mechanischen Belastungen robuster.

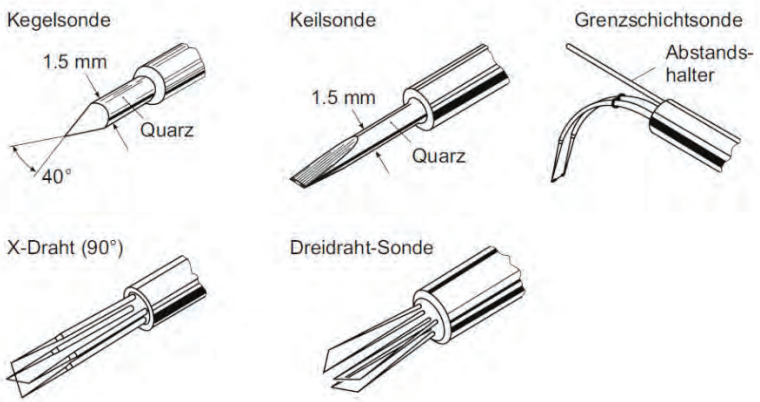


Abbildung 55: Verschiedene Fühlervarianten (Quelle: Nitsche & Brunn, 2006)

5.6.2 Einsatz der Prozess-Tomographien

Annett Lomtscher, Fraunhofer IKTS

Status:	Entwicklung abgeschlossen, anwendbar.
Substratart:	Modellsubstrate, biogene Substrate jeglicher Zusammensetzung
Grenzen der Methode:	Für die Funktionsweise des Messverfahrens müssen die zu mischenden Substrate unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen
Vorteile:	Online-Messung, Kein Tracer erforderlich, Ortsaufgelöste Betrachtung der Mischzustände, Keine punktuelle Messung, sondern Einbeziehung des gesamten Strömungsvolumens, Berücksichtigung der realen Gegebenheiten (Granulometrie, Rheologie), Erkennen von Totzonen, Schwimm- und Sinkschichten sowie schlecht durchmischten Bereichen im Reaktor
Forschungsbedarf:	Maßstabsübertragung

Möglichkeiten zur experimentellen Bewertung des Mischungszustandes insbesondere von opaken, faserigen Mehrphasensystemen, wie sie beispielsweise als Gärreste in Biogasanlagen vorkommen, sind bisher kaum vorhanden. Die derzeit am Markt verfügbaren Messmethoden erlauben in der Regel nur eine punktuelle Betrachtung des Mischungszustandes, d. h. beschränkt auf die Position (x,y,z) zum Zeitpunkt *t*.
Eine ortsaufgelöste Betrachtung der Mischzustände wird mit dem Verfahren der Prozess-Tomographie ermöglicht, wie der optische und messtechnische Vergleich des Geräteherstellers zeigt (Abbildung 56). Bereiche hoher Farb-Konzentrationen im Reaktor werden dabei in den erzeugten Tomogrammen farblich rot dargestellt.

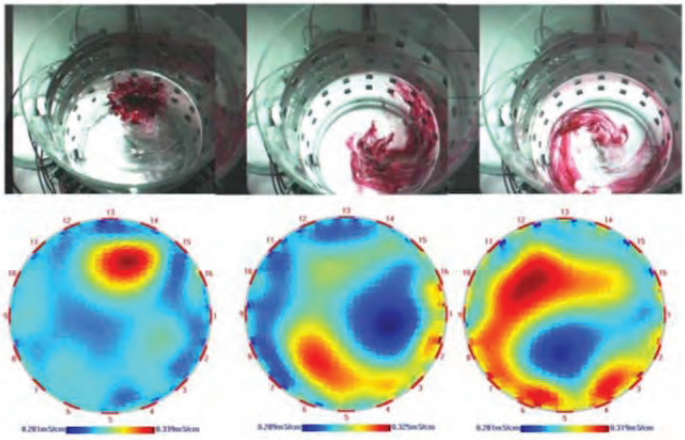


Abbildung 56: Optischer Vergleich bei der Vermischung zweier Flüssigkeiten mit der messtechnischen Erfassung mittels Prozess-Tomographie (Quelle: ITS, 2012)

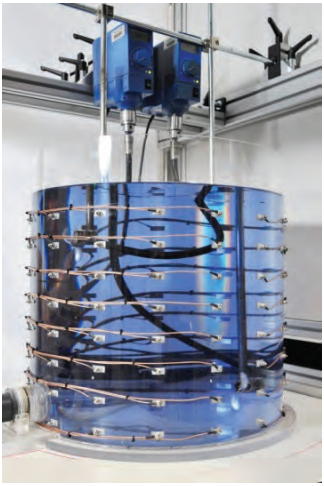


Abbildung 57: Prozess-Tomographie (ITS System P2+) am Fraunhofer IKTS

Mittels Prozess-Tomographie können die Systeme flüssig / flüssig, fest / flüssig sowie flüssig / gasförmig bewertet werden. Weitere typische Anwendungen neben den Mischprozessen sind Kristallisations-, Filtrations- und Separationsvorgänge, Füllstandsmessungen an diffusen Grenzflächen, Mehrphasen-Strömungen von Öl, Wasser und Gasen sowie Untersuchungen zur Druckluftförderung.
Das am Fraunhofer IKTS vorhandenen Prozess-Tomographie-System (ITS System P2+) wird genutzt, um Misch- und Strömungsprozesse in Biogasfermentern zu visualisieren und quantifizieren.
Neben der Bewertung von biogenen Suspensionen können nahezu alle Arten von dispersen Stoffsystemen untersucht werden. Des Weiteren erfolgt die praxisnahe Nachstellung großtechnischer Mischprozesse durch den Einsatz verschiedener Reaktorgeometrien und Rührsysteme unter Beachtung der Maßstabsübertragung.
Bei dem in Abbildung 57 dargestellten Tomographie-System handelt es sich um ein sogenanntes ERT-System (electrical resistance tomography). Die Messungen erfolgen auf Grundlage von Widerstandsänderungen infolge unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeiten. Voraussetzung für die Visualisierung der Mischprozesse in den Reaktoren sind unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten der zu mischenden Stoffsysteme.
Das für die Untersuchungen des Fraunhofer IKTS genutzte ERT-System besteht im Wesentlichen aus drei Hauptkomponenten – zwei Reaktoren mit fünf und acht Sensorebenen, dem Datenerfassungssystem (DAS – data aquisition system) sowie einem Messplatz-PC mit entsprechender Software zur Auswertung der gemessenen Daten (Abbildung 58).

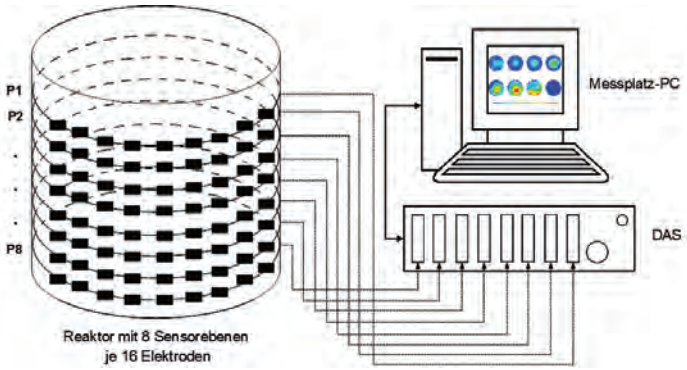
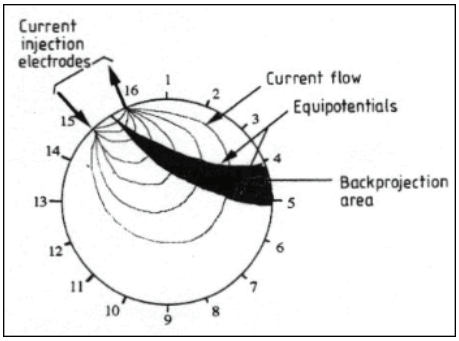


Abbildung 58: Komponenten der Prozess-Tomographie (ERT-System) am Beispiel des Reaktorsystems mit acht Sensorebenen

Zwischen jeweils zwei benachbarten Elektroden wird eine definierte Stromstärke angelegt und die resultierende Spannungsdifferenz zwischen den restlichen Elektrodenpaaren gemessen. Dies wird für alle Elektrodenpaare innerhalb einer Ebene durchgeführt, so dass sich über den Reaktorquerschnitt ein räumliches Potenzialfeld (Abbildung 59) aufbaut, welches durch die elektrischen Leitfähigkeiten des Mehrphasensystems unterschiedlich stark beeinflusst wird. Im Ergebnis dessen wird die Verteilung der Leitfähigkeit bzw. Volumenkonzentration der dispersen Phase im Reaktorsystem ermittelt.
Die Rekonstruktion der tomographischen Bilder erfolgt mittels des LBP-Algorithmus (linear back projection), eine einfache und rechnerisch schnelle Methode für Online-Bildrekonstruktionen. Dazu wird für jeden Pixel, insgesamt 316 Pixel pro Sensorebene, die elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{P(x,y)}$ nach Gleichung 66 ermittelt.

$$\sigma_{P(x,y)} = \frac{\Delta\bar{\sigma}_{(x,y)}}{\sigma} = \frac{\sum_{m=1}^{M}\sum_{n=1}^{N} S_{m,n,x,y} \ln\left[\frac{V'_{(m,n)}}{V_{(m,n)}}\right]}{\sum_{m=1}^{M}\sum_{n=1}^{N} S_{m,n,x,y}} \qquad (66)$$

$\sigma_{P(x,y)}$	Leitfähigkeit der Pixel	(mS/cm)
σ	Einheitliche elektrische Leitfähigkeit des Gesamtsystems vor Zugabe der dispersen Phase	(mS/cm)
$\Delta\bar{\sigma}_{(x,y)}$	Durchschnittliche partielle Leitfähigkeitsänderung	(mS/cm)
m	Elektrodenpaar, an welches der Strom angelegt wird	(–)
n	Elektrodenpaar, an dem die Spannung gemessen wird	(–)
$V_{(m,n)}$	Referenz-Spannungsmessung	(mV)
$V'_{(m,n)}$	Spannungsmessung nach Implizieren der Leitfähigkeitsänderung	(mV)
S	Sensitivitätskoeffizient	(–)



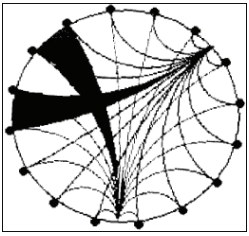


Abbildung 59: Messprinzip des ERT-Systems (Quelle: nach Lee, 2009)

Für die Ableitung weiterer Aussagen zu den Misch- und Strömungsprozessen innerhalb der entsprechenden Reaktoren ist es sinnvoll, die elektrischen Leitfähigkeiten in Konzentrationsverteilungen mit Hilfe der Maxwell-Gleichung umzurechnen (ITS, 2009):

$$\varphi_{2_i} = \frac{2\sigma_1 + \sigma_2 - 2\sigma_{mc_i} - \frac{\sigma_{mc_i}\sigma_2}{\sigma_1}}{\sigma_{mc_i} - \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\sigma_{mc_i} + 2(\sigma_1 - \sigma_2)} \tag{67}$$

φ_{2_i}	Volumenkonzentration der dispersen Phase in der Messebene i	(%)
σ_1	Leitfähigkeit in der kontinuierlichen Phase	(mS/cm)
σ_2	Leitfähigkeit der dispersen Phase	(mS/cm)
σ_{mc_i}	Leitfähigkeit der Suspension (measured conductivity) in der Ebene i.	(mS/cm)

Zur visuellen Darstellung der Mischprozesse werden zweidimensionale, tomographische Bilder über dem Reaktorquerschnitt oder dreidimensionale Darstellungen (Abbildung 60) erzeugt, welche die Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit beziehungsweise der Konzentration wiedergeben.

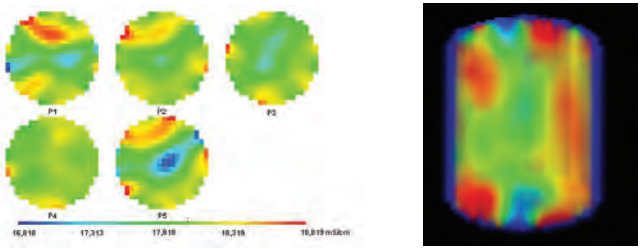


Abbildung 60: Tomographische Darstellung der elektrischen Leitfähigkeitsverteilung über den Reaktorquerschnitt, zweidimensional – Reaktorsystem mit fünf Sensorebenen (links) und als dreidimensionale Darstellung (rechts) (Quelle: IKTS)

Im Ergebnis der Untersuchungen können Angaben zur Mischgüte in Abhängigkeit des gewählten Rührsystems sowie der Reaktorgeometrie (Reaktorschlankheitsgrad) getroffen werden (Abbildung 61).
Die Quantifizierung der im Reaktor vorliegenden Strömungsgeschwindigkeiten sowie des sich ausbildenden Geschwindigkeitsprofils erfolgt mit Hilfe der Software AIMFlow. Auf Basis der mittels der Prozess-Tomographie erzeugten Daten werden die axialen Geschwindigkeitsverteilungen im Reaktor berechnet. Dazu wird ein pixelbezogener Vergleich der Leitfähigkeiten zwischen zwei Ebenen durchgeführt und die Zeitdifferenz ermittelt, die die disperse Phase zum Durchqueren der betrachteten Ebenen benötigt.
Abbildung 62 zeigt das Geschwindigkeitsprofil und den Verlauf der mittleren axialen Geschwindigkeit bei Zudosierung von zerkleinerter Maissilage unter Verwendung zweier Tauchmotor-Propellerrührwerke.

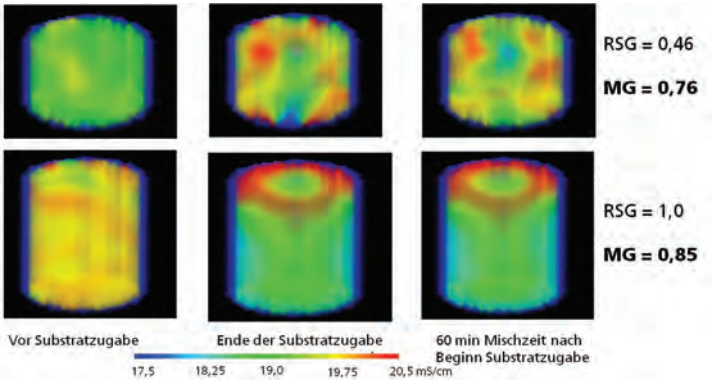


Abbildung 61: Mittlere Mischgüte in Abhängigkeit der Reaktorgeometrie (Quelle: IKTS)

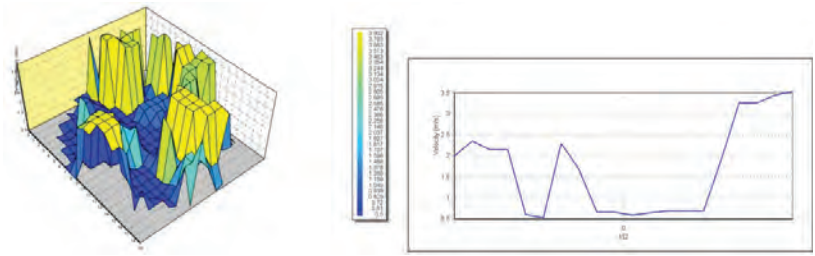


Abbildung 62: Berechnung des Geschwindigkeitsprofils (links) und der mittleren axialen Geschwindigkeit (rechts) mit der Software AIMFlow (Quelle: IKTS)

5.7 Bestimmung der Verweilzeit mittels Tracer

Helge Lorenz, Yong-Sung Kim, Rene Benndorf, Peter Fischer, DBFZ

Status:	Entwicklung im labor- und halbtechnischen Maßstab abgeschlossen, anwendbar.
Assoziierte Standards:	Bioabfallverordnung (BioAbfV 1998, Stand 23. April 2012), DIN CEN/TS 15290, DIN 38405, DIN 38414 S7, DIN EN 13650; DIN EN 13657; DIN EN ISO 17294-2
Substratart:	Tracer Bacillus atrophaeus Geeignet für Substrate mit fluiddynamischem Verhalten (z. B. Gärsubstrat) unter anaeroben bzw. antigerminativen (z. B. Meerwasser) Bedingungen;

	Tracer Lithiumhydroxid Geeignet für Substrate mit fluiddynamischem Verhalten (z. B. Gärsubstrat)
Grenzen der Methode:	Tracer Bacillus atrophaeus Nachweisgrenze im Gärsubstrat bei ca. 103 Sporen/g Tracer Lithiumhydroxid Geringe natürliche Grundbelastung des Substrates muss berücksichtigt werden, Einsatzmenge mindestens 50 mg Li/kg TS Gärsubstrat
Vorteil:	Tracer Bacillus atrophaeus Vorteile der Bakteriensporen: Hohe Thermoresistenz und Tenazität, keine Grundkonzentration im Gärsubstrat, seuchenhygienisch unbedenklich, biologisch / ökologischer Tracer Tracer Lithiumhydroxid Nachweis über Elementaranalyse, hohe Stabilität, chemisch inert
Forschungsbedarf:	Umsetzung von Traceruntersuchungen im großtechnischen Maßstab

Die Verweilzeit hat großen Einfluss auf die Effizienz der Abbauvorgänge und ist im Hinblick auf die Hygienisierung von großer Bedeutung. Während zur prozesskinetischen Bewertung die mittlere Verweilzeit von Interesse ist, hat für die Hygienisierung vor allem die Mindestverweilzeit hohe Bedeutung.
Die Definition der Mindestverweilzeit nach BioAbfV (1998) lautet: „Die Mindestverweilzeit des zu vergärenden Materials im Fermenter ist die Zeitspanne, die bis zur letzten Probe ohne Befund vor erstmaligem Nachweis des Tracers ermittelt wurde."
Die theoretische durchschnittliche Aufenthaltszeit des Gärsubstrates im Fermenter wird durch die technische oder hydraulische Verweilzeit (HRT; Hydraulic retention time) ausgedrückt, sie ist die Zeit, die ein zugeführtes Substratelement im Mittel bis zu seinem Austrag im Fermenter verbleibt. Die HRT ist eine theoretische Größe und wird als Grundlage für die Beschreibung des realen Prozesses verwendet.
Die hydraulische Verweilzeit errechnet sich bei volumenkonstanten Prozessen aus dem Verhältnis des Nutzvolumens (m^3) des Reaktors zur täglich zugeführten Substratmenge (m^3/d):

$$HRT = V_R / \dot{V}_{Zu} \tag{68}$$

HRT Hydraulische Verweilzeit in d
V_R Reaktorvolumen in m^3
$\dot{V}_{Zu}$ Zugeführte Substratmenge in m^3/d

Reaktoren, die ein definiertes Mischungsverhalten aufweisen, werden als ideale Reaktoren bezeichnet. Im Biogassektor sind hinsichtlich der kontinuierlich betriebenen Fermenter zwei Typen von Reaktoren von Bedeutung, der volldurchmischte Rührkesselreaktor und der Pfropfenstromreaktor. In der Verfahrenstechnik werden diese beiden Typen durch ideali-

sierte Annahmen beschrieben, die in der Praxis so nicht auftreten. In einem realen Reaktor werden einzelne Substratpartikel eher und andere später ausgetragen. Durch Verweilzeitversuche werden die Verweilzeitdichte- und Verweilzeitsummenfunktion und daraus die reale mittlere Verweilzeit bestimmt.

Die aus den Momenten der Verweilzeitverteilung errechnete äquivalente Anzahl an Rührkesselreaktoren ist maßgeblich für die Durchmischung eines Fermenters. Ein Rührkessel bedeutet, dass der Fermenter ideal vollständig durchmischt ist (Mindestverweilzeit ist theoretisch = 0). Bei unendlich vielen Rührkesseln liegt ein idealer Pfropfenstrom vor.

Liegt die reale mittlere Verweilzeit unter der hydraulischen Verweilzeit, bestehen Toträume im Fermenter, die sehr schlecht oder gar nicht durchmischt sind. Diese Toträume verringern das tatsächliche Volumen des Fermenters, wodurch eine geringere Aufenthaltszeit der Partikel entsteht.

Werden große Mengen des Substrates vor der hydraulischen Verweilzeit ausgetragen, liegt eine Kurzschlussströmung vor. Das heißt, es gibt eine direkte Strömung vom Zulauf zum Ablauf. Dadurch wird die reale mittlere Verweilzeit stark gesenkt. Toträume und Kurzschlussströmungen sind unerwünscht, da sie die mittlere Verweilzeit und damit unter anderem die Biogasausbeute senken.

Bei einer kontinuierlichen Beschickung kann die in der Bioabfallverordnung (BioAbfV, 1998) definierte Mindestverweilzeit (MGRT; minimum guaranteed retention time), also auch bei Pfropfenstromfermentern oder Kaskaden von Rührkesselfermentern, aufgrund von Kurzschlussströmungen bedeutend kürzer als die errechnete hydraulische Verweilzeit sein. Die Verweilzeitverteilung ist zudem für Partikel unterschiedlicher Größe abweichend.

Wenn Teilfraktionen der Abfälle nur über eine kurze Dauer im Reaktor verbleiben, so ist neben der unvollständigen Ausfaulung des Gärsubstrates auch der seuchen- und phytohygienische Aspekt als äußerst problematisch zu bewerten. So müssen unzureichend hygienisierte Gärreste als Vektor für die Verbreitung von Krankheitserregern angesehen werden.

Die Kenntnis der Mindestverweilzeit der Substratpartikel im Gärreaktor ist zur Beurteilung der Hygienisierung somit als essentiell anzusehen. In Abfallvergärungsanlagen muss entsprechend der Bioabfallverordnung (BioAbfV, 1998) die Abfallmatrix so behandelt werden, „dass über den zusammenhängenden Zeitraum der Mindestverweilzeit die Behandlungstemperatur im thermophilen Bereich (mindestens 50 °C) auf das gesamte Material einwirkt“. Können diese Bedingungen nicht eingehalten werden, muss eine alternative Hygienisierung der Gärreste erfolgen.

Zur Bestimmung der Mindestverweilzeit der Substratpartikel im Gärreaktor eignen sich Untersuchungen mit Tracern (Marker, Indikatoren). Laut BioAbfV (1998) wird „mit der Traceruntersuchung [...] diejenige Zeitspanne an der Vergärungsanlage zur Hygienisierung ermittelt, die alle Substratteile (fest und flüssig) als kürzeste Aufenthaltszeit im Fermenter haben“. Das Inputmaterial wird hierbei mittels eines Tracers markiert und anschließend die Zeitspanne bis zum Tracer-Nachweis im Ablauf bestimmt.

Als Tracer können verschiedene Materialien verwendet werden, die insbesondere stabil und chemisch inert sein müssen sowie ein fluiddynamisches Verhalten wie die Substratpartikel aufweisen sollten.

Es ist bekannt, dass der Durchmischungszustand eines Reaktors großen Einfluss auf die Güte des Vergärungsprozesses hat. Ein wichtiges Instrument zur Beurteilung der Prozessgüte ist die Analyse des Verweilzeitverhaltens. Vergleichende Versuche mit unterschiedlichen Tracern tragen dazu bei, das Verweilzeitverhalten realer Reaktoren zu charakterisieren.

Schwachstellen im Reaktor wie zum Beispiel nicht oder nur unzureichend durchmischte Zonen (Stagnationszonen, Totzonen), Auftreten von Kurzschlussströmungen, Ausbildung von Schwimmdecken (Sink- und Schwimmschichten) können idealerweise durch eine Kombination aus experimentellen Verweilzeitversuchen mittels Tracereinsatz und numerischen Strömungssimulations-Berechnungen (CFD; Computational fluid dynamics) identifiziert werden. Als Verweilzeitfunktionen können je nach Art der Aufgabe des Tracers am Eintritt als Impulsfunktion (Dirac-Stoß: Tracerzugabe einmalig bei t = 0) bzw. als Sprungfunktion (Tracerzugabe kontinuierlich ab t = 0) die Verweilzeitdichtefunktion E (t) bzw. die Verweilzeitsummenfunktion F (t) bestimmt werden.
Die Markierungssubstanzen zur experimentellen Bestimmung der Funktionen E (t) und F (t) sollten folgende Eigenschaften aufweisen:

- Viskosität und Dichte des Tracers müssen mit denen der Reaktionsmasse bzw. des Reaktorinhalts übereinstimmen (chemisch inert, kein Einfluss des Tracers auf die physikalischen Eigenschaften der Reaktionsmasse, keine Adsorption mit Reaktorteilen, in sehr geringen Konzentrationen einfach messbar),
- Tracerzugabe soll isokinetisch erfolgen, damit der Strömungszustand erhalten bleibt,
- Diffusionskoeffizient des Tracers soll möglichst klein sein.

5.7.1 Traceruntersuchung mit Bakteriensporen zur Bestimmung der Mindestverweilzeit

Mit dem aeroben Endosporenbildner *Bacillus atrophaeus* (Synonym *B. globigii* DSM 675) steht ein Mikroorganismus zur Verfügung, der aufgrund der spezifischen Tenazität seiner Sporen bereits in vielfältiger Weise als Bioindikator eingesetzt wird.
In Biogasanlagen lassen sich die Sporen (ca. 1 bis 2 µm groß, Abbildung 63) des Bakteriums sehr gut mit dem Gärsubstrat vermischen. In Batchversuchen konnte nachgewiesen werden, dass Sporen über eine Verweilzeit von 37 Tagen unter anaeroben Bedingungen nicht abgebaut wurden. Die Sporen des ökologisch unbedenklichen Bakteriums verhalten sich im Anaerobfermenter inert. Als weitere Vorteile der Bakteriensporen können deren hohe Thermoresistenz, das nicht natürliche Vorkommen im Gärsubstrat (keine Grundkonzentration im Fermenter), das biologische Material sowie die seuchenhygienische Unbedenklichkeit (nicht pathogen) genannt werden. Der Mikroorganismus kann im Labor schnell und sicher nachgewiesen werden.

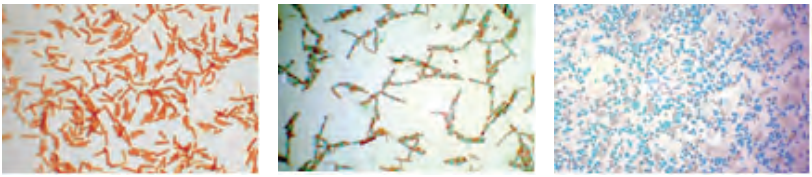


Abbildung 63: Vegetative Zellen, Endosporen und Sporen von *Bacillus atrophaeus* (1.000 ×) (v. l.)

Wesentlich für die Untersuchungen mit diesem Tracer ist die Kenntnis über die Sporenkonzentration in der Ausgangssuspension sowie die Nachweisgrenze von *Bacillus atrophaeus* in Umweltproben (Gärsubstrat). Die in der novellierten Fassung der Bioabfallverordnung vorgesehene Sporenkonzentration (10^6 Sporen/mL Gärsubstrat) kann in großtechnischen Anlagen technisch nur schwer eingestellt werden. Daher sollte die Nachweismethode soweit verfeinert werden, dass auch geringere Sporenkonzentrationen (10^3 bis 10^4 Sporen/mL) in Umweltproben detektiert werden können.

Abbildung 64: Sporenpulver von *Bacillus atrophaeus* als Endprodukt (Quelle: DBFZ)

Sporenproduktion im Oberflächenverfahren (Solid state fermentation):
Das Medium für die Vorkultur ist eine Trypton-Glucose-Bouillon (TGB). TGB kann mit einer unspezifischen Menge einer *Bacillus atrophaeus* Probe (z. B. DSM-Stammkultur[3], Sporensuspension) beimpft werden.
Es wird im Schüttelinkubator bei 37 °C und 120 rpm über Nacht (22 ± 2 h) bebrütet, um eine Kultur in der exponentiellen Wachstumsstufe zu erhalten.
Unter der Sterilbank werden etwa 2 bis 5 mL der TGB-Kultur mit einer sterilen Glaspipette auf eine Petrischale mit Hefeextrakt-Agar (MYA) übertragen und mehrere Male so geneigt, dass die Oberfläche des Agars mit der gesamten Impfkultur überschichtet wird. Überschüssige Impfkultur wird entfernt und kann auf die nächste Platte übertragen werden.
Die Petrischale wird im Brutschrank bei 30 ± 1 °C bebrütet.
Nach drei bis fünf Bebrütungstagen wird der Zustand der Kultur unter dem Mikroskop bewertet. Die Bebrütung wird fortgesetzt, bis die maximale Sporulationsrate erreicht ist und die geimpften vegetativen Zellen autolysiert sind (acht bis zehn Tage).
Unter der Sterilbank werden die Bakteriensporen mittels eines sterilen Glasspatels abgelöst und in Wasser suspendiert (mit ca. 10 mL $Aqua_{dest.}$ abschwemmen). Der Überstand wird mittels Glaspipette abgesaugt und in Schott-Flaschen gesammelt.
In Zentrifugenröhrchen werden etwa 50 mL Sporensuspension aufgenommen (Proben mittels $Aqua_{dest.}$ austarieren). Durch zentrifugieren (20 min, 4 °C, 7.000 rpm) werden vier aufeinander folgende Spülvorgänge durchgeführt (jeweils Überstand vorsichtig abpipettieren, mit $Aqua_{dest.}$ wieder auffüllen und zentrifugieren). Nach dem letzten Schritt erneut abpipettieren und in $Aqua_{dest.}$ resuspendieren. Die Suspension (ca. 100 mL) wird in eine 500 mL Schott-Flasche mit Schraubverschluss übertragen und 15 min bei 80 ± 1 °C im Wasserbad erwärmt, um die vegetativen Zellen abzutöten. Die Konzentration der *Bacillus atrophaeus*-Sporensuspension sollte etwa 10^9 Sporen/mL betragen und ist circa ein Jahr gekühlt lagerfähig.

[3] *Bacillus atrophaeus* (DSM No. 675 *Bacillus atrophaeus* Nakamura 1989), Deutsche Stammsammlung für Mikroorganismen (DSMZ Sales, Inhoffenstraße 7 B, 38124 Braunschweig)

Sporenfärbung zur Kontrolle der Sporulation:
Es wird ein luftgetrocknetes, hitzefixiertes Präparat der Bakterienkultur angefertigt. Dazu wird die Probe auf dem Objektträger zunächst bei 90 °C bis zur kompletten Trocknung hitzefixiert. Durch Zugabe einer 5 %-igen wässrigen Malachitgrünlösung wird das Präparat 1 min bei 80 °C gefärbt. Nach dem Abspülen wird eine 3 %-ige wässrige Safraninlösung dazugegeben und etwa 1 min bei Raumtemperatur gegengefärbt. Das Präparat wird im Mikroskop bei 1.000-facher Vergrößerung überprüft.

Ergebnis der Färbung:

Sporen	Türkis
Bakterienzelle	Rot
Zellreste	Diffuse rötliche Matrix

Durchführung der Untersuchung mit Sporen als Tracer:
Als Negativkontrolle werden vor Zugabe des Biotracers am Fermenterablauf mindestens zwei Einzelproben gewonnen.
Der biologische Tracer wird zur Bestimmung der Mindestverweilzeit homogen mit dem zu beschickenden Gärsubstrat gemischt und am Fermentereintritt als Impulsfunktion (Dirac-Stoß) einmalig zugegeben. Es werden einer Beschickungscharge so viele Sporen beigemischt, dass pro Gramm (bzw. mL) Fermenterinhalt eine bestimmte Sporenkonzentration eingestellt werden kann (z. B. 10^4 Sporen/mL Gärsubstrat). Hierzu muss die Sporenkonzentration des eingesetzten Sporenpulvers bzw. der Sporensuspension vorab bestimmt werden. Eine Kontrolle der eingestellten Konzentration der *Bacillus atrophaeus*-Sporen in der Beschickungscharge ist durchzuführen.
Nach der Beschickung des markierten Gärsubstrates erfolgt die Probennahme (Einzelprobe von mindestens 20 g) an großtechnischen Vergärungsanlagen im Austrag solange, bis der Tracer erstmalig in einer Probe nachweisbar ist, und zwar mindestens:

- Unmittelbar bzw. 5 min nach Zugabe der Sporen bei kontinuierlicher Betriebsweise,
- jede Stunde bis einschließlich der 24. Stunde,
- darauf folgend alle zwei Stunden bis einschließlich der 36. Stunde,
- darauf folgend alle vier Stunden bis einschließlich der 48. Stunde,
- darauf folgend alle sechs Stunden.

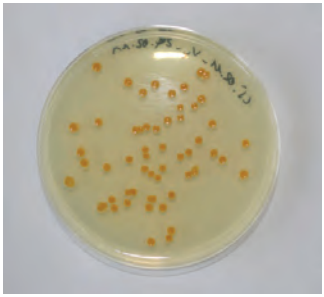


Abbildung 65: Nachweis von *Bacillus atrophaeus* im Oberflächenverfahren auf Standard-I-Nähragar (Quelle: DBFZ)

Nachweis der Sporen:
Aus den zu untersuchenden Proben werden zur Vorverdünnung 20 g (ca. 20 mL/g Probe) in 180 mL Natriumchloridlösung (0,9 %-ige Kochsalzlösung) eingewogen und ca. 20 Stunden bei 4 °C auf dem Schüttler (150 rpm) durchmischt.

Nach der Homogenisierung wird je 1 mL der Probe in geometrischer Reihe bis zur Verdünnungsstufe 10^{-8} in jeweils 9 mL NaCl-Lösung pipettiert und gemischt.
Anschließend werden jeweils 0,1 mL jeder Verdünnungsstufe (beginnend mit 10^{-8}) auf zwei parallele Standard-L-Nähragarplatten pipettiert und mit einem sterilen Drigalskispatel gleichmäßig verteilt (Inkubation bei 37 °C über 22 ± 2 h).
Die Suspension und die Verdünnungsstufen können bei 4 °C gelagert werden.
Ausgezählt werden auf den Nährbodenplatten nur jene Kolonien, die ein typisch oranges Wachstum zeigen (Abbildung 65).
Kalkulation der Bakterienkonzentration auf Agarplatten (KBE/mL):

$$\text{KBE je ml} = \frac{\sum c}{\sum_{i=1}^{\infty} 10^{-i+1} \cdot n_i} \cdot F_a \cdot F_b \cdot F_c \qquad (69)$$

KBE ... Kolonienbildende Einheiten
c ... Summe der auf den Platten ausgezählten KBE
n ... Anzahl der Platten jeder ausgezählten Verdünnungsstufe, beginnend mit der niedrigsten (n_1)
F_a ... Faktor der ersten ausgezählten Verdünnungsstufe
F_b ... Faktor der Vorverdünnung
F_c ... Multiplikationsfaktor des Auftragevolumens von 0,1 mL bezogen auf 1 mL.

5.7.2 Traceruntersuchung mit Lithium zur Bestimmung der Mindestverweilzeit

Die Eignung einer Lithium-Verbindung (Lithiumhydroxid-Monohydrat [$LiOH \times H_2O$]) als Tracer wurde nachgewiesen. Die verwendete Substanz weist eine ähnliche Dynamik im Fermenter wie das Gärsubstrat auf und reagiert mit diesem nicht. Lithium ist elementar gut analysierbar sowie sehr genau bestimmbar.
Bei der Lithium-Bestimmung im Gärrest muss eine geringe natürliche Grundbelastung des Substrates berücksichtigt werden, die vor einer Untersuchung zu bestimmen ist. Hierzu werden Proben an mindestens fünf Tagen am Fermenterablauf gewonnen. In einem Gärsubstrat (Gärrest, Maissilage) wurde die Grundbelastung mit circa 0,25 bis 0,30 mg Li/kg Trockensubstanz (TS) bestimmt. Je nach Art der Zusammensetzung des Gärsubstrates kann die Lithium-Grundkonzentration bis zu 5 mg je kg/TS betragen.

Durchführung der Untersuchung mit Lithium als Tracer:
Der chemische Tracer wird zur Bestimmung der Verweilzeit in gelöster Form homogen mit dem zu beschickenden Gärsubstrat gemischt und am Fermentereintritt als Impulsfunktion (Dirac-Stoß) einmalig zugegeben. Es wird einer Beschickungscharge so viel Lithium-Tracer beigemischt, dass pro Kilogramm Fermenterinhalt eine bestimmte Konzentration eingestellt werden kann (mindestens 50 mg Li/kg TS Gärsubstrat). Der Lithium-Tracer wird in Abhängigkeit vom Reaktorinhalt sowie von der Trockensubstanz des Gärsubstrates eingesetzt. Nach der Beschickung des markierten Gärsubstrates erfolgt die Probennahme (Einzelprobe von mindestens 50 g) an großtechnischen Vergärungsanlagen im Austrag solange, bis der Tracer erstmalig in einer Probe oberhalb der Grundkonzentration nachweisbar ist, und zwar mindestens:

- Unmittelbar bzw. 5 min nach Zugabe des Lithiums bei kontinuierlicher Betriebsweise,
- jede Stunde bis einschließlich der 24. Stunde,
- darauf folgend alle zwei Stunden bis einschließlich der 36. Stunde,
- darauf folgend alle vier Stunden bis einschließlich der 48. Stunde,
- darauf folgend alle sechs Stunden.

Nachweis des Lithiums:
Der chemische Aufschluss der Proben findet mittels Königswasser und die Analyse mittels Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) statt (Nachweise erfolgen nach DIN CEN/TS 15290, DIN 38405, DIN 38414 S7, DIN EN 13650, DIN EN 13657, DIN EN ISO 17294-2). Dabei wird ein Konzentrationswert in mg Li/kg TS ermittelt.

5.8 Bestimmung des Verweilzeitverhaltens mit Hilfe von Tracerstudien

Anne Kleyböcker, GFZ

Status:	Tracerstudien tragen dazu bei, Kurzschlussströme, Stagnationszonen und Totzonen in Biogasfermentern aufzudecken. Diese beeinträchtigen den Biogasproduktionsprozess und führen zu ökonomischen Verlusten. Die Zugabe von Uranin als Tracer wurde schon für verschiedene Substrate (Klärschlamm, Bioabfälle) etabliert.
Assoziierte Standards:	Neben Uranin werden auch Natriumfluorid, Lithiumchlorid und radioaktive Isotope als Tracer verwendet.
Anwendungsbereich der Methode:	Der Tracer Uranin lässt sich bei verschiedenen Substratkombinationen einsetzen.
Forschungsbedarf:	Der Einsatz von Uranin als Tracer ist kostengünstig und kann auf verschiedene Substrate angewendet werden. Dennoch ist es nötig, den Tracer für neue Substrate wie beispielsweise Substrate aus NaWaRo-Biogasanlagen zu optimieren und die Nachweisgrenzen zu bestimmen.

Allgemein:
Die Verweilzeit in einem Fermenter muss sich in erster Linie nach der Generationszeit der Mikroorganismen richten. Ist die Verweilzeit kleiner als eine Generationszeit, werden die Mikroorganismen ausgewaschen und der Prozess der Biogasbildung kann nicht mehr vollständig ablaufen. In diesem Zusammenhang ist die Fermenterart von Bedeutung. Verweilt die Biomasse durch Aufwuchskörper im Reaktor länger als die Flüssigphase, gelten andere Richtlinien.
Das Verweilzeitverhalten hängt stark von der Durchmischung ab, die von der Art und Fahrweise der Mischtechnik, der Reaktorgeometrie und den Zu- und Abflussraten beeinflusst wird. Je besser ein gerührter Reaktor durchmischt ist, desto besser wird das Substrat im

Reaktor verteilt und desto geringer ist der Austrag an unvergorenem Material. Es sollen vor allem Kurzschlussströme, Stagnationszonen und Totzonen vermieden werden und bestenfalls Schwimmschicht- und Schaumbildung bekämpft werden (Janke, 2008). Aus ökologischen und ökonomischen Gründen soll der Energieaufwand für die Durchmischung so niedrig wie möglich gehalten werden.
Die Verweilzeitverteilung kann mit Hilfe eines Tracers, der als Stoßmarkierung in den Reaktor eingeleitet wird und dessen Konzentration im Abfluss in Abhängigkeit der Zeit gemessen wird, bestimmt werden (Danckwerts, 1953). Zur Darstellung eignet sich die normierte Konzentration, um die Ergebnisse besser mit anderen vergleichen zu können (Levenspiel, 1962). Bisher wurden Traceruntersuchungen vorwiegend mit Natriumfluorid, Lithiumchlorid und radioaktiven Isotopen in Biogasreaktoren durchgeführt (Anderson et al., 1991; Borroto et al., 2003; Heertjes et al., 1982; Monteith & Stephenson, 1981; Tenney & Budzin, 1972; White, 1974) Über die Verweilzeitverteilung kann nicht nur die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ bestimmt werden, die bei gerührten Durchflussfermentern der rechnerischen hydraulischen Verweilzeit entspricht, sondern auch Kurzschlussströme und Stagnationszonen detektiert werden. Die rechnerische hydraulische Verweilzeit (HRT) wird über das Volumen des Fermenters geteilt durch die Zuflussrate des Substrats nach Gleichung 70 (Janke, 2008) berechnet.

$$HRT = \frac{V_{Reaktor}}{\dot{V}} \tag{70}$$

Die mittlere Verweilzeit $\bar{t}$ wird mit Gleichung 71 über die Verteilungssummenfunktion F(t) (Gleichung 72, (Kraume, 2004)) bestimmt, wobei die Verteilungssummenfunktion das Integral der Verteilungsdichtefunktion E(t) ist.

$$\bar{t} = \int \left(1 - F(t)\right) dt \tag{71}$$

$$F(t) = \int E(t) dt \tag{72}$$

Nach (Kraume, 2004) berechnet sich die Verteilungsdichtefunktion für einen ideal durchmischten Rührkessel für $n = 1$ und für eine Kaskade idealer Rührkessel mit $n = 2$ Rührkesseln nach Gleichung 73. Hierbei wird vorausgesetzt, dass jeder Rührkessel ideal durchmischt ist und kein Rücktransport von Stoff in einem zuvor durchströmten Kessel möglich ist.

$$E(t) = ne^{(-nt)} \frac{(nt)^{n-1}}{(n-1)!} \tag{73}$$

Entwicklungsstand/Anwendungsbereich des Tracers Uranin:
Als chemischer Tracer eignet sich neben Natriumfluorid, Lithiumchlorid und radioaktiven Isotopen auch Uranin ($Na_2C_{20}H_{10}O_5$), ein fluoreszierender Farbstoff. Laut Käss (2004) ist Uranin in stark organisch belasteten Grundwässern und Klärschlämmen nicht abbaubar und wird auch nicht adsorbiert. Eigene Labormessungen bestätigten die Aussagen und

zeigten, dass Uranin auch für Biogasanlagen geeignet ist. Die Nachweißgrenze des Uranins hängt vom eingesetzten Substrat ab und kann unter günstigen Bedingungen in einem Bereich unter 0,002 µg/L liegen.
Ein Vorteil dieser Methode ist, dass Uranin im Verhältnis zu anderen Tracern kostengünstig ist, da Uranin schon in geringen Konzentrationen nachweisbar ist und somit geringe Mengen für eine Tracerstudie ausreichen. Darüber hinaus kann es dadurch ohne großen Aufwand dem Reaktor zugeführt werden. Für Untersuchungen in Biogasreaktoren, die mit Klärschlamm und Bioabfällen betrieben werden, reicht beispielsweise 1 kg Uranin pro 1.000 m^3 Fermentervolumen aus. Da für die Bestimmung der Uraninkonzentration nur ein Lichtleiterfluorimeter benötigt wird, ist die Konzentrationsbestimmung ebenfalls kostengünstig.

Methodenbeschreibung

Probenvorbereitung / Materialen / Geräte:
Um die optimale Menge an Uranin für eine Tracerstudie zu bestimmen, empfiehlt es sich, eine Kalibrierreihe mit entsprechenden Uraninmengen im Gärrest aus dem zu untersuchenden Fermenter zu erstellen. Hierbei ist darauf zu achten, dass ein entsprechend großer Konzentrationsbereich abgedeckt wird, so dass auch noch nach mehreren hydraulischen Verweilzeiten Uranin nachgewiesen werden kann. Sind die Uraninkonzentrationen zur Fluoreszenz proportional, zeigt das die Eignung des Uranins für den fraglichen Gärrest an. Im unbehandelten Schlamm ist Uranin nicht störungsfrei messbar. Daher wird die Gärschlammprobe bei 10.000 rpm zweimal je 10 min zentrifugiert. Zwischen den Zentrifugiervorgängen werden die Proben dekantiert. Die Probe wird anschließend unter Lichtausschluss auf ihre Fluoreszenz mit einem Lichtleiterfluorimeter der Firma Hermes mit faseroptischer Sonde bestimmt.

Durchführung einer Tracerstudie
Der Tracer wird als Stoßmarkierung in den großtechnischen Biogasreaktoren eingebracht. Um eventuelle Kurzschlussströme zu erfassen, ist es wichtig in kurzen Zeitintervallen die Tracerkonzentration im Gärrest direkt nach der Traceraufgabe zu bestimmen. Da häufig Stagnationszonen in den Fermentern auftreten, sollte sich die Tracerstudie mindestens über sechs hydraulische Verweilzeiten erstrecken.

Auswertung der Ergebnisse / Daten
Der Konzentrationsverlauf des Tracers in Abhängigkeit von der Zeit stellt die Verteilungsdichtefunktion dar. Das Integral der Verteilungsdichtefunktion ergibt die Verteilungssummenfunktion (siehe Teil Allgemein).
Die mittlere Verweilzeit lässt sich nach Gleichung 71 aus der Verteilungssummenfunktion berechnen. Die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens wird anhand der Auswertung der Verteilungsdichtefunktion durchgeführt. Hierbei werden die Messwerte mit Hilfe von Modellen (idealer Rührkessel, Kaskade idealer Rührkessel, Parallelschaltung idealer Rührkessel, Strömungsrohr und ihre Kombinationen) abgebildet. Die Modelle liefern Abschätzungen zu Stagnationszonen und Kurzschlussströmen.

5.9 Arbeitsvorschrift Sandbestimmung

Katrin Strach, DBFZ

Status:	Die Methode wurde bisher zur Bestimmung der Korngrößenverteilung der mineralischen Anteile in faserarmen landwirtschaftlichen Reststoffen, Gärresten und Bioabfall verwendet. Sie wurde mit sandfreiem Referenzbioabfall und Quarzsand evaluiert. (Kranert et al., 2002b)
Assoziierte Standards:	Ermittlung der Korngrößenverteilung von Schüttgütern nach DIN 66165
Anwendungsbereich der Methode:	Gärreste, Gülle, Festmist, Hühnertrockenkot und Bioabfall.
Grenzen der Methode:	Für Materialien mit hohem Faseranteil und Stoffe die zur Agglomeration neigen wurde die Methode noch nicht angewendet. Für die Nasssiebung wurde die untere Grenze der Einsetzbarkeit bei 5 % Sandanteil ermittelt, eine obere Grenze ist nicht definiert. (Kranert et al., 2002a, 2002b)
Vorteile:	Es ist ein einfaches, gut handhabbares und umweltfreundliches Verfahren. Die Korngrößenverteilung kann als Basis für die Betrachtung von zu erwartenden Schädigungen und Absetzvorgängen verwendet werden.
Nachteile:	Die Vorgehensweise ist zeitaufwändig.
Forschungsbedarf:	Die Methode sollte mit weiteren Substraten und Gärresten getestet werden um ihre Grenzen zu ermitteln.

Die Siebanalyse ist ein Verfahren zur Ermittlung der Korngrößenverteilung von Schüttgütern und wird mit DIN 66165 beschrieben. Das gebräuchlichste und einfachste Verfahren der Analysen ist dabei die Trockensiebung. Kommt aber ein Substrat zum Einsatz, welches zur Agglomeration neigt, liefert die Nasssiebung genauere Ergebnisse. Bei der Nasssiebung wird die Quantifizierung der Korngrößen mithilfe des Mediums Wasser über einen Siebsatz realisiert.
Die einzelnen Fraktionen liegen in Mischung von organischen und mineralischen Bestandteilen vor und können anschließend über die Bestimmung des Glühverlustes rechnerisch „getrennt“ werden. Zurück bleibt der gesamte mineralische Bestandteil, der als Masseprozent der Trockensubstanz angegeben wird.
Abgeleitet aus der Bodenkunde werden nach DIN ISO 11277 die mineralischen Bestandteile in Abhängigkeit von der Korngröße wie folgt eingeteilt:

Tabelle 20: Einteilung mineralischer Bestandteile exklusiv löslicher Salze in Abhängigkeit von der Korngröße

Mineralischer Bestandteil	Korngröße [µm]
Kies	63.000–2.000
Sand	2.000–63
Schluff	63–2,0
Ton	2,0–0,2

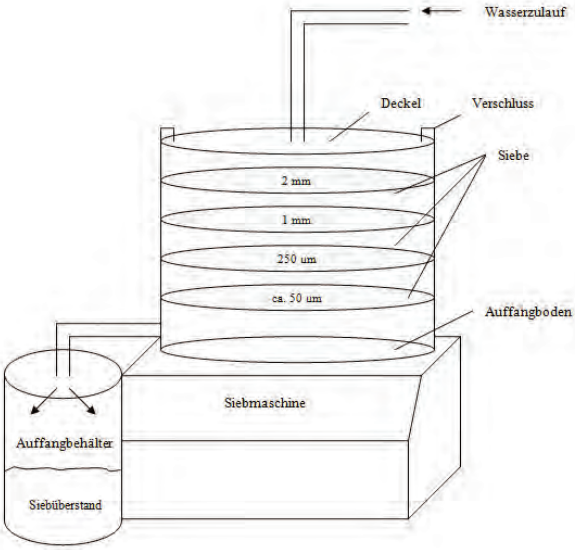


Abbildung 66: Aufbau Siebmaschine (Quelle: Schneider, 2010)

Für die Bestimmung der inerten Bestandteile in Substraten werden gemäß der Definition in Tabelle 20, bis zu sieben Analysesiebe von 63 bis 2000 µm verwendet und auf einen Siebturm angeordnet, wobei jedes Prüfsieb aus einem Siebrahmen und einem Siebboden mit unterschiedlichen Maschenweiten besteht. Die Siebfrequenz kann am Drehregler der Maschine geregelt werden.

Nasssiebung:
Bei der Nasssiebung wird das Probengut vor dem Siebvorgang in eine Suspension mit Wasser überführt, homogenisiert und anschließend auf das oberste Sieb gegeben. Mit Hilfe eines Wassersprühstrahles kann die Siebprobe durch die einzelnen Analysesiebe gespült werden. Der Volumenstrom ist dabei so zu wählen, dass die gesamte Siebfläche benetzt wird. Des Weiteren muss die optimale Frequenz der Rüttelvorrichtung bei maximalem Wasserdurchsatz am Überlauf genau geregelt und eingestellt werden. Die Spülung und Siebung erfolgt so lange, bis die abgeführte Suspension unterhalb des Siebturmes optisch klar ist und keine Trübung aufweist.

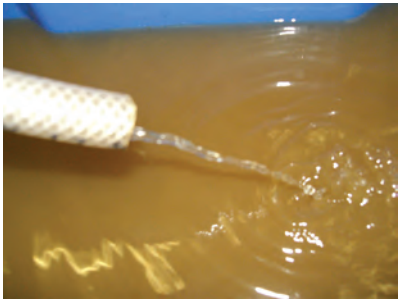


Abbildung 67: Überlauf bei vollendeter Nasssiebung (Quelle: Schneider, 2010)

Der gesamte Siebstapel wird nach der Siebung zunächst für 24 h bei 105±5 °C in einem Trockenschrank getrocknet, zurückgewogen und erst anschließend durch vorsichtiges Ausklopfen der Siebe in einzelne Bechergläser überführt. Nach dem Glühen der Proben, können die organischen Bestandteile durch Wägen ermittelt und gemäß Gleichungen 74 und 75 die inerten Anteile berechnet werden. Die Suspension des Überlaufes wird in einem geeigneten Gefäß aufgefangen und gewogen. Die inerten Bestandteile werden analog an einer Teilprobe ermittelt.

Trockensiebung:
Bei der Trockensiebung wird die zu analysierende Probe zunächst im Trockenschrank bei 105±5 °C für 24 h getrocknet und anschließend in einem Muffelofen bei 550±5 °C für 3,5 h geglüht. Die zuvor durchgeführte Trocknung hat äußerste Priorität, da mit dem unmittelbaren Verglühen der feuchten Probe sehr hohe Temperaturen durch die schlagartige Verdampfung des Wassers entstehen können. Dies kann zu Verpuffungen, Verkrustungen der Probe oder bis hin zur Zerstörung des Tiegels führen. Weiterhin ist auf eine gleichmäßige Verteilung der Probe innerhalb des Tiegels zu achten, um ein vollständiges Durchtrocknen und Durchglühen der Probe zu gewährleisten. Nach dem Abkühlen des Siebgutes, wird die Probe gewogen, homogenisiert, anschließend in das oberste Analysesieb eingebracht und mit geeigneter Frequenz über unterschiedliche Zeiträume gesiebt. Die Rückstände aus den einzelnen Prüfsieben werden anschließend durch vorsichtiges Ausklopfen und Abpinseln der Siebe in ein Becherglas überführt und die Korngrößenverteilung durch wägen ermittelt. Auf diesem Wege wird die Korngrößenverteilung des mineralischen Anteiles direkt bestimmt, die organische Fraktion kann nur als Summe betrachtet werden.

Ergebnisberechnung:
Um den mineralischen Anteil einer Fraktion zu berechnen, wird die Masse des anorganischen Anteils im Verhältnis zur Masse der Trockensubstanz betrachtet. Die Verunreinigungen des anorganischen Anteils durch organische Bestandteile werden mit einem Referenzwert von 0,9–0,95 rechnerisch bereinigt. Dieser Wert ist von der Art des organischen Materiales abhängig. Hier sollte aus der Probe eine repräsentative, mineralfreie Teilprobe zur Bestimmung entnommen und verglüht werden.

$$S_{TS} = \frac{m_{aTS} - (1 - Ref) \cdot m_{oTS}}{m_{TS}} \qquad (74)$$

S_{TS} Reiner mineralischer Anteil bezogen auf die Trockensubstanz in $\%_{TS}$
m_{aTS} Masse der anorganischen Trockensubstanz nach dem Glühen in g
m_{oTS} Masse der organischen Trockensubstanz vor dem Glühen in g
m_{TS} Masse der Trockensubstanz in g
Ref Glühverlust des organischen Anteils; Erfahrungswert: 0,9–0,95

Ist die Angabe des gesamten Anteils an mineralischen Stoffen erwünscht, erfolgt die Summation der einzelnen Fraktionen:

$$S_{TS\,ges} = \sum_{1}^{n} S_{TS} \qquad (75)$$

S_{TS} Sandanteil der einzelnen Fraktionen in %
$S_{TS\,ges}$ Gesamter Sandanteil in %

Ein Beispiel der Ergebnisdarstellung zeigt Abbildung 68. Es wurde das Substrat und verschiedene Proben aus einem Fermenter zu Biogasherstellung auf mineralische Bestandteile untersucht. (Liebetrau et al., 2011)
Die Abbildung zeigt die Anteile der Fraktionen am gesamten mineralischen Anteil der Proben. Es ist z. B. erkennbar, dass alle untersuchten Proben einen erhöhten Anteil an Ton und Schluff aufweisen.

Vergleich der Verfahren:
Mit beiden Siebverfahren konnten Wiederfindungsraten von über 99 % erreicht werden. Durch die einfachere Handhabung der Trockensiebung ist der Fehler geringer.
Beide Verfahren liefern qualitativ sehr gute und vergleichbare Ergebnisse. Ab einer Korngröße von 500 µm konnten bei Trockensiebungen, unabhängig von der Versuchsdauer, quantitativ vergleichbare Messergebnisse erzielt werden, während mit einer Erhöhung der Siebdauer auf 30 min eine Approximation der Ergebnisse bereits bei 250 µm beobachtet

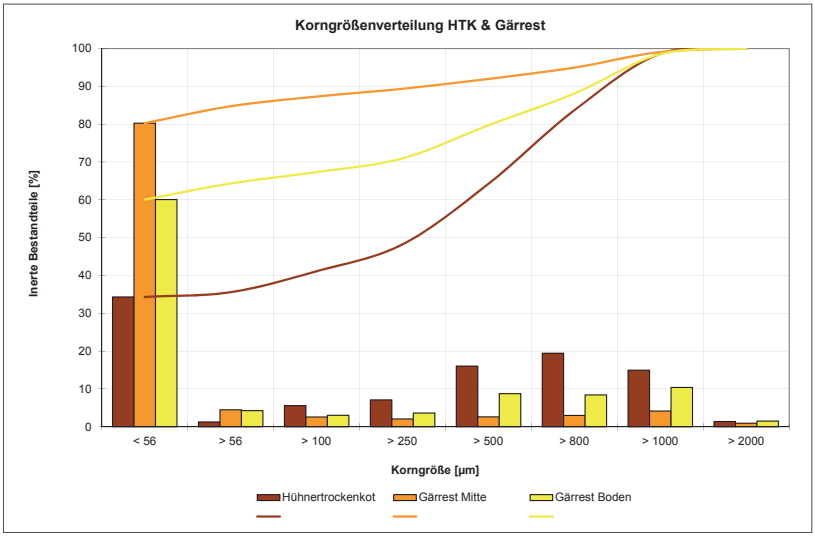


Abbildung 68: Ergebnisdarstellung Sandbestimmung (Quelle: Schneider, 2010)

werden konnte. Grund hierfür ist die sinkende Durchsatzgeschwindigkeit mit abnehmender Korngröße durch die Analysesiebe. Das Verfahren der Trockensiebung eignet sich daher für die Bestimmung des Inertanteils mit entsprechendem Zeitaufwand, für die Quantifizierung der Einzelanteile bis 100 µm.

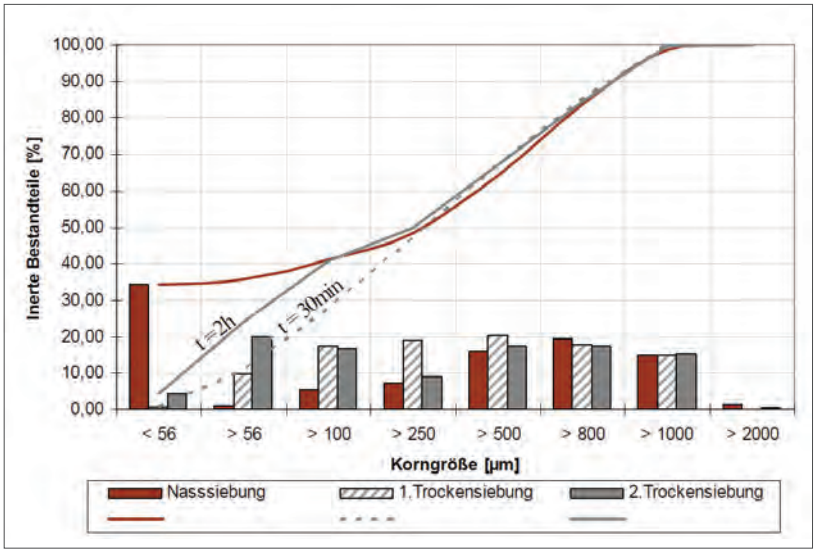


Abbildung 69: Vergleich der Siebverfahren (Quelle: Schneider, 2010)

6 Methoden zur Ermittlung der biologischen Parameter

6.1 Versuchsbeschreibung zum Oberhausen-Rostock-Göttinger Aktivitätstest (ORGA-Test)

Nils Engler, Universität Rostock

Status:	Die Methode ist im Rahmen verschiedener Forschungsvorhaben angewendet worden bzw. wird angewendet. Die Möglichkeit der Anwendung im praktischen Anlagenbetrieb ist derzeit nicht gegeben, ist aber aktueller Forschungsgegenstand.
Assoziierte Standards:	Keine
Anwendungsbereich der Methode:	Untersuchung von Fermenterinhalt auf Leistungsfähigkeit der Fermenterbiologie Detektion von Hemmwirkungen von Substraten oder Inhaltsstoffen auf den anaeroben Abbauprozess
Nachteile:	Testdauer (ca. 7 d) Messung der Zusammensetzung des gebildeten Biogases ist nicht möglich
Vorteile:	Hohe zeitliche Auflösung der Messung; dadurch detaillierte Untersuchung einzelner Abbauphasen möglich.
Forschungsbedarf:	Bei der Anwendung als Hemmstofftest: Ableitung konkreter Einsatz-Grenzwerte der hemmenden Substanzen für die Praxis.

Die im Folgenden beschriebene Methode wurde im Rahmen eines durch die AIF geförderten gemeinsamen Forschungsvorhabens unter Leitung des Fraunhofer Instituts UMSICHT, Oberhausen mit der FH Göttingen, Fachgebiet NEUTec und der Universität Rostock, Lehrstuhl für Abfall- und Stoffstromwirtschaft entwickelt. Nach den Standorten der drei Projektpartner wurde das Verfahren Oberhausen-Rostock-Göttinger Aktivitätstest, kurz ORGA-Test genannt.

Der ORGA-Test soll eine vergleichende Quantifizierung der biologischen Aktivität von NaWaRo-Biogasfermentern ermöglichen. Dieses wird durch eine zeitlich hoch aufgelöste Messung des Substratumsatzes eines standardisierten Substrats unter standardisierten Randbedingungen realisiert. Aus der Kinetik des Umsatzes eines Standardsubstrats lassen sich weitaus differenziertere Aussagen über den Zustand der Fermenterbiologie ableiten als aus dem Biogaspotenzial allein, wie es in klassischen Batch-Tests ermittelt wird. Des Weiteren stehen die Informationen durch den vergleichsweise kurzen Testzeitraum von 5–7 d dem Anlagenbetreiber deutlich schneller zur Verfügung.

Die apparative Basis für das Testverfahren bildet das *Gas Production System* der Fa. ANKOM. Das Verfahren beruht auf der Messung des Druckanstiegs in einem konstanten Volumen bei konstanter Temperatur.
Je nach Fragestellung können für den ORGA-Test verschiedene Standardsubstrate verwendet werden, die die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Reproduzierbarkeit: Bekannte und darstellbare Zusammensetzung
- Quantifizierbarkeit der Ergebnisse: Bekannter Biogasertrag
- Keine Beeinflussung des Untersuchungsziels: Selbst frei von Promotoren / Inhibitoren
- Abbaubarkeit: Die Zusammensetzung der Hauptnährstoffe entspricht etwa dem Substrat von NaWaRo-Biogasanlagen bei gleichzeitig nahezu vollständiger Abbaubarkeit

Der ORGA-Test kann mit den folgenden standardisierten Substraten durchgeführt werden:

- Acetat (Essigsäure) ist direkt für die methanbildenden Mikroorganismen verfügbar. Aus der Kinetik des Acetatumsatzes sind Rückschlüsse auf die Leistungsfähigkeit speziell der methanogenen Phase möglich.
- Maisstärke als schnell abbaubares Substrat für hydrolysierende und säurebildende Mikroorganismen Es konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung reiner Maisstärke die einzelnen Phasen der Methanbildung zeitlich nacheinander ablaufen. Damit ist eine Untersuchung der gesamten Reaktionskette der Methangärung, speziell des Übergangs von der Versäuerung zur Methanbildungsphase möglich.
- Als synthetisches Komplexsubstrat wird eine Mischung aus mikrokristalliner Zellulose, Maisstärke, Glukose sowie Phosphatpuffer und Harnstoff verwendet, wobei die Rezeptur so eingestellt wurde, dass das C:N:P-Verhältnis etwa dem einer Maissilage entspricht. Damit steht ein komplexes, auch langfristig reproduzierbares Standardsubstrat zur Verfügung.

Versuchsdurchführung
Für den Aktivitätstest werden Gärgefäße mit 500 mL Nennvolumen eingesetzt. Die Probeneinwaage beträgt ca. 15 g_{oTS}, das entspricht etwa 200–400 g Fermenterprobe. Um die Rührfähigkeit mittels Magnetrührer zu gewährleisten, wird, falls erforderlich, mit Reinwasser verdünnt. Von jeder zu untersuchenden Fermenterprobe werden Nullprobe, Kontrolle (Fermenterprobe mit Standardsubstrat) und ggf. verschiedene Behandlungsvarianten (Enzyme, Spurenelemente ...) jeweils in mindestens dreifacher Wiederholung untersucht. Die Gärgefäße werden im Wasserbad bei 38 °C temperiert. Die zeitliche Auflösung der Messwerte beträgt 30 min, wobei systemseitig zeitliche Auflösungen im Bereich von Sekunden möglich sind.
Die Gärgefäße werden einmal täglich mittels Magnetrührer durchmischt. Der Gasertrag wird unter Berücksichtigung der mitgeführten Nullversuche auf das kg_{oTS} des eingesetzten Substrats berechnet. Für die Ergebnisdarstellung wird das kumulierte Gasvolumen auf das theoretisch maximale Gasbildungspotenzial des Standardsubstrats nach (Buswell, 1952) bezogen und als normierte Zeitkurve dargestellt. Damit lassen sich im Vergleich zu anderen Methoden, wie der Ermittlung des Biogaspotenzials im Batch-Versuch, deutlich mehr

Informationen gewinnen. Zusätzlich wird durch die Verwendung selektiver Substrate eine getrennte Untersuchung und Beurteilung der einzelnen Phasen der Methanbildung ermöglicht.
Zur Quantifizierung der Abbauleistung der Fermenterbiologie und zum Vergleich verschiedener Fermenterproben dienen folgende Kriterien:

- Essigsäure und synth. Komplexsubstrat: t50 als die Zeit, die benötigt wird, um 50 % des theoretischen Biogasertrags zu bilden.
- Maisstärke: Hier werden zwei Zeitkriterien t40 und t60 als die Zeit, die jeweils benötigt wird, um 40 % bzw. 60 % des theoretischen Biogasertrags zu bilden, verwendet. Zusätzlich können aus den Anstiegen s1 (der Hydrolyse) und s2 (der Acetogenese / Methanbildung, jeweils in [mL/g_{oTS} · d]) der Gassummenkurve Informationen über den Zustand der Fermenterbiologie gewonnen werden.

In Abbildung 70 sind für die beiden Substrate Essigsäure und Maisstärke jeweils eine charakteristische Gasbildungskurve sowie die Lage der Bewertungskriterien dargestellt.

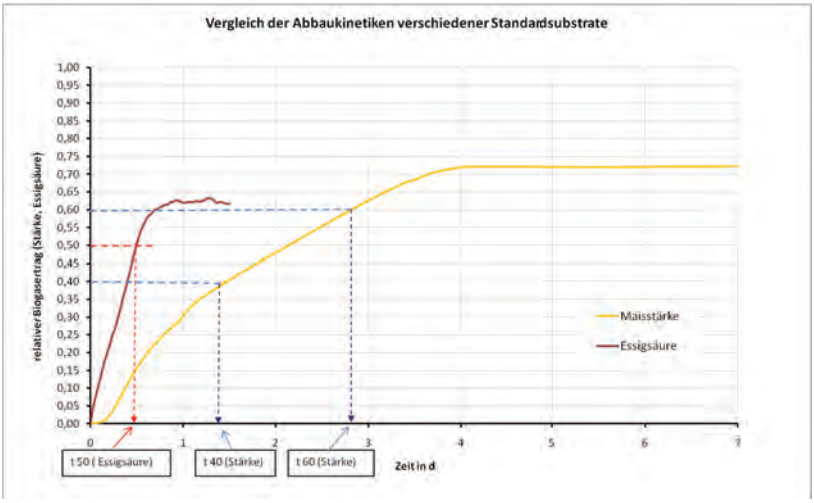


Abbildung 70: Typische Abbaukinetiken der Standardsubstrate Maisstärke und Essigsäure und Bewertungskriterien (Quelle: Universität Rostock)

Stand der Entwicklung und Anwendung:
Der ORGA-Test (Engler et al., 2011) ist derzeit noch keine etablierte Methode. Das Forschungsvorhaben hatte zum Ziel, die Testmethodik zu entwickeln und für die Optimierung der Spurenelementversorgung von NaWaRo-Biogasanlagen anzuwenden.
Die Methodenentwicklung ist abgeschlossen und seit 2010 wird der Test an den drei beteiligten Forschungsstellen nach einheitlichen Arbeitsvorschriften angewendet. Im Rahmen des Vorhabens wurden rund 40 Biogasanlagen in Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen beprobt und mit dem ORGA-Test untersucht. Parallel dazu wurden umfangreiche Analysen der Fermenterproben mit besonderem Schwerpunkt auf

Makronährstoffe und Spurenelemente durchgeführt. Die Ergebnisse münden in Versuchen zur Optimierung von Praxisanlagen. Im IV. Quartal 2011 war jeweils ein Großversuch an einer Praxisanlage je beteiligter Forschungsstelle geplant.
In einer modifizierten Form soll der ORGA-Test auch zur Detektion möglicher Prozessinhibitoren angewendet werden. Vorarbeiten hierzu laufen bereits.

6.2 Gasertragstest (Batch)

Marc Lincke, Björn Schwarz; Fraunhofer IKTS

Status:	Entwicklung abgeschlossen, anwendbar.
Assozierte Standards:	(VDI-Richtlinie 4630, 2006); DIN 38414-8; VDLUFA Methodenbuch VII, Umweltanalytik und Gasertragsmessung 4.1.1
Substratart:	Biogene Substrate jeglicher Zusammensetzung
TS-Bereich:	0 %–100 % (der Ursprungsprobe, max. 10 % der Substratmischung im Fermenter)
Partikelgrößen:	Maximale Länge = 5 cm (sonst Vorzerkleinerung nötig)
Grenzen der Methode:	Keine, da jegliche Abbauhemmung durch die zu testenden Substrate auch Untersuchungsgegenstand ist
Vorteile:	Einfache und robuste Methode
Forschungsbedarf:	Vergleichbarkeit mit Ergebnissen anderer Methoden und Inoculum (Ringversuche, wie schon durch KTBL durchgeführt)

Mit Hilfe von Gasertragstests können für organische Feststoffe und Flüssigkeiten Aussagen zur anaeroben Abbaubarkeit, zur Menge und Qualität des unter optimalen Bedingungen erzielbaren Gasertrages sowie zur qualitativen Beurteilung der Abbaugeschwindigkeit getroffen werden. Sie erlauben keine Aussagen über die Prozessstabilität bei der kontinuierlichen Vergärung des Substrates, da Hemm- oder Adaptionseffekte erst nach längeren Beschickungszyklen auftreten.
Für die Durchführung von Gasertragstests existiert eine VDI-Richtlinie (VDI-Richtlinie 4630, 2006), welche sehr umfassend auf mögliche Ausrüstungen, Versuchsanordnungen, Charakterisierungsmethoden und Berechnungsgrundlagen eingeht. Im Jahr 2012 wurde die gegenwärtig aktuelle Fassung von 2006 überarbeitet, wobei davon auszugehen ist, dass die wichtigsten Empfehlungen Bestand haben werden. Eine VDLUFA-Methodenvorschrift stellt die wichtigsten Schritte der Untersuchung dar und validierte die Methode durch mehrere Ringversuchsdurchläufe.
Im Folgenden soll als praktisches Beispiel für eine mögliche Umsetzung der VDI 4630 die Batchvergärungsanlage des Fraunhofer IKTS Dresden sowie die konkrete Vorgehensweise zur Bestimmung des Gasertrages vorgestellt werden.

Probenahme und Probenvorbereitung:
Ergänzend zu den Regeln der VDI Richtline 4630 wird eine Probenaufbereitung für feste Substrate (insbesondere Zerkleinerung) nur dann angewendet, wenn die unbehandelte

Probe nicht in die Vergärungsapparatur überführbar ist oder die Inhomogenität der Ausgangsprobe keine repräsentative Teilprobe für den Gärtest zulässt. Es ist dann zu berücksichtigen, dass das Ergebnis des Biogasertragstest nicht unbedingt dem tatsächlichen Gasertrag der unbehandelten Probe entspricht, sondern durch die Probenaufbereitung verändert werden kann.

Material und Geräte:
Der Versuchsaufbau (Abbildung 71) wurde angelehnt an die Vorgaben der DIN 38414-8 konzipiert und besteht aus folgenden Komponenten:

Wasserbad mit Temperiereinheit
1 Liter Glasreaktoren mit einem Nutzvolumen von 700 mL
Gaszähler des Typs Milligascounter® MGC-1 V3.0
Gasbeutel (Diffusionsdicht, PP-Anschluss)
Zwischen den Reaktoren und Milligascounter® und den Gassäcken befinden sich gasdichte Schläuche

Mit Ausnahme der Temperiereinheit sind alle Komponenten der Anlage das Ergebnis von umfassenden Eignungstests bezüglich Dichtheit und Messgenauigkeit. Für neu konzipierte Versuchseinrichtungen wird eine derartige Überprüfung empfohlen, da die Erfahrungen zeigen, dass selbst kommerziell erhältliche Komponenten erhebliche Defizite bezüglich Dichtheit und Messgenauigkeit aufweisen können.

Durchführung:
Als Inokulum wird aktiver Faulschlamm (aus der Umwälzung) einer kommunalen Kläranlage verwendet, welcher innerhalb von maximal vier Stunden nach der Probenahme zu je 600 g in die Glasreaktoren gefüllt wird. Bei einem durchschnittlichen TS-Gehalt von 3,7 % und oTS-Gehalt von 50 % werden die Kriterien der VDI-Richtlinie (organischer Anteil aus dem Inoculum von 1,5 % bis 2,0 % im Ansatz) sicher eingehalten.

Abbildung 71: Batchreaktoren (1 Liter-Maßstab), Wasserbad, Gaszähler, Gasbeutel
(Quelle: IKTS)

Das Inokulum wird für ca. sieben Tage bei einer Temperatur von 38 °C einer Aushunger- und Erholungsphase unterzogen. Während dieser Phase wird auf einen Gleichlauf der Gasproduktion in den einzelnen Reaktoren geachtet. Nach erfolgreicher Einfahrphase werden die Reaktoren mit dem zu untersuchenden Substrat beschickt. Die Berechnung der einzusetzenden Probenmengen erfolgt unter Beachtung der Vorgaben der VDI-Richtlinie 4630 nach folgender Gleichung.

$$\frac{oTS_{Substrat}}{oTS_{Inokulum}} = 0{,}4 \qquad (76)$$

$oTS_{Substrat}$	Menge organische Trockensubstanz im Substrat	(g)
$oTS_{Inokulum}$	Menge organische Trockensubstanz im Inokulum	(g)

Die Beschickung erfolgt händisch mit Hilfe von Trichtern direkt in die Reaktoröffnung. Zur Überprüfung der biologischen Aktivität des Inokulums wird bei jedem Ansatz mikrokristalline Zellulose als Referenzsubstrat mitgeführt und zur Ermittlung des Eigengaspotentials des Inokulums werden mindestens drei Reaktoren als Nullprobe ohne Zugabe von Substrat betrieben. Eine Spülung des Kopfraumes des Reaktors (1 L) mit Stickstoff erfolgt nicht zwingend, da bislang keine Unterschiede in der Gaserzeugung zwischen der Variante mit und ohne Stickstoffspülung festgestellt wurden. Nach der Beschickung der Reaktoren werden die Gaszähler genullt und leere Gasbeutel angebracht. Einmal täglich erfolgt eine Kontrolle der Versuchsstände, bei welcher folgende Arbeitsschritte durchgeführt werden.

- Messung des aktuellen Luftdrucks mit Hilfe eines digitalen Barometers
- Messung der aktuelle Raumtemperatur mit Hilfe eines digitalen Thermometers
- Ablesen und protokollieren der produzierten Biogasmengen
- Schütteln der Reaktoren (manuell) (→ stellt die effektivste Methode besonders für sehr langfasrige Proben (z. B. Stroh oder Gras) dar),
- und überprüfen der Füllhöhen der Wasserbäder.

Nach einer Versuchsdauer von mindestens 30 Tagen und dem Erreichen des Abbruchkriteriums von einer täglichen Biogaszuwachsrate von unter 1 % des bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Biogasgesamtvolumens erfolgt der Abbruch der Versuche.
Die Quantifizierung der Bestandteile des produzierten Biogases (Gasbeutel) erfolgt mit einem Gasanalysator Visit 04 der Fa. Eheim, welcher den Sauerstoff- und Methangehalt optisch und den Kohlendioxid- sowie Schwefelwasserstoffgehalt elektrochemisch bestimmt. Dabei wird der Mittelwert für die gesamte produzierte Biogasmenge bestimmt, aber kein zeitlicher Verlauf der Gasqualität.

Auswertung der Daten:
Die mittels Gaszähler erfassten Gasmengen müssen vor der weiteren Auswertung auf Normvolumen umgerechnet werden (Gleichung 77). Ergänzend zu den Angaben der VDI-Richtlinie wird im IKTS noch der Einfluss des Gases im Kopfraum auf den Messwert der Gaszähler bei sich ändernden Luftdruckverhältnissen berücksichtigt. Das Volumen der

Gasphase im Reaktor (V_{GP}) beträgt für die hier beschriebenen Reaktoren 500 mL. Dieses Volumen dehnt sich bei sinkendem Luftdruck aus oder wird bei steigendem Luftdruck zusammengedrückt. Dies führt besonders am Ende der Versuche (bei kleinen Gasproduktionsraten) zu unerwünschten Schwankungen der Messwerte.

$$V_N = \left(V_a - V_{a-1} - \left(\frac{V_{GP} \cdot P_{a-1}}{P_a} - V_{GP}\right)\right) \cdot \frac{P_a - P_W + P_F}{P_N} \cdot \frac{T_N}{T_a} + V_{N-1} \tag{77}$$

V_N	Normiertes Gasvolumen	(mL)
V_a	Aktuell abgelesenes Volumen	(mL)
V_{a-1}	Volumen vom Vortag (bzw. letzte Ablesung)	(mL)
V_{GP}	Volumen der Gasphase im Reaktor	(mL)
P_a	Aktueller Luftdruck	(mbar)
P_{a-1}	Luftdruck vom Vortag (bzw. letzte Ablesung)	
P_W	Wasserdampfpartialdruck (26,4 mbar bei 22 °C)	(mbar)
P_F	Druck der Flüssigkeitssäule oberhalb der Messkammer im Gaszähler (2 mbar)	(mbar)
P_N	Normdruck (1013,25 mbar)	(mbar)
T_N	Normtemperatur (273,15 K)	(K)
T_a	Aktuelle Umgebungstemperatur	(K)

Für die Ermittlung der Gasmenge, welche ausschließlich vom zu untersuchenden Substrat stammt, wird das normierte Gasvolumen der Nullreaktoren (nur Impfsubstrat) vom normierten Gasvolumen der Probe abgezogen. Zur Vergleichbarkeit der Biogaserträge mit anderen Substraten erfolgt eine Normierung der spezifischen Biogasmenge auf die eingesetzte Menge an organischer Trockensubstanz nach folgender Gleichung.

$$V_S = \frac{V_N}{oTS_{Substrat}} \tag{78}$$

V_S	Spezifisches, auf die organische Trockensubstanz bezogenes, normiertes Gasvolumen	(i.N./kg_{oTRzu})
V_N	Normiertes Gasvolumen der Probe	(i.N.)
$oTS_{Substrat}$	Menge organische Trockensubstanz im Substrat (Input)	(kg)

In Abbildung 72 sind beispielhaft die Kurvenverläufe der zufuhrspezifischen Gasproduktion unterschiedlicher Substrate dargestellt.
Die Konzentrationswerte für Methan und Kohlendioxid werden, konform zur VDI-Richtlinie, nach Gleichung 79 korrigiert, um den Einfluss von Wasserdampf, Stickstoff und Sauerstoff aus dem Kopfraum der Reaktoren zu eliminieren.

$$C_{Korr} = C_{CH_4 \text{ bzw. } CO_2} \cdot \frac{100}{C_{CH_4} + C_{CO_2}} \tag{79}$$

C_{Korr}	Konzentration an Methan oder Kohlendioxid nach Kopfraumkorrektur	(%)
C_{CH_4}	Gemessene Konzentration an Methan	(%)
C_{CO_2}	Gemessene Konzentration an Kohledioxid	(%)

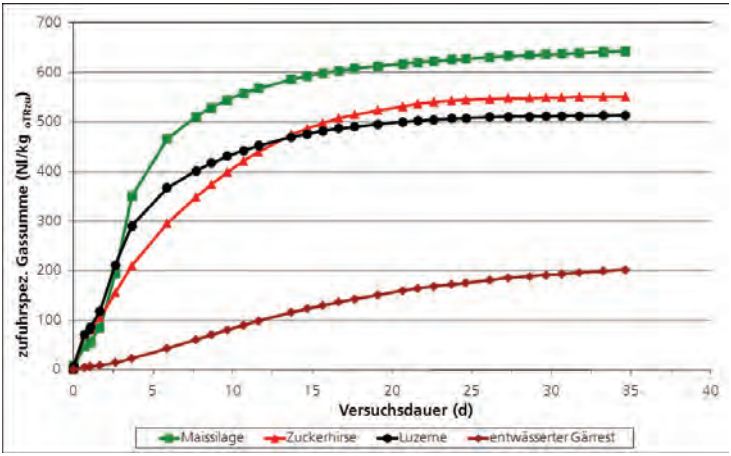


Abbildung 72: Batch Gasbildungstest - zufuhrspezifische Gassummen (Quelle: IKTS)

Wird zum Erfassen der Biogasmenge eine Sperrflüssigkeit durchströmt, so ist zu beachten, dass dort Gasbestandteile in Lösung gehen können. Auch das Ansäuern der Flüssigkeiten verhindert nicht die rein physikalische Lösung beispielsweise von CO_2 Dies kann im Extremfall sowohl die Gasmenge, aber auch die Gasqualität beeinflussen. Dieser Effekt kann selbst bei Milligascountern (Zähler mit geringen Mengen Sperrflüssigkeit) besonders für kleine Gasmengen von Bedeutung sein und sollte für jede Versuchsanlage untersucht werden, um gegebenenfalls Korrekturfaktoren einzuführen.
Wird davon ausgegangen, dass im kontinuierlichen Betrieb keinerlei positive oder negative Zusatzeffekte auftreten und eine vollständige Durchmischung des Reaktorinhaltes erreicht wird, so ist es möglich, die Ergebnisse der Batchversuche auf kontinuierliche Verhältnisse umzurechnen. In Abhängigkeit von der Anzahl der Reaktoren und deren hydraulischer Verweilzeit kann über verfahrenstechnische Berechnungen nach der Rührkesseltheorie für jeden einzelnen Reaktor eine mittlere Gasproduktion errechnet werden. Für sehr lange Verweilzeiten sind entweder eine Abschätzung des weiteren Verlaufes der Gasproduktion über das Ende des Batchversuches hinaus vorzunehmen oder längere Versuchszeiten zu wählen.

6.3 Kontinuierliche Vergärungsversuche

Marc Lincke, Björn Schwarz; Fraunhofer IKTS

Status:	Entwicklung abgeschlossen, anwendbar.
Assoziierte Standards:	(VDI-Richtlinie 4630, 2006)

Anwendungsbereich:	Substratart: biogene Substrate jeglicher Zusammensetzung TS-Bereich: 0 %–100 %, wobei je nach TS durch Zugabe von Wasser oder anderen Flüssigsubstraten ein Misch-TS des Inputs von maximal 15 % hergestellt wird. Partikelgrößen: maximale Länge = 3 cm (ggf. vorzerkleinern)
Grenzen der Methode:	Keine, da jegliche Abbauhemmung durch die zu testenden Substrate auch Untersuchungsgegenstand ist
Forschungsbedarf:	Vergleichbarkeit mit Ergebnissen anderer Methoden Upscaling in den großtechnischen Bereich (Vorteil IKTS: Labor und Pilotanlage (10 m³) nutzbar)

Mit Hilfe von kontinuierlichen Gärversuchen können Aussagen zu Langzeitverhalten und Prozessstabilität von anaeroben Abbauvorgängen bezüglich spezifischer Gaserträge und -qualität unter folgenden Randbedingungen und Aspekten getroffen werden

- Einfluss von Raumbelastung und Verweilzeit
- Mehrstufige und mehrphasiger Prozessführung
- Aufkonzentrierung und Einfluss von Hemmstoffen
- Einfluss von Nähr- und Spurenstoffen
- Einfluss der Durchmischung und Beschickungsintervallen

Für kontinuierliche Gärversuche existieren derzeit keine normierten Testverfahren, da die Bandbreite der möglichen Versuchsapparaturen und der möglichen Untersuchungsziele sehr hoch ist. In der VDI-Richtlinie 4630 werden einige Hinweise zum möglichen Versuchsaufbau und zur Durchführung von kontinuierlichen Versuchen gegeben.
Im Folgenden soll analog den Beschreibungen zum Gasertragstest die Durchführung von quasi-kontinuierlichen Gärversuchen in den labortechnischen Vergärungsanlagen des Fraunhofer IKTS beispielhaft beschrieben werden.

Probenahme und Probenvorbereitung:
Bei den Probenahmen ist auf eine repräsentative Probe zu achten. Die Handlungsempfehlungen der VDI-Richtlinie 4630 sind zu beachten. Um das Substrat in gleichbleibender Qualität vorzuhalten ist eine geeignete Lagerung erforderlich. Dies kann sowohl eine trockene Lagerung bei Raumtemperatur (z. B. Stroh) oder eine Lagerung im Kühlschrank (z. B. Silagen) bis hin zur Frostlagerung von leicht verfügbaren Substraten (z. B. Biomüllfraktionen) bedeuten. Langfasrige Substrate (z. B. Stroh, Gras) müssen vor der Kon-

Abbildung 73: Labortechnische Vergärungsanlagen Labor Fraunhofer IKTS

servierung bzw. Beschickung einer Zerkleinerung (Schneidmühle, Fleischwolf) unterzogen werden, um Betriebsprobleme, wie Verstopfungen und Umwicklungen des Rührers, zu vermeiden. Dabei ist für die nachfolgend beschriebenen Versuchsanlagen eine maximale Faserlänge von maximal 3 cm einzustellen.

Material und Geräte:
Die labortechnischen Vergärungsanlagen bestehen im Wesentlichen aus folgenden Komponenten:

- Edelstahlreaktor gasdicht
- Temperierung (Heizmanschette oder doppelwandiger Reaktor mit Wasserheizung)
- Zentralrührwerk mit gasdichter Deckeldurchführung
- Messsensoren für Temperatur und pH-Wert sowie ggf. Redox-Potenzial
- Einfüllöffnungen mit Trichter (gasdicht verschließbar)
- Bodenablass (für Reinigung und Entleerung)
- Beprobungsöffnung mit Tauchrohr
- Gasentnahmestutzen
- Quantitative und qualitative Gasbewertung (Gaszähler Milligascounter® MGC-1 V3.0), Gasbeutel, Gasanalysegerät)
- Mess- und Steuerungstechnik

Eine sorgfältige Dichtheitsprüfung aller Anlagenkomponenten bei Inbetriebnahme der Anlage und in regelmäßigen Zeitabständen sollte erfahrungsgemäß durchgeführt werden. Besonders anfällig für Undichtigkeiten sind Rührdurchführungen. Massive Einheiten aus Rührer und Wellendichtung haben sich im IKTS bewährt (vgl. Abbildung 74).

Durchführung:
Die Reaktoren werden je nach Versuchsplan mit Gärrest einer großtechnischen Biogasanlage oder mit Faulschlamm einer kommunalen Kläranlage angefahren. Zur Überprüfung eines Gleichlaufs der Reaktoren, werden diese über mehrere Tage bis Wochen mit dem

Abbildung 74: Kontinuierliche Laborfaulung Fraunhofer IKTS

gleichen Inputsubstrat beschickt. Anschließend erfolgt die Umstellung der Substrate je nach Versuchsplan.
Die notwendigen Beschickungsmengen der Substrate lassen sich auf Grundlage der angestrebten Raumbelastung unter Beachtung der Substrateigenschaften und der Reaktorgröße berechnen. Zusätzliche Gaben an Wasser oder Flüssigphase des separierten reaktoreigenen Gärrestes haben Einfluss auf die hydraulische Verweilzeit der Substrate. Diese Mengen sind ebenfalls unter Beachtung der Reaktorgröße so zu wählen, dass die hydraulische Verweilzeit dem Untersuchungsziel entspricht. Weiterhin ist über die Menge der zugegebenen Flüssigkeiten der Eingangs- und damit auch der Gesamtfeststoffgehalt im Reaktor einstellbar. Zu hohe Eingangsfeststoffgehalte (> 10 – 12 %TS) sind aufgrund von möglichen Problemen bei der Rührung und der daraus folgenden Schwimmschichtbildung zu vermeiden. Dieser Grenzwert ist aber sehr von der Ausführung der Reaktoren und der Rührer abhängig.
Standardmäßig sollte eine tägliche Fütterung der Fermenter an sieben Tagen pro Woche durchgeführt werden. Falls am Wochenende nicht beschickt werden kann, so hat sich zur Vergleichmäßigung der Gasproduktion von z. B. Maissilage oder ähnlich abbaubaren Substraten die folgende Beschickungsverteilung bewährt:

Tabelle 21: Verteilung der Beschickungsmengen kontinuierlicher Gärversuche

Wochentag	Montag	Dienstag	Mittwoch	Donnerstag	Freitag
Beschickungsmenge relativ zur mittleren Tagesdosis	160 %	80 %	80 %	90 %	90 %

Andernfalls ergeben sich bei arbeitstäglich gleichen Beschickungsmengen über die Woche stark ansteigende Gas-Peaks, da sich immer mehr Biogas, welches aus Substraten der vorangegangenen Beschickungstage entsteht gegen Ende der Woche aufsummiert. Außerdem sind die Reaktoren nach einer Beschickungspause am Wochenende am ehesten in Lage, eine größere Beschickungsfracht zu verarbeiten.
Für eine standardmäßige Beschickung werden im Vorfeld die laut Versuchsplan erforderlichen Substrate abgewogen und in Bechergläsern bereitgestellt. Die Zugabe der Substrate erfolgt im IKTS durch händische Beschickung über einen Einfülltrichter am Deckel der Reaktoren. Der Abzug von Gärrest erfolgt zweimal pro Woche, um zum einen ausreichende Mengen für die weitere Verarbeitung zu generieren und zum anderen den Arbeitsaufwand zu minimieren. Die Abzugsmenge wird anhand des zu messenden Füllstandes der Reaktoren so festgelegt, dass für alle Vergleichsreaktoren ein mittlerer Füllstand gehalten wird. Die Entnahme einer Probe aus dem Fermenter erfolgt mit Hilfe eines Tauchrohrs. Die Probe wird dabei mit Hilfe eines Überdrucks, welcher mit Stickstoff im Gasraum erzeugt wird, aus dem Reaktor gefördert. Überschüssig entnommenes Gärsubstrat wird mit den Inputsubstraten wieder in den Reaktor gegeben.
Alle Input- und Outputstoffe werden gemäß Analysenplanung direkt im Anschluss an die Probenahme analysiert. Mit unterschiedlichen Reaktorgrößen können auch komplexere mehrstufige Verfahren, wie eine vorgeschaltete separate Hydrolyse oder in Reihe betriebene Fermenter, nachgebildet werden.
Beim Betrieb der labortechnischen Reaktoren werden pH-Wert, Temperatur, Redox-Potential und produzierte Gasmenge digital aufgezeichnet. Das produzierte Biogas wird in Gas-

beuteln aufgefangen und diskontinuierlich auf die Zusammensetzung (CH_4, CO_2, H_2S, O_2) untersucht. Für die weiteren Auswertungen erfolgt eine Normierung der Gasmengen nach Gleichungen 77–79.

Pilotmaßstab:
Größter Nachteil von Versuchen im Labormaßstab ist die Limitierung des Versuchsaufbaus durch die Substratpartikelgröße sowie die Substratmenge. Dadurch werden nicht immer repräsentative Substratteilmengen, bezogen auf die zu untersuchende Substratart, eingesetzt. Außerdem ist es kaum mit vertretbarem Aufwand möglich, die Dauerbetriebseffekte großtechnischer Aggregate, beispielsweise zur Substratvorbehandlung, auf die Biogasproduktion zu untersuchen. Mit Hilfe von Pilotanlagen für Vergärungsversuche, z. B. mit einem Reaktionsvolumen von 10 m³, können diese Schwachpunkte der in der Aussagekraft von Laborversuchen ausgeglichen werden. Die erzielten Versuchsergebnisse sind im Vergleich mit Labortest bezüglich Repräsentativität der Proben, Funktionalität von peripherer Aufbereitungstechnologie sowie der Beurteilung des Mischverhaltens im Reaktor deutlich praxisnäher.
Als Bindeglied zwischen systematischen Laborversuchen mit großer Variationsmöglichkeit und der großtechnischen Anwendung stellt eine Pilotanlage eine wichtige Stufe für Verfahrensentwicklungen dar.
Abbildung 75 zeigt beispielhaft die Pilotvergärungsanlage des Fraunhofer IKTS.
Die Pilotanlage setzt sich aus folgenden wesentlichen Komponenten zusammen.

- Substratvorbehandlungscontainer mit Vorlagebehältern, Schneckenpresse und Bioextruder
- Mischbehälter / separate Hydrolysestufe
- Beschickungsschnecke mit Feststoffvorlagebehälter
- Technikcontainer mit Gärsubstratverteilung, Heizung und Steuerung
- Zwei beheizte Fermenter mit einem Faulraumvolumen von insgesamt 10 m³
- Doppelt ausgelegte Gasstrecke mit zwei Gasspeichern und Kondenswasserabscheider
- Gasreinigung (Aktivkohle)

Abbildung 75: Pilotbiogasanlage Fraunhofer IKTS

6.4 Kontinuierliche Gärversuche

Katrin Strach, DBFZ

Status:	Entwicklung weitgehend abgeschlossen, anwendbar
Assoziierte Standards:	In Anlehnung an VDI-Richtlinie 4630, 2006
Anwendungsbereich:	Alle biogenen Substrate im TS-Bereich von 0–100 %, der TS der Substratmischung sollte nicht mehr als 35 % betragen.
Grenzen der Methode:	Die maximale Partikelgröße des Inputs ist abhängig von der Fermentergeometrie, die max. Raumbelastung vom Beschickungsmodus.
Forschungsbedarf:	Upscaling in den großtechnischen Betrieb, Vergleichbarkeit mit anderen Methoden (z. B. Batch-Test), automatische Beschickungssysteme, um eine kontinuierliche Beschickung zu erreichen, neue Beschickungsart um Durchmischung zu verbessern, Reproduzierbarkeit der Versuche

Kontinuierliche Gärtests (hier volldurchmischter Rührkessel) werden durchgeführt, um Aussagen zur Vergärbarkeit biogener Substrate unter kontinuierlicher Betriebsweise zu erlangen. Dabei können unter definierten Bedingungen Daten über Gasausbeute, -zusammensetzung, den oTS-Abbau und eventuell auftretende Prozessstörungen bzw. Prozesslimitierungen ermittelt werden. Bei ausreichender Versuchsdauer (mind. dreifache Verweilzeit) können diese Versuche den stationären Zustand abbilden, d. h. die Änderungen der Prozessgrößen sind null.
Kontinuierliche Versuche werden durchgeführt um Erkenntnisse über:

- Spezifische Gasausbeuten bei
  - Verschiedenen Faulraumbelastungen und hydraulische Verweilzeiten sowie mehrphasiger und / oder mehrstufige Prozessführung
  - Unterschiedlichem Beschickungsregime, Durchmischung und Gärtemperatur
  - Einfluss von Zusatzstoffen (z. B. Enzyme)
  - Anwendung von Aufschlussverfahren

- Akkumulation und Einfluss von Inhibitoren
- Stoffflüsse, Massenbilanzen und Konzentrationen von Substraten und inerten Stoffen im stationären Zustand
- Erreichbare Abbaugrade der organischen Bestandteile zu gewinnen.

Für kontinuierliche Gärversuche gibt es aufgrund der hohen Anzahl an Varianten zum Aufbau und zur Durchführung bisher keine normierten Verfahren. Die VDI-Richtlinie 4630 gibt Handlungsempfehlungen für ausgewählte Prozessführungen und beschreibt grundlegende Aspekte. Die folgende Darstellung beschreibt die Vorgehensweise für kontinuierliche Gärtests im quasi-kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor im Labormaßstab.

Substratprobenahme und -lagerung:
Die Substrate sind als repräsentative Probe zu beschaffen, dies ist die entscheidende Voraussetzung für die Aussagekraft des Versuches. Neben der VDI-Richtlinie 4630 können, je nach Substratart, auch Vorschriften aus der Abfallbranche oder Wasseranalytik gute Handlungsempfehlungen für die Probenahme sein. Um die Qualität des Substrates konstant zu halten, muss eine konservierende Lagerung stattfinden. Trockene Substanzen können trocken bei Raumtemperatur gelagert werden. Stoffe, die leicht verderben oder leicht flüchtige Bestandteile enthalten, sollten vakuumiert, eingeschweißt und kühl gelagert oder eingefroren werden. Beim Einfrieren ist zu berücksichtigen, dass ein Zellaufschluss erfolgen kann und somit eine Art Vorbehandlung stattfindet. Andersfalls sind die Inputstoffe prinzipiell kühl (+4 °C) zu lagern. Eine Substratvorbehandlung zur einfacheren Handhabbarkeit im Versuch sollte wenn möglich vermieden werden, um praxisnahe Bedingungen zu garantieren. Veränderungen am Substrat, wie z. B. Zerkleinerung können einen veränderten Abbaugrad nach sich ziehen.

Geräte und Materialien:
Ein Versuchsaufbau zur Durchführung eines kontinuierlichen Gärtests enthält folgende Bestandteile:

- PVC-Reaktor (Abbildung 76)
  - Doppelwandig
  - Beschickungsstutzen mit Trichter (getaucht)
  - Rührerwellentauchung
  - Bodenablass zur Entnahme von Gärrest
  - Gasentnahmestutzen zur Gasableitung und zum Druckausgleich
  - Sichtfenster
- Rührwerk / Rührer mit gasdichter Deckeldurchführung
- Temperierung mittels Umwälzthermostat
- Gaszähler
- Gasbeutel
- Gasanalysegerät
- Eventuell Mess- und Steuerungstechnik

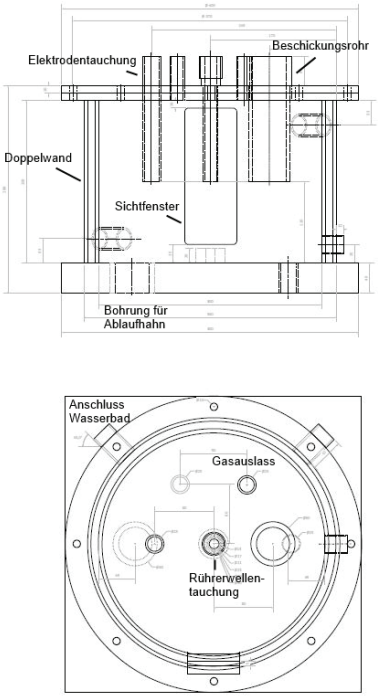


Abbildung 76: Technische Zeichnung eines Fermenters mit 15 L Bruttovolumen

Abbildung 77: Labor für kontinuierliche Gärtests am DBFZ

Die Reaktoren sind doppelwandig ausgeführt. Im Mantel befindet sich Wasser, welches zirkuliert und mittels Umwälzthermostaten erwärmt wird. Das Rührwerk wird als Zentralrührwerk installiert. Flüssige Gärgemische werden mit Paddel- oder Schrägblattrührern durchmischt. Für hochviskose Medien sind Ankerrührern ähnliche Modelle entwickelt worden. Der Versuchsaufbau muss gasdicht sein. Vor der Inbetriebnahme sollte eine sorgfältige Dichtheitsprüfung des Systems stattfinden. Besonders anfällig für Undichtigkeiten sind die Deckeldichtung, Gasentnahmestutzen und Schlauchverbindungen. Abbildung 77 zeigt sechs Biogasreaktoren im vollständigen Versuchsaufbau.

Durchführung:

Die Reaktoren werden in den bekannten Temperaturbereichen für mesophile bzw. thermophile Fahrweise betrieben. Eine kontinuierliche Durchmischung findet im Drehzahlbereich von 50–100 min^{-1} statt. Bei Paddel- und Schrägblattrührern wird mit der höheren Drehzahl gerührt. Ein für die Mikrobiologie schonenderes Verfahren ist das langsamere homogenisieren mit Ankerrührern.

Zu Versuchsbeginn wird der Fermenter mit Gärrest / Gärgemisch einer Biogasanlage gefüllt, die, wenn möglich, mit Substraten beschickt wird, die denen im Versuchsplan ähnlich sind. Im Idealfall entspricht die Raumbelastung der Anlage der des Versuchsplanes. Entsprechend der im Versuchsplan vorgegebenen Raumbelastung und Verweilzeit wird das Substrat täglich frisch abgewogen. Vor der Beschickung wird über einen Kugelhahn, der sich am Boden des Reaktors befindet, Fermenterinhalt entnommen. Dieser wird für die Durchführung der prozessbegleitenden Analytik verwendet und / oder als Ablauf verworfen. Hierbei ist zu beachten, dass sich im Ablaufrohr bzw. am Fermenterboden Totzonen bilden können, in denen sich feste Bestandteile absetzen. Um für die Analytik eine möglichst repräsentative Probe zu erhalten empfiehlt es sich, zunächst eine entsprechend große Menge Gärgemisch zurückzuführen und danach für die Probe zu entnehmen. Die Beschickung erfolgt täglich mind. einmal manuell über den Beschickungstrichter. Um trockene oder langfaserige Substrate fließfähiger für den Eintrag zu machen, können sie mit Gärgemisch verdünnt werden. Bei sehr flüssigen Inputstoffen erfolgt die Beschickung mittels Schlauchpumpe mehrmals am Tag. Es ist darauf zu achten, dass der Füllstand im Reaktor in jedem Falle konstant bleibt. Kontrolliert werden kann dies optisch mit Hilfe einer Scala am Sichtfenster oder mittels Messstab über das Beschickungsrohr. Während der Gärrestentnahme und der Beschickung ist auf Druckausgleich im System zu achten, um das Eindringen von Luft oder Unterdruck an den Gasszählern zu vermeiden. Dazu wird ein mit Biogas gefüllter Gasbeutel an einen Gaskurzschluss am Fermenterdeckel angebracht und die Gasmengenmessung kurzfristig abgeklemmt.

Zur Prozesskontrolle wird täglich der pH-Wert im Ablauf (besser noch kontinuierlich im Prozess) bestimmt. Je nach Versuchsplan und Notwendigkeit werden 1–2-mal wöchentlich die Parameter FOS, FOS/TAC, NH_4-N, TS/oTS bzw. CSB und das Einzelsäurespektrum erfasst. Das gebildete Biogas wird durch einen Gaszähler geleitet, um das Volumen zu bestimmen. Von dort wird es in einen Gasbeutel geleitet und automatisch von einem Prozessanalysesystem auf seine Zusammensetzung untersucht. Dabei wird die Konzentration der Gase Methan, Kohlendioxid, Sauerstoff und Wasserstoff ermittelt.
Die Anpassung an den gewünschten Prozesszustand (in der Start-up Phase oder im Versuchsverlauf) – in der überwiegenden Anzahl der Versuche ist das mit einer Erhöhung der Raumbelastung verbunden – wird unterschiedlich vorgenommen. Bei gut erforschten Einsatzstoffen kann die Belastung kontinuierlich täglich um 0,1 g_{oTS}/L d erhöht werden. Dabei muss die Gasproduktion und die Konzentration von organischen Säuren beobachtet werden, um bei einer auftretenden Überlastung des Prozesses eingreifen zu können.
Eine optionale Vorgehensweise ist, die Raumbelastung um 0,5 g/kg_{oTS} zu erhöhen und dann abzuwarten, bis die Prozessparameter über ca. zwei Wochen unverändert sind. Dann kann die nächste Erhöhung stattfinden. Diese Variante ist deutlich zeitaufwendiger.
Wird der Fermenter mit konstanter Menge und Zusammensetzung an Substrat beschickt und der Füllstand konstant gehalten, nähert sich der Prozess dem stationären Zustand. Im stationären Zustand ist die Änderung der Prozessparameter null. Inerte Substanzen zeigen dabei folgenden zeitlichen Verlauf der Konzentration als Antwort auf eine Sprungfunktion. Entsprechend Abbildung 78 nähert sich der Prozess dem stationären Zustand an, je nach Versuchsziel kann der Versuch bei hinreichender Annäherung abgebrochen werden.
Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass das biologische System auch verzögert auf Veränderungen im Prozess reagieren kann. So ist z. B. die zeitliche Vorhersage von Prozessschwankungen aufgrund von Mangelerscheinungen (z. B. Mangel an Spurenelementen) sehr schwierig.

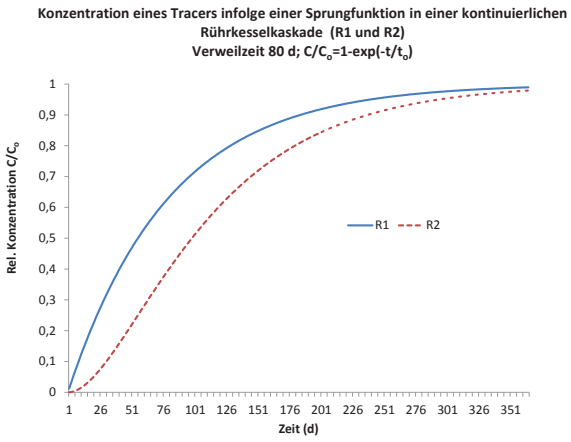


Abbildung 78: Tracerkonzentration in einer Rührkesselkaskade infolge einer Sprungfunktion bei einer Verweilzeit von 80 d (Quelle: DBFZ)

Beschickung am Wochenende:
Für einen kontinuierlichen Prozessverlauf sollte auch am Wochenende und an Feiertagen beschickt werden. Zur Verkürzung des Arbeitsablaufes wird am Wochenende Gärgemisch nur in Ausnahmefällen entnommen. Der korrekte Füllstand wird am nächsten Arbeitstag wieder eingestellt.

Auswertung:
Wenn nicht sichergestellt werden kann, dass täglich zu der exakt gleichen Zeit die Gasproduktion gemessen wird, muss zur Berechnung des täglich produzierten Biogasvolumens täglich zweimal der Gaszählerstand und die dazugehörige Zeit notiert werden. Zwischen den beiden Ablesepunkten sollten mind. 30 min vergangen sein, das zweite Ablesen muss kurz vor der täglichen Beschickung stattfinden. Mit den nachstehenden Gleichungen kann dann der auf 24 h normierte Biogasvolumenstrom errechnet werden.
Zunächst wird die mittlere Gasproduktion ermittelt.

$$V = \frac{Z_1 - Z_2}{\Delta t} \tag{80}$$

V	Mittlere Gasproduktion	(mL/h)
Z_1	Zählerstand beim ersten Ablesen	(mL)
Z_2	Zählerstand beim zweiten Ablesen	(mL)
Δt	Zeitdifferenz zwischen 1. und 2. Ablesen	(h)

Da die Beschickung nicht jeden Tag zur selben Uhrzeit stattfindet wird die Zeitdifferenz zu 24 h betrachtet.

$$\Delta t_{24} = 24 - \Delta t_B \tag{81}$$

Δt_{24}	Zeitdifferenz zu 24 h	(h)
Δt_B	Zeitdifferenz zwischen dem Zeitpunkt der Beschickung vom aktuellen Versuchstag und dem Zeitpunkt der Beschickung vom vorherigen Versuchstag	(h)

Die Berechnung auf Normdruck (101,325 kPa), Normtemperatur (273,15 K) und die Normierung auf trockenes Gas des erfolgt mittels Antoine-Gleichung (Bierwerth, 2011).

$$V_N = (V \cdot \Delta t_{24} + Z_{2-2}) \cdot \frac{\left(\left(p_u - \overbrace{10^{7{,}19621 - \frac{1730{,}63}{233{,}426 + T_U}}}^{[kPa]}\right) + \Delta p_{GZ}\right) \cdot 273{,}15K}{101{,}325kPa \cdot (273{,}15K + T_U)} \tag{82}$$

$Z_{2\text{-}2}$	Gasproduktion seit letzter Beschickung laut Gaszählerstand	(mL)
V_n	Biogasvolumen normiert	(mL (i. N.)/d)
p_u	Umgebungsdruck	(kPa)
Δp_{GZ}	Druckverlust des Gaszählers	(kPa)
T_u	Umgebungstemperatur	(°C)

Zur Berechnung des TS-Abbaus werden die Massen des Zu- und Ablaufes sowie die TS-Gehalte ins Verhältnis gesetzt. Da sich in einigen Substraten und in Gärresten flüchtige Substanzen befinden, die bei der Bestimmung der Trockensubstanz nach DIN 12880 verloren gehen. Wird die Trockensubstanz mit der Konzentration an flüchtigen organischen Säuren korrigiert.

$$TS_{Abbau} = \frac{(m_{TS,\,Zu} + c_{Zu}) - (m_{TS,\,Ab} + c_{Ab})}{(m_{TS,\,Zu} + c_{Zu}) \cdot 100} \tag{83}$$

TS_{Abbau}	... Abbau der Trockensubstanz	(%)
$m_{TS,Ab}$	... Masse TS des Outputs	(g)
$m_{TS,Zu}$	... Masse des Inputs	(g)
c_{Zu}	... Konzentration der flüchtigen organischen Säuren im Zulauf	(g/kg_{FM})
c_{Ab}	... Konzentration der flüchtigen organischen Säuren im Ablauf	(g/kg_{FM})

Die Masse des Outputs kann bei konstantem Füllstand durch wiegen ermittelt werden. Optional ist eine Berechnung des abzunehmenden Gärsubstrates mit folgender Gleichung.

$$m_{Ab} = m_{Zu} - m_{Biogas}$$

$$m_{Biogas} = \left(M_{CH_4} \cdot \frac{V_N \cdot c_{CH_4}}{V_m}\right) + \left(M_{CO_2} \cdot \frac{V_N \cdot c_{CO_2}}{V_m}\right) + \left(M_{H_2S} \cdot \frac{V_N \cdot c_{H_2S}}{V_m}\right) + m_{WD} \tag{84}$$

m_{Biogas}	... Masse des produzierten Biogases	(g)
$M_{(x)}$	... Molare Masse des jeweiligen Index	(g/mol)
V_m	... Molares Volumen des idealen Gases	(L (i. N.)/mol)
$c_{(x)}$	... Konzentration des jeweiligen Index	(%)
m_{WD}	... Masse des Wasserdampfes im Biogas	(g)

Die zu- und abgeführten Massen an organischer Trockensubstanz werden zur Berechnung des oTS-Abbaus herangezogen.

$$oTS_{Abbau} = \frac{m_{oTS,\,Zu} - m_{oTS,\,Ab}}{m_{oTS,\,Zu} \cdot 100} \tag{85}$$

oTS_{Abbau}	... oTS-Abbau	(%)
$m_{oTS,Zu}$	... Masse oTS im Zulauf	(g)
$m_{oTS,Ab}$	... Masse im Ablauf	(g)

Die Korrektur des TS-Gehaltes hat auch hier Einfluss. Deshalb wird die organische Trockensubstanz mit der Konzentration an flüchtigen organischen Säuren zum Abbau der organischen Substanz korrigiert.

$$oS_{Abbau} = \frac{(c_{Zu} + m_{oTS,\,Zu}) - (c_{Ab} + m_{oTS,\,Ab})}{(c_{Zu} + m_{oTS,\,Zu}) \cdot 100} \tag{86}$$

oS_{Abbau}	... Abbau der organischen Substanz	(%)

Zur Bewertung der Abweichungen von Parallelversuchen, wurden die Daten der Gasproduktion von zwei parallel betriebenen Fermentern herangezogen. Im Versuch wurde das Gärverhalten von NawaRo bei steigender Raumbelastung untersucht. Abbildung 79 zeigt die Gasproduktion und die Raumbelastung. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 80 die kumulierte Gasproduktion desselben Versuches. Ausgewertet wurden die Ergebnisse der Gasproduktion des gesamten Versuchszeitraumes von 210 Tagen (n = 210). Vergleicht man die Mittelwerte der Gasbildung beider Reaktoren ergibt sich eine relative Standardabweichung der täglichen Gasbildung von 1,2 %.
Die relative Standardabweichung der täglichen Gasproduktion der einzelnen Fermenter beträgt im Mittel 6,2 %. Dazu wurden die Werte ab dem 126. Versuchstag (n = 84) herangezogen. Dieser Zeitraum wird als stabiler Zustand angesehen. Ergeben sich hier während eines Versuches signifikant höhere relative Standardabweichungen, kann ein systematischer Fehler der Grund dafür sein.
Die Qualität der kontinuierlichen Gärtests hängt neben den Messfehlern der Messgeräte im Wesentlichen von einer sorgfältigen und konstanten Versuchsbetreuung ab.

Wenn die Abweichung der mittleren Gasproduktion des Versuchsfermenters von dem (oder mehreren) Referenzsystem bewertet werden soll, müssen dafür statistische Testverfahren herangezogen werden (z. B. Tukey Kramer).

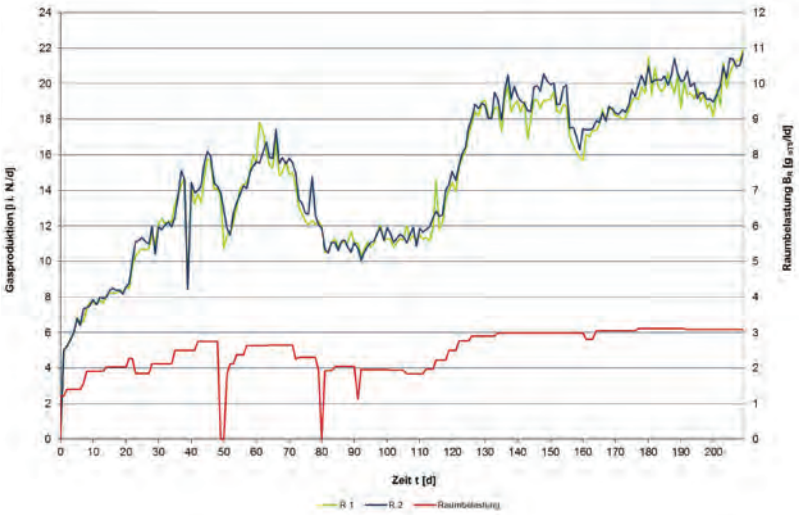


Abbildung 79: Gasproduktion und Raumbelastung zweier kontinuierlicher Gärtests im Parallelversuch (Quelle: DBFZ)

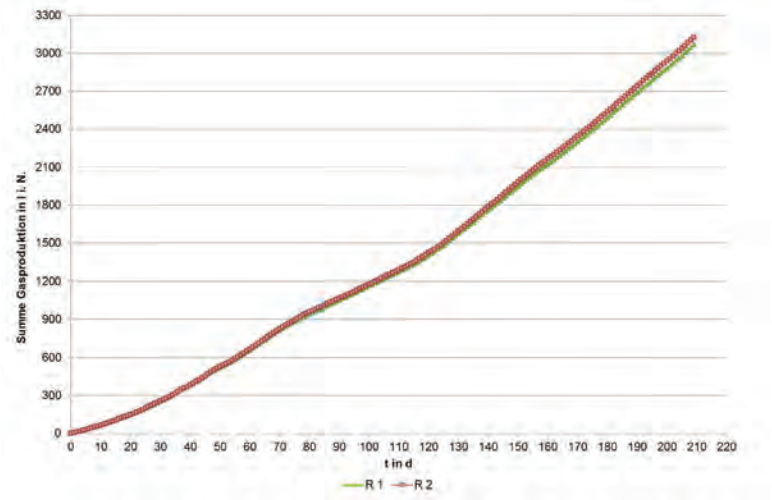


Abbildung 80: Kumulierte Gasproduktion von zwei Fermentern im Parallelbetrieb (Quelle: DBFZ)

6.5 Mikrobiologische Untersuchungen

Tobias Lienen, GFZ

Status:	Die unten dargestellten kultivierungsunabhängigen molekularbiologischen Methoden sind auf dem neuesten Stand der Wissenschaft. Nichtsdestotrotz werden diese Methoden ständig optimiert und neue Hochdurchsatzverfahren entwickelt, mit denen in immer kürzer werdender Zeit größere Anzahlen von Proben untersucht und noch detaillierter charakterisiert werden können.
Assoziierte Standards:	Das Prinzip der DGGE, qPCR und FISH ist standardisiert. Jedoch müssen die Protokolle an die zu untersuchenden Substratmischungen angepasst werden. Die Methoden finden in einem breiten Bereich Verwendung.
Anwendungsbereich:	Die Methoden lassen sich auf verschiedene Substratspektren anwenden. Limitierungen in Bezug auf die Aussagefähigkeit der Untersuchungsergebnisse bestehen insofern, als dass viele der in Biogasanlagen aktiven Mikroorganismen noch nicht ausreichend charakterisiert sind. Dies erschwert die Interpretation der Untersuchungsergebnisse und die Ableitung von Handlungsempfehlungen.

Forschungsbedarf:	Vergleichbarkeit mit Ergebnissen anderer Methoden, Upscaling in den großtechnischen Bereich (Vorteil IKTS: Labor und Pilotanlage (10 m³) nutzbar). Seit kurzer Zeit werden neue Hochdurchsatzverfahren wie beispielsweise das Next Generation Sequencing (NGS) etabliert, die es erlauben, eine qualitative und quantitative Analyse der Proben in einem Schritt durchzuführen und hierbei umfangreiche Analysen durchzuführen. Die Zuordnung der Mikroorganismen zu bestimmten Funktionen ist jedoch häufig nur unzureichend, da noch viele Bakterien und Archaeen noch nicht kultiviert wurden und eine physiologische Charakterisierung noch nicht durchgeführt wurde. Kenntnisse zur Physiologie und Biochemie der Organismen sind jedoch entscheidend, um Biogasanlagen zu optimieren und die Gründe für Prozessstörungen aufzudecken. Daher sind neben den kultivierungsunabhängigen Verfahren auch Kultivierungen von in den Anlagen vorkommenden Mikroorganismen nötig sowie deren Charakterisierung. Es besteht noch erheblicher Bedarf an einer gemeinsamen Auswertung chemischer und biologischer Prozessdaten zur Erweiterung des Prozessverständnisses mit dem Ziel der Prozessoptimierung, der Verbesserung der Prozessstabilität und der Leistungssteigerung.

Die mikrobielle Zusammensetzung und die Zellzahlen einzelner Gruppen von Mikroorganismen liefern Hinweise auf die Stabilität des Biogasproduktionsprozesses und können auf Ursachen von Prozessstörungen hinweisen. Der vierstufige Biogasproduktionsprozess von Hydrolyse über Acidogenese und Acetogenese bis hin zur Methanogenese wird von verschiedenen Mikroorganismen durchgeführt, die optimale Bedingungen vorfinden müssen, um einen stabilen Biogasprozess zu gewährleisten. Die Kultivierung einzelner Mikroorganismen aus einer Umweltprobe ist zeit- und kostenintensiv. Um möglichst schnell an Daten bezüglich der Zusammensetzung und Anzahl der Mikroorganismen zu kommen, können molekularbiologische Techniken genutzt werden. Hierzu zählen sogenannte „Fingerprint"-Analysen wie die PCR-DGGE (Polymerase Kettenreaktion – Denaturierende Gradienten Gelelektrophorese) und Methoden der Quantifizierung wie die Fluoreszenz-*insitu*-Hybridisierung (FISH) oder die quantitative Real-Time PCR (qPCR). Neben diesen drei Techniken, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird, gibt es eine Vielzahl weiterer molekularbiologischer Methoden, um die Mikroorganismen besser zu untersuchen (Rittmann et al., 2008).

Polymerasekettenreaktion Denaturiende Gradientengelelektrophorese

Die Polymerasekettenreaktion Denaturiende Gradientengelelektrophorese (PCR-DGGE) dient dem molekularbiologischen Screening einer Umweltprobe wie beispielsweise der Probe aus einem Biogasreaktor (Lerm et al., Submitted). Zunächst wird die gesamte DNA (Desoxyribonukleinsäure), das heißt die Erbsubstanz der einzelnen Organismen, die aus einer

bestimmten Basenabfolge besteht, aus der Probe isoliert. Hierbei können verschiedene Techniken angewendet werden, bei denen der Zellaufschluss auf unterschiedlichen Methoden beruht. Der Aufschluss kann beispielsweise mit Hitze, mechanisch über Keramikkügelchen oder mit Reagenzien erfolgen. Oft bedient man sich hierzu kommerziell erhältlicher DNA-Extraktions-Kits, bei denen einem festgelegten Protokoll gefolgt wird. Dennoch müssen diese Protokolle in den meisten Fällen je nach Probenart und zu untersuchenden Mikroorganismen optimiert werden (Weiss et al., 2007). In der Polymerasekettenreaktion wird ein spezifischer Abschnitt der Gesamt-DNA vervielfacht. Dieser Bereich eignet sich besonders gut für die Identifizierung und die darauf basierende Ableitung der Fähigkeiten des gefundenen Organismus. Die vervielfältigten DNA-Fragmente werden im Anschluss auf ein denaturierendes Acrylamidgel aufgetragen. Dieses Gel enthält einen Harnstoffgradienten, der an die zu untersuchenden Mikroorganismen angepasst werden muss. Das Gel wird an ein elektrisches Feld angeschlossen und aufgrund der negativen Ladung der DNA-Moleküle, laufen diese im Gel in Richtung des Pluspols. Je nach Basenabfolge des DNA-Fragments denaturiert der Doppelstrang mehr oder weniger und umso weiter oder kürzer läuft die DNA im denaturierenden Gel. Es zeigt sich ein Bandenmuster auf dem Gel, bei dem jede Bande im Idealfall einem Mikroorganismus entspricht. Die Banden werden sequenziert und über einen Vergleich mit einer im Internet frei zugänglichen Datenbank (z. B. Basic Local Alignment Search Tool, BLAST) können die Mikroorganismen bzw. ihre nächsten Verwandten identifiziert werden. Die Zuordnung hilft, die Rolle der verschiedenen Organismen im Fermenter und ihre Bedeutung für die Prozessstabilität abzuleiten.

Quantitative Real-Time PCR

Die quantitative Real-Time PCR beruht auf demselben Prinzip wie die erwähnte Polymerasekettenreaktion. Auch hier wird ein spezifischer Abschnitt der isolierten DNA amplifiziert. Im Gegensatz zur herkömmlichen PCR, bei der nur eine semiquantitative Analyse möglich ist, kann die vervielfältigte DNA in der Real-Time PCR quantifiziert werden, so dass die DNA-Menge von einzelnen Mikroorganismen bestimmt werden kann. Hierzu setzt man der Reaktion einen Fluoreszenzfarbstoff zu, der an die DNA bindet. Alternativ können auch spezifische Sonden zum Einsatz kommen. Je mehr DNA-Ausgangsmaterial vorhanden ist, desto früher kann die Vervielfältigung detektiert werden, so dass ein Mengenvergleich möglich wird. Die Quantifizierung kann hierbei absolut, mit Hilfe eines internen Standards, erfolgen oder relativ. Bei der relativen Quantifizierung wird die DNA-Menge des Zielmikroorganismus in Relation zur DNA-Menge der gesamten bakteriellen oder archaeellen DNA gesetzt. Hierbei können auch Unterschiede bei der DNA-Extraktion einzelner Proben relativiert werden. Die quantitative Real-Time PCR eignet sich sehr gut, um bereits identifizierte Mikroorganismen einzelner Proben in ihrer Anzahl zu vergleichen. Neben der DNA kann auch die RNA (Ribonukleinsäure) mittels Real-Time PCR untersucht werden. Dieses ist dann sinnvoll, wenn Mikroorganismen in einer Probe nachgewiesen werden können, es aber nicht sicher ist, ob diese auch metabolisch aktiv sind oder nur die DNA eingetragen wurde. Die RNA ist ein Maß der Aktivität von Organismen. Unterschiede in Anzahl und Aktivität der Mikroorganismen können Gründe für Prozessstörungen sein bzw. darauf hinweisen. Eine Verringerung der Aktivität methanogener Organismen steht beispielsweise in direktem Zusammenhang mit einer geringeren Biogasausbeute.

Fluoreszenz-*in-situ*-Hybridisierung

Auch die Fluoreszenz-*in-situ*-Hybridisierung (FISH) ist eine Methode, um die Anzahl stoffwechselaktiver Mikroorganismen zu bestimmen. Eine spezifische mit einem Fluoreszenzfarbstoff gekoppelte Sonde bindet hierbei an die ribosomale RNA (rRNA) der Mikroorganismen. Anschließend wird die Zellzahl mit einem Fluoreszenzmikroskop bestimmt. Mit diesem Verfahren werden in erster Linie stoffwechselaktive Zellen erfasst, da der rRNA-Gehalt mit der Stoffwechselaktivität korreliert ist. Mit Hilfe spezifischer Sonden für verschiedene stoffwechselphysiologische Gruppen können die mikrobiellen Lebensgemeinschaften in Abhängigkeit von verschiedenen Prozessbedingungen untersucht werden. Die Erfassung der Aktivität ist ein wichtiger Parameter zur Beurteilung von biologischen Prozessen, weil sich unter ungünstigen Bedingungen die Aktivität sehr viel schneller ändert als die Zellzahl. Aus der Abnahme der Stoffwechselaktivität resultiert eine geringere Zellteilungsrate, die in kontinuierlich betriebenen Reaktoren, wie z. B. in vielen Biogasanlagen, vergleichsweise schnell zu einer Verminderung der Zellzahl infolge von Auswaschungsprozessen führt.

6.6 Bestimmung des Restgas- / Restmethanpotenzials

Hans Oechsner, Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie, Universität Hohenheim

Status:	Die Methode ist erprobt, eine Vorschrift wird zur Zeit im Rahmen der VDI-Richtlinie 4630 (Gründruck, April, 2014) vorbereitet. Ein Ringversuch findet derzeit zur Validierung der Methode statt.
Assoziierte Standards:	VDI 4630
Substrate:	Anwendung bei Gärresten aller Art (flüssig, fest) möglich
Grenzen der Methode:	Der Bezug zu einer erzeugten Methanmenge setzt die Erfassung von Massenströmen und Biogaserträgen auf der Anlage voraus.
Vorteile:	Einfach umsetzbar
Forschungsbedarf:	Zusammenhang Restgaspotential und Emissionen bei offener Gärrestlagerung, korrekte und genaue Massenbilanzierung

Besonders bei Biogasanlagen, bei denen nachwachsende Rohstoffe als Gärsubstrat verwendet werden, wird aus Gründen der Wirtschaftlichkeit versucht, eine möglichst hohe Ausnutzung der im Gärsubstrat enthaltenen Energie zu erzielen. Praxisbiogasanlagen sind je nach verwendetem Gärsubstrat, gewähltem Gärverfahren und nach Planer bzw. Hersteller sehr unterschiedlich aufgebaut und sind mit verschiedenen hydraulischen Verweilzeiten und Raumbelastungen oder Fermenterstufen ausgelegt, wodurch sich unterschiedliche Ausnutzungsgrade des Gärsubstrates ergeben.

Durch die Bestimmung des Restgaspotenzials des Gärrestes einer Biogasanlage können folgende Fragen beantwortet werden:

- Welche Biogas- bzw. Methanmenge geht nach dem Verlassen des gasdichten Teils der Biogasanlage für die Verwertung verloren?
- Welche wirtschaftlichen Vorteile hat die Abdeckung des Gärrestlagers?
- Wie groß sind das maximale, theoretische Emissionspotenzial und die entsprechende Umweltrelevanz? Siehe hierzu auch VDI-Richtlinie 3475.

Die Inkubation der Ansätze kann je nach Untersuchungsziel bei unterschiedlichen Temperaturstufen erfolgen:

- Für die Ermittlung des möglicherweise noch energetisch ausnutzbaren Potenzials (wirtschaftliche Aspekte) bietet sich die Vergärung des Gärrestes bei mesophiler Temperatur (37 ± 2°C) bzw. thermophiler Temperatur (50 ± 1°C) an. Es sollte möglichst der Temperaturbereich gewählt werden, bei dem der Fer-menter, aus dem die Probe entnommen wurde, betrieben wird. Hierbei erfolgt eine schnelle Ausgasung, die vergleichbar mit der Ausgasung des Substrates in einem beheizten Nachgärfermenter ist.
- Entsprechend VDI 3475 kann das Gärrestpotential auch bei 20 ± 2°C zur Bestimmung des Emissionspotentials bei der Lagerung von Gärrest im abgekühlten, offenen Lagerbehälter abgeschätzt werden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es derzeit keinen wissenschaftlichen Beleg gibt, der einen Zusammenhang dieser Messung mit den tatsächlich auftretenden Emissionen herstellt. Das Restgaspotenzial ist temperaturabhängig und es ist anzunehmen, dass in Gärrestlagern niedrigere Temperaturen als im Fermentersystem vorherrschen, eine genaue Bestimmung des Emissionspotenzials ist auf diesem Wege allerdings nicht möglich.

Probenahme aus der Biogasanlage und Datenerfassung

Da für die Bestimmung des Restmethanpotenzials Substratproben von der Biogasanlage gesammelt werden müssen, ist hier besondere Sorgfalt erforderlich und es sollte folgendes Vorgehen beachtet werden, um möglichst für die betrachtete Biogasanlage repräsentative Substratproben zu erhalten.

Das ausgefaulte Gärsubstrat, das die letzte Fermentierungsstufe verlässt, kann je nach Betriebsweise und eingesetztem Substrat noch inhomogen sein und auch über die Zeit variieren. Daher sollte die Probenahme nicht nur zu einem Zeitpunkt, sondern mindestens mehrmals pro Tag (z. B. 3-mal), besser an mehreren Tagen im Verlauf einer Woche erfolgen. (Sollte es aus technischen Gründen nicht möglich sein, die Probe zu mehreren Zeitpunkten zu entnehmen, ist der Fermenterinhalt vor deren Entnahme gründlich zu homogenisieren). Es ist auch möglich, den Gärrest aus Feststofffermentierungsanlagen und den frisch separierten Feststoff aus Flüssigfermentern zu untersuchen. Bei letzteren sind allerdings die Substratströme genau zu erfassen, um eine Aussage über das Gärrestpotenzial der Biogasanlage treffen zu können.

Die Teilprobe muss umgehend nach deren Entnahme auf eine Temperatur von ca. 4°C gekühlt werden, um den weiteren anaeroben Abbau schnell zu stoppen. Aus den gekühlten Teilproben wird eine Sammelprobe erstellt. Sollte diese Faserbestandteile enthalten, kann eine grobe Zerkleinerung dafür sorgen, dass für den Gärtest eine homogene und repräsentative Probe zur Verfügung steht.

Das Restgaspotenzial wird auf die an der Biogasanlage im stationären Betriebszustand gebildete Biogas- und Methanmenge bezogen. Daher ist neben der Probenahme und der Analyse des Gärrestes auch die Biogas- und Methanmenge der Anlage zu erfassen. Da die Ergebnisse der Untersuchung des Gärgemisches auf einen Volumenstrom bezogen werden müssen, ist es notwendig, das Volumen zu ermitteln, welches den betrachteten Anlagenbereich verlässt (überlaufendes Gärgemisch / Gärrückstand).
Die Probe aus dem Gärgemisch repräsentiert hinsichtlich der Beschickung eine Mischung eines langen Zeitraumes. Bei Rührkesselreaktoren ist nach ca. drei Verweilzeiten eine Annäherung an den stationären Zustand erreicht. Daher ist zu empfehlen, dass für die Berechnung der mittleren täglichen Gasproduktion und der mittleren täglich anfallenden Gärrückstandmengen die Daten aus dem zurückliegenden Zeitraum von drei Verweilzeiten verwendet werden.
Sollte der Volumenstrom an Gärgemisch / Gärrückstand nicht messtechnisch erfasst werden, kann er rechnerisch bestimmt werden. Dazu wird das Inputvolumen (Massenstrom Substrat) der Biogasanlage erfasst und die Masse des gebildeten Biogases abgezogen. (siehe unten im Text). Der Masseverlust, der durch die Biogasbildung hervorgerufen wird, sollte auf keinen Fall vernachlässigt werden, da er z. B. bei Maissilage bis zu 30 % des Inputmassenstromes ausmachen kann.

Gäransatz:
Die repräsentative Substratprobe wird auf den Gehalt an Trockensubstanz und organischer Trockensubstanz hin untersucht. Außerdem sind der pH-Wert und der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren zu bestimmen. Das Substrat wird in mindestens drei Wiederholungen den Gärtestapparaturen ohne die Zugabe von Inokulum in der erforderlichen Menge zugegeben.
Falls Gärrest aus Feststofffermentierungsanlagen und Feststoff nach Separierung untersucht werden soll, so ist dessen Vermischung mit Leitungswasser erforderlich, um einen TS-Gehalt in der Mischung von weniger als 10 % zu erhalten. Die Wasserzugabe ist nötig, um ein optimal gär- und rührfähiges Gemisch in der Gärtestapparatur zu erhalten. Die Gärtestapparatur wird auf das angestrebte Temperaturniveau erwärmt und die Biogasbildung setzt ein. Es sind bei der Durchführung bezüglich Temperaturkonstanz und Homogenisierung die gleichen Bedingungen wie beim Batch-Gärtest-Verfahren zu beachten. Bei jeder Gasentnahme muss neben der Gasmenge auch der Methangehalt erfasst werden, um eine Aussage über die zeitliche Entwicklung der Gasbildung zu ermöglichen. Der Gärtest für die Bestimmung des Restgaspotenzials soll über eine festgelegte Dauer von 60 Tagen erfolgen, wie es auch in der VDI-Richtlinie 3475 genannt ist.

Auswertung:
Die Datenauswertung kann analog zum Batch-Gärtest erfolgen. Sie vereinfacht sich dadurch, dass kein Inokulum verwendet wird. Es sollte eine Gasbildungskurve erstellt werden, auf der der Verlauf der spezifischen Biogas- / Methanbildung über die Versuchszeit erkennbar ist.
Als Ergebnis wird der spezifische Methanertrag aus dem Gärrest in L (i. N.) Methan/kg oTS angegeben, der natürlich wesentlich niedrigere Werte einnimmt, als der Methanertrag im Rohsubstrat.

Ein Bezug auf die mittlere täglich gebildete Methanmenge der Praxisbiogasanlage, aus der die Gärrestprobe stammt, vervollständigt die Auswertung. Da nicht bei allen Biogasanlagen ein zuverlässig funktionierendes System für die Bestimmung der Gasmenge und -qualität vorhanden ist, kann für die Abschätzung der an der Biogasanlage entstehenden Methanmenge die durchschnittlich täglich gebildete Strommenge herangezogen werden. Diese muss mit dem Wirkungsgrad des BHKW verrechnet werden, um die täglich genutzte Methanmenge zu erhalten. Bei dieser Vereinfachung werden Gasmengen, die über die Fackel gehen, nicht berücksichtigt, daher führt das zu einer entsprechenden Überschätzung des Restgaspotentials.

Folgende Daten der untersuchten Biogasanlage sind zu ermitteln:

- Biogas- / Methanproduktion der Praxisbiogasanlage über einen Zeitraum von drei Verweilzeiten. Dies erfolgt durch Datenerfassung an der Biogasanlage (Normbiogasmenge, Methangehalt) [m³ (i. N.) Methan/d].
- Alternativ kann zur Abschätzung der Methanmenge die tägliche Stromproduktion in [kWh/d] erfasst werden. Deren Verrechnung mit dem elektrischen Wirkungsgrad des BHKW ergibt den täglichen Methanertrag in [m³ (i. N.) Methan/d].
- Täglicher Ausfluss an Gärgemisch und dessen oTS-Gehalt aus dem jeweils letzten gasdicht abgedeckten Fermenter / Gärrestlager [t Gärrest*oTS [%] / 100]. Der Massenstrom kann über die Masse des Substratinput (flüssige und feste Substrate) abzüglich der Masse des produzierten Biogases abgeschätzt werden.

$$m_{GR} = m_{Substrat} - m_{BG} \quad [m^3] \tag{87}$$

m_{GR}	Mittlere Masse des anfallenden Gärrestes pro Tag	(kg/d)
$m_{Substrat}$	Mittlere Masse des täglichen Substratinputs	(kg/d)
m_{BG}	Mittlere Masse des täglich entstehenden Biogases	(kg/d)
V_{BG}	Biogasrate, genormtes Volumen des täglich gebildeten Biogases	(m³ (i. N.)/d)
ρ_{BG}	Dichte Biogas (= 1,25 kg/m³ bei 55 % Methananteil, trockenes Gas, Normbedingungen)	(kg/m³)

Diese Daten werden mit den folgenden, im Gärtest ermittelten Werten in Beziehung gesetzt: Spezifischer Methanertrag aus der Restgasuntersuchung [m³ (i. N.) Methan/kg oTS].

$$V_{GR} = V_{SRG} \cdot oTS_{RG} \quad [m^3] \tag{88}$$

V_{RG}	Mittleres tägliches Methanpotenzial im Gärrest der Biogasanlage	(m³ (i. N.)/d)
V_{SRG}	Spezifische Methanausbeute aus der Restgasuntersuchung	(m³ (i. N.)/kg oTS)
oTS_{RG}	Mittlere organische Trockenmasse / -substanz, die täglich den letzten gasdichten Behälter der Biogasanlage verlässt	(kg/d)

Daraus wird nach folgender Formel das Restgaspotenzial der Biogasanlage in [%] bestimmt:

$$RGP = \frac{V_{RG}}{V_{BGA}} \cdot 100 \quad [\%] \tag{89}$$

RGP	Restgaspotenzial	(%)
V_{BGA}	Mittlere tägliche Methanproduktion der Biogasanlage	(m^3 i.N./d)

6.7 Bestimmung des maximal möglichen Biogasertrages von Substraten durch Aufschluss mittels Natronlauge

Björn Schwarz, Fraunhofer IKTS

Status:	Die beschriebene Methode basiert auf einer Vorschrift aus dem Klärschlammbereich [unter anderem veröffentlicht durch Müller et al. (2000)], bei der das maximale Aufschlusspotenzial von Klärschlamm über die Analyse des gelösten CSB bestimmt wird. Dabei werden die Proben 1:1 mit 1 molarer NaOH versetzt und für 10 min bei 90 °C behandelt. Diese Methode wurde im IKTS auf pflanzliche Substrate übertragen und stellt gegenwärtig einen Zwischenbearbeitungsstand dar.
Anwendungsbereich:	Die Methode ist für die Ermittlung des maximalen Aufschlusspotenzials (Freisetzung an gelöstem CSB) sowie für die maximal mögliche Biogasproduktion aus Biogassubstraten wie beispielsweise NaWaRo, Reststoffe (z. B. Stroh) oder Gärreste einsetzbar.
Vorteil der Methode:	Es wird das mittels anaerober Umsetzung maximal mögliche Abbau- bzw. Energiepotenzial ermittelt ohne Fraktionen, welche biologisch nicht verfügbar sind einzubeziehen (z. B. Lignin). Es werden jegliche Barrieren innerhalb der Substratstruktur beseitigt und alle biologisch verfügbaren Substrate dem Abbau zugänglich gemacht. Die Methode ist als Vorbehandlungsverfahren für vergleichende Gärtests einfach durchführbar (geringer technischer Aufwand).
Forschungsbedarf:	Beim Test an Modellsubstraten wurde festgestellt, dass für die bisher gewählten Randbedingungen für einige Stoffgruppen Verluste am Energiegehalt durch die Aufschlussmethode hervorgerufen werden. Mögliche Ursache ist die Entstehung von nicht biologisch verwertbaren Zwischenprodukten. Für reale Substrate können diese Effekte aufgrund der heterogenen Zusammensetzung schwer abgeschätzt werden. Zur Beseitigung dieser Unsicherheiten wären systematische Untersuchungen in Kombination mit Analysen zur stofflichen Zusammensetzung und Struktur nötig.

Geräte und Chemikalien:
Analysewaage
Beheizbare Magnetrührplatte inkl. Magnetrührfisch
pH-Meter
Becherglas
Laborabzug
1 molare NaOH
1 molare HCl (für Neutralisation – eventuell auch andere Chemikalien möglich)
Destilliertes Wasser

Durchführung:
Für die Bestimmung des gelösten CSB sind neben dem Leergewicht des Becherglases, alle Zuwaagen sowie das Endgewicht vor der CSB-Bestimmung exakt zu erfassen, damit Verdunstungs- und Verdünnungseffekte bekannt sind.

Für die Bestimmung des Gaspotenzials der voll aufgeschlossen Probe ist zu Beginn des Aufschlusses eine Probenmenge einzuwiegen, welche im Anschluss komplett in den jeweiligen Batchreaktor (Gasertragstest) überführt werden kann, um unnötige Probenteilungen und Verluste zu vermeiden. Für diesen Fall ist dann nur das exakte Probengewicht zu notieren, da die zugegebenen Chemikalien sowie eventuelle Verdunstungsverluste keinen Einfluss auf das Ergebnis des Gasertragstest haben.

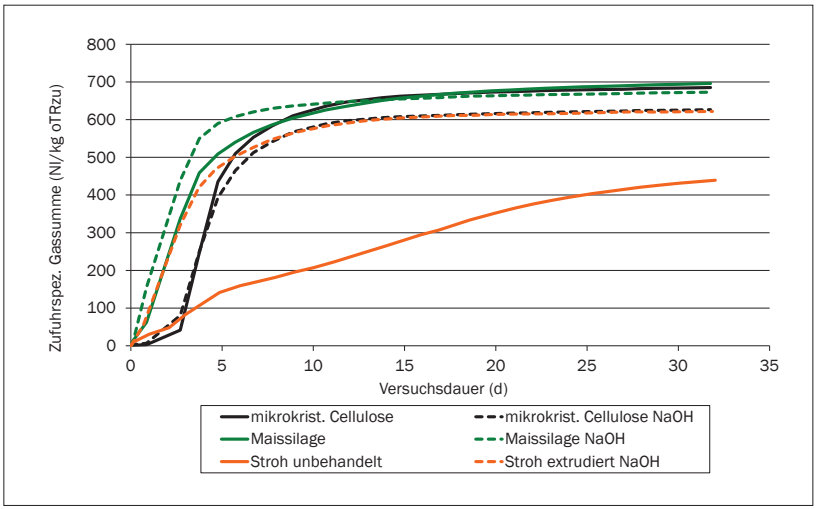


Abbildung 81: Beispielhafte Gasertragskurven vor und nach einem NaOH-Aufschluss (Quelle: IKTS)

Es werden die Probe und die 1 molare NaOH-Lösung im Verhältnis 14 Teile NaOH-Lösung auf 1 Teil oTS-Fracht des Substrates im Becherglas vermischt [z. B. ca. 63,2 g NaOH (1 molar) auf 16,8 g Laub (31,7 % TS, 84,4 % oTS)]. Für eine eventuell notwendige Verbesserung der Rührfähigkeit des Ansatzes kann destilliertes Wasser zugegeben werden (z. B. 20 g). Das Becherglas wird auf einer beheizbaren Magnetrührplatte innerhalb von ca. 15 min auf mindestens 90 °C unter ständigem Rühren erhitzt. Eine Temperatur von 90–95 °C wird für 20 min gehalten. Während dieses Aufschlusses können Verdunstungsverluste durch hitze- und feuchtigkeitsstabile Abdeckungen minimiert werden. Die entstehenden Dämpfe sind potenziell gesundheitsschädigend und sollten abgesaugt werden (Arbeiten im Abzug empfohlen). Anschließend wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und mittels 1 molarer Salzsäure auf pH-Werte von 6–8 neutralisiert.

Die Analyse des gelösten CSB erfolgt standardmäßig durch Druckfiltration der Probe über 0,45 µm sowie mittels Küvettentests.

Für die Bestimmung des Gasertrages wird der komplette Ansatz zeitnah in einen Batchreaktor überführt. Zur Minimierung von Verlusten kann mit etwas destilliertem Wasser nachgespült werden.

Ergebnisbeispiele und offene Fragen:
Über eine Auswertung des Verlaufes der Gasertragskurven kann beispielsweise ermittelt werden, inwieweit sich Maßnahmen für eine Substratvorbehandlung für die getesteten Substrate lohnen. In Abbildung 81 ist beispielsweise für Maissilage nur eine Beschleunigung, aber keine Ertragssteigerung nach 30 d Verweilzeit mittels NaOH-Aufschluss zu erkennen. Dies deckt sich in etwa mit den Ergebnissen zahlreicher Versuche zur Vorbehandlung von Maissilage, welche unter den idealen Bedingungen der Laborgärtests keine signifikanten Steigerungsraten erreichten. Für den Aufschluss von Stroh ist hingegen eine signifikante Verbesserung von Gasbildungsgeschwindigkeit und Ertrag erreichbar. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf die Sinnfälligkeit von Aufschlussverfahren im Bereich der lignocellulosehaltigen Reststoffe.

Generell bestehen aber noch Unsicherheiten bei der Interpretation der Aufschlusseffekte mittels NaOH, da für einzelne Stoffgruppen offensichtlich niedrigere Gaserträge erhalten werden als ohne Aufschluss. Ein Beispiel wäre die mikrokristalline Cellulose, welche ebenfalls in Abbildung 81 dargestellt ist. Nach dem NaOH-Aufschluss werden etwa 10 % niedrigere Gaserträge erhalten, welche sich auch bei kürzeren Behandlungszeiten und bei geringerem NaOH-Einsatz zeigten. Eine Rückkondensation der während des Aufschlusses produzierten Dämpfe führte zum gleichen Ergebnis, weshalb der Verlust über die Gasphase als wenig wahrscheinlich gilt. Möglicherweise werden einzelne Stoffgruppen oder Teile dieser während des Aufschlusses in nicht weiter verwertbare Zwischenprodukte gewandelt. Tests mit Pepton (Proteinmodellsubstrat) und Glucose haben ebenfalls Reduktionen von ca. 15 % und 50 % bezüglich des Gasertrages durch den NaOH-Vollaufschluss ergeben. In welchem Maße diese Reduktionen auch bei realen Substraten auftreten ist bisher nicht systematisch untersucht worden.

7 Berechnungs- und Bewertungsmethoden (Prozessbeschreibende Parameter / Metaparameter)

7.1 SWOT-Analyse

Christof Heußner, Oliver Kugelstadt, Tobias Bahr, Klaus Fricke, TU Braunschweig

Die SWOT-Analyse (S-Strength – Stärken, W-Weaknesses – Schwächen, O-Opportunities – Chancen, T-Threats – Risiken) ist ein Werkzeug, das ursprünglich aus dem Bereich des strategischen Managements kommt, aber auch für formative Evaluationen und Qualitätsentwicklungen eingesetzt wird. Diese Analysemethode dient dazu, aus den Stärken oder Schwächen einer Organisation oder Unternehmung (interne Sicht) und den Chancen und Risiken (externe Sicht) geeignete strategische Lösungsalternativen für die Erreichung zuvor definierter Ziele abzuleiten und diese übersichtlich darzustellen. Die interne Analyse soll es ermöglichen, Stärken und Schwächen eines Unternehmens – oder hier Verfahrens – zu erkennen. Diese resultieren aus den Kompetenzen, Fähigkeiten (bzw. technischen Möglichkeiten) und Ressourcen der betrachteten Einheit.

Im Verlauf der externen Analyse wird die nähere und weitere Umwelt dieser Einheit untersucht. Erst durch den Abgleich mit der Umwelt (bzw. den Rahmenbedingungen) können Stärken und Schwächen im Anschluss an eine Bestandsaufnahme gewichtet und in Handlungsoptionen überführt werden (Lombriser & Abplanalp, 1998).

Das Ziel der Analyse besteht darin, zu erarbeiten, inwieweit die Stärken der gegenwärtig angewandten Technologien und Verfahren zur Nutzung der verfügbaren Biomassen geeignet und vor dem Hintergrund der gegenwärtigen und zukünftig zu erwartenden Rahmenbedingungen relevant sind. Hierdurch wird es möglich auf die derzeitigen und zukünftigen Erfordernisse nach energetischer und stofflicher Nutzung vorhandener Biomassen zu reagieren. Dieses Ziel wird durch die Überarbeitung der oben genannten Teilbereiche der SWOT-Analyse erreicht.

Der SW-Teil (Stärken und Schwächen) befasst sich mit den internen Faktoren. Dies sind die technischen Möglichkeiten und Entwicklungspotenziale des betrachteten Verfahrens. Es gibt hier eine Vielzahl von Ausprägungsmöglichkeiten, die sich wesentlich aus den Gegebenheiten des Einzelfalls ergeben, aufgrund des Betrachtungsrahmens jedoch auch viele Gemeinsamkeiten aufweisen werden. Hilfreich für die SW-Analyse ist daher eine vorherige Identifikation entscheidender Faktoren (sog. Critical / Key Success Factors), (Panagiotou, 2003). In Relation zu diesen Faktoren werden dann Stärken und Schwächen abgeprüft. Diese Faktoren oder Ziele sind vor Bearbeitung der eigentlichen Analyse festzulegen. Hierbei sind konkrete und nicht abstrakte Ziele zu wählen. Abstrakte Ziele wie die Steigerung der Energieeffizienz sind anhand von Untersuchungsergebnissen zu konkretisieren und mittels vorliegender Literaturangaben und eigener Erhebungen zu evaluieren (Lombriser & Abplanalp, 1998).

Zu beachten ist weiterhin, dass alle identifizierten Stärken und Schwächen relativ sind. Sie gewinnen erst durch ein Benchmarking gegen andere Verfahren oder Nutzungsoptio-

nen an Aussagewert. Im Falle der Energieeffizienz wird die Methode – anders als in herkömmlichen SWOT-Analysen – auf eine Vielzahl von technischen Lösungen und Verfahren angewandt. Umso wichtiger ist daher eine geeignete Benchmark zu finden, anhand derer der Entwicklungsstand (insbesondere die Energieeffizienz) der einzelnen Verfahren eingeordnet werden kann. Hierzu ist eine Objektivierung der eher subjektiven Faktoren der Einzelergebnisse der SWOT-Analysen nötig.

1. Vergleich der jeweiligen Verfahren mit der am besten bewerteten Anlage am Markt (realer Vergleich);
2. Vergleich der jeweiligen Verfahren mit einer hypothetischen Best-Praxis-Anlage durch Zusammenführung der am besten bewerteten Teilprozesse mehrerer am Markt befindlicher Anlagen (hypothetischer Vergleich – Stand der Technik);
3. Vergleich der jeweiligen Verfahren mit einer hypothetischen Best-Praxis-Anlage durch idealisierte Zusammenstellung optimierter Teilprozesse unter Berücksichtigung des letzten Standes der Forschung (hypothetischer Vergleich – Stand der Forschung).
4. Vergleich der jeweiligen Verfahren mit einem hypothetischen theoretischen Ansatz. Bezug ist hier der Energiegehalt als Zielgröße (100 % Wirkungsgrad) – Orientierender Vergleich grundlegender Nutzungsvarianten (thermische Nutzung, stoffliche Nutzung, Vergärung, Ethanolisierung)

Der OT-Teil (Chancen und Risiken) bezieht Trends und Veränderungen mit ein, die sich aus den allgemeinen und spezifischen Rahmenbedingungen für das jeweilige Verfahren ergeben. Als externe Faktoren sind diejenigen anzusehen, auf die ein Unternehmen (im vorliegenden Fall ein Anlagenbetreiber oder Technologieanbieter) keinen direkten Einfluss hat. Dies können zum Beispiel rechtliche Regelungen, Grenzwerte oder Förderprogramme sein (Lombriser & Abplanalp, 1998):
Sowohl für die interne als auch die externe Analyse werden Kriterien definiert, die ein einheitliches Vorgehen und eine vergleichbare Methodenantwort auch bei der Analyse unterschiedlicher Verfahren zur Biomassenutzung (z. B. Kompostierung, Vergärung, thermische Nutzung) sicherstellen. Eine Zusammenstellung übergeordneter Kriterien findet sich in Tabelle 22. Diese Kriterien werden wiederum durch untergeordnete Kriterien verfeinert (siehe F+E-Potenzial und Ökologische Rahmenbedingungen).
Beim Sammeln der Kriterien tritt oftmals das Problem auf, inwieweit einzelnen Kriterien von ihrer Bedeutung her eingestuft werden, bzw. wie wichtig das Kriterium im Hinblick auf das Ziel der Analyse ist. Zudem erschwert eine Vielzahl von Kriterien die anschließende Analyse. Bei der Einstufung der Kriterien kann sich beispielsweise an dem Vorbild der SWOT-Analyse der University of Warwick gehalten werden (Dyson, 2004). Hier werden die Stärken, Schwächen, Chancen und Risiken gesammelt und anschließend mit einer entsprechenden Punkteskala bewertet. Erreicht beispielsweise ein Kriterium eine bestimmte Punktzahl nicht, wird es aus dem Kriterienkatalog entfernt.
Aus der eigentlichen SWOT-Analyse heraus werden keine konkreten Maßnahmen beschlossen oder umgesetzt, sondern zunächst lediglich Zustände in Relation zu Bestfall-Szenarien beschrieben und in einem nächsten Schritt Strategien entwickelt. Zur Überführung dieser strategischen Ansätze in konkrete Maßnahmen bedarf es in der Regel eines konkreten

Tabelle 22: Arbeitsentwurf eines Kriterienkataloges für den internen und externen Teil der SWOT-Analyse (unvollständig)

Kriterienkatalog Stärken-Schwächen-Analyse	Kriterienkatalog Chancen-Risiko-Analyse
Allgemeine Verfahrenscharakteristika • Temperaturen • Drücke • Korrosivität • Reststoffe • Wärmeintegrationspotenzial Angebotspotenzial (Produkte, Dienstleistungen) Distribution (Sammlung und Verteilung) Marktkommunikation Preise und Konditionen Beschaffung (Edukte, Hilfs- u. Betriebsmittel) Finanzen Personal Management und Organisation F&E-Potenzial • Höhe F&E-Investitionen • F&E Know how • Technische Ausstattung • Patente und Lizenzen • Zugang zu externen F&E-Quellen / Kooperationen	Marktstrukturen Wettbewerb / Konkurrenz Gesetzl. / staatliche Rahmenbedingungen Gesellschaftliche Rahmenbedingungen Rohstoffbeschaffung (Preise und Angebot) Energiepreise Sonstige ökonomische Bedingungen Technologische / Technische Entwicklung Ökologische Rahmenbedingungen • Luftreinhaltung • Wasserreinhaltung • Bodenschutz • Abfallentsorgung u. Vermeidung • Energienutzung • Nutzung von Rohstoffen

Aktionsplanes (Dyson, 2004). Die zu betrachtenden Anlagen sind technisch komplex und weisen unterschiedliche Behandlungs- und Verwertungsstufen auf. Zur Identifizierung möglichst effektiver Optimierungsmaßnahmen wird es dem Bearbeiter ermöglicht, einzelne Verfahrensschritte (ggf. einzelne Aggregate) mit dem Stand der Technik zu vergleichen und Optimierungspotenziale abzuleiten. Die hierfür erforderlichen Daten werden parallel zu den SWOT-Analysen auf den Anlagen erhoben, spezifische Werte zu Gruppen gebündelt und in Bewertungsindizes zusammengefasst.

7.2 Berechnung von Anlagen- / Prozessindizes (Optimierungspotential einzelner Prozessschritte)

Christof Heußner, Oliver Kugelstadt, Tobias Bahr, Klaus Fricke, TU Braunschweig

Anlagen- und Prozessindizes dienen der Bewertung und dem Vergleich einzelner Prozessbereiche, Anlagenkomponenten oder Behandlungskonzepte und unterstützen so die Ausarbeitung von Optimierungspotenzialen hinsichtlich des Behandlungszieles. Hierzu werden spezifische Energieverbräuche von Vergärungs- oder Kompostanlagen erfasst und gewichtet.

Ausgehend von der Datenerfassung werden die unterschiedlichen Anlagen einzeln betrachtet (Teil A). Hierfür ist es notwendig, die Prozessschritte innerhalb der Anlage in die Hauptverfahrensstufen zu unterteilen, um eine Abgrenzung zu anderen Prozessschritten zu ermöglichen (Teil B). Es wird z. B. festgelegt, wo der Bereich der Anlieferung endet und die Sortierung beginnt.

Die Daten der aufgeteilten Prozessschritte werden zur Gewährleistung, der Vergleichbarkeit auf eine funktionale Einheit (z. B. 1 Mg Trockensubstanz) normiert und spezifische Kenngrößen abgeleitet (z. B. spezifischer thermischer und / oder elektrischer Energiebedarf). Da zu erwarten ist, dass spezifische Energieverbräuche großer Anlagen geringer sind als solche in Kleinanlagen wird zur Herstellung der Vergleichbarkeit und zur Vermeidung von Verzerrungen der Ergebnisse zunächst eine Einteilung nach dem Anlagendurchsatz vorgenommen. Eine endgültige Klassifizierung und Einteilung erfolgt nach der Erfassung der Datengrundlage.

Anlagenteile, die nicht mit dem Massendurchsatz korrelieren, werden gesondert betrachtet. Darunter fallen Räume und eventuelle Gebäude, die dem Anlagenbetrieb nicht allein und unmittelbar zugeordnet werden können, wie z. B. Standortfeuerwehr, Verwaltung, zentrale Wiegestation, Kantine, Sozialgebäude etc.

Für die Massenbilanz werden die je nach Anlagentyp anfallenden Massenströme berücksichtigt. Hierunter fallen z. B. Prozesswasser, Abluft sowie In- und Output des verarbeiteten Substrates (Teil C). Des Weiteren werden besonders prozessrelevante Einzelstoffe (besondere Wert- oder Schadstoffe) sowie produzierte Wertstoffe (z. B. Kompost und andere Düngemittelsubstituenten) für die spätere Auswertung erfasst, da diese auf Grund von Energie - / Rohstoff-Einsparung beziehungsweise -Verbrauch (bei Substitution oder Einsatz energieaufwendiger Industrieprodukte oder fossiler Ressourcen) einen Einfluss auf die ökobilanzielle Effizienz der jeweiligen Anlage oder des Verfahrens darstellen. Für die Energiebilanz werden die Verbrauchsdaten thermischer, elektrischer und chemischer Energie für einzelne Aggregate oder Verfahrensschritte getrennt erfasst.

Die in den Teilen A bis C ermittelten Daten werden in einer Datenmatrix zusammengestellt. Aus dieser Matrix wird für jede Massen- und Energiebilanz der Minimal- und Maximalwert ermittelt. So wird zum Beispiel als Pessimum des Gasbildungspotenzials anaerober Anlagen der niedrigste und als Optimum der höchste Einzelwert des Gasertrags aller erfassten Anlagen angesetzt. Mit Hilfe dieser Minimal- und Maximalwerte wird für jeden Prozessschritt eine Energie- bzw. Massenkennzahl errechnet. Durch diese Kennzahl ist es möglich, die Ergebnisse der Energie- bzw. Massenbilanz des betrachteten Prozessschritts einzuordnen und mit Ergebnissen der Energie- bzw. Massenbilanzen des gleichen Prozesses anderer Anlagen zu vergleichen (Teil D). Auch für dieselbe Anlage und denselben Prozess können, z. B. abhängig von der aktuellen Auslastung oder Einsatzstoffqualität, unterschiedliche Energieeffizienzen erreicht werden. Die Prozesse können eine unterschiedliche „Minimallast-Fähigkeit“ aufweisen und z. B. bei verminderter Last sehr ineffizient werden. Relevant ist dies z. B. bei ausgeprägter Saisonalität in Menge und / oder Qualität des Einsatzstoffes. Auch diese Unterschiede werden in der Beurteilung berücksichtigt.

Energie- und Massenkennzahlen werden in einem nächsten Schritt zu einer Prozesskennzahl aggregiert. Diese Kennzahl lässt sowohl den Vergleich der Energieeffizienz des gleichen Prozesses in anderen Anlagen als auch den relativen Vergleich mit anderen Prozessen in der gleichen Anlage zu (Teil E).

Mit einer Analyse lassen sich zum einen sowohl anlageninterne Optimierungsmöglichkeiten bestimmen, zum anderen werden Vergleiche desselben Prozesses in unterschiedlichen Anlagen ermöglicht.

In einem letzten Schritt wird aus den errechneten Prozesskennzahlen ein Anlagenindex bestimmt (Teil F). Der Anlagenindex ermöglicht die Einordnung aller untersuchten Anlagen

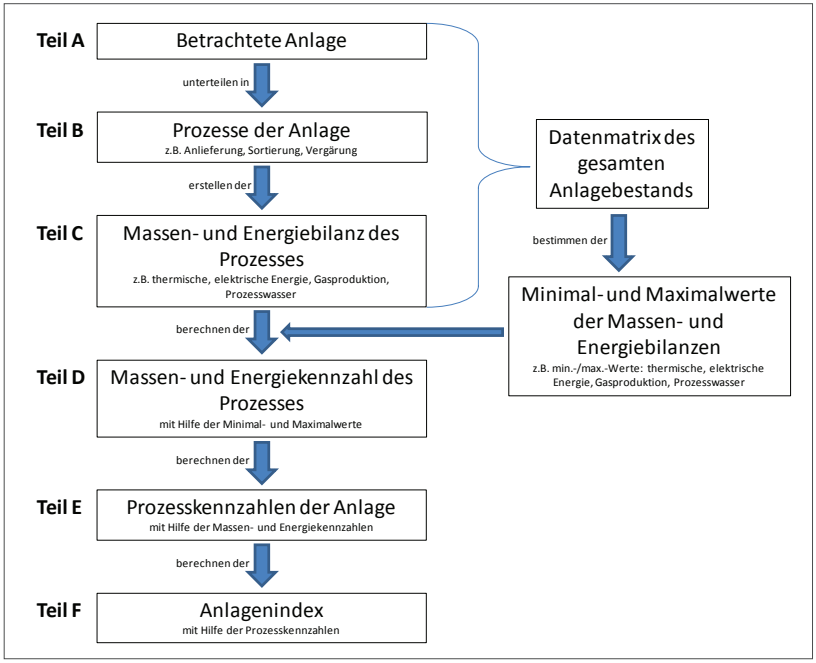


Abbildung 82: Schema zur Bestimmung des Anlagenindex (Quelle: TU Braunschweig)

relativ zueinander, wobei es durch das Modell möglich ist, verschiedene Anlagenformen (z. B. Biomüllvergärung, Kompostierung) miteinander zu vergleichen. Das Modell ist so aufgebaut, dass durch die Verwendung der spezifischen Minimal- und Maximalwerte jeder Energie- und Massenbilanz für jeden Prozessschritt eine Normierung erreicht wird, die unabhängig von der Art der untersuchten Anlage ist.

Anlagen mit geringer und hoher technischer Ausstattung bleiben im Detail miteinander vergleichbar, da jeder einzelne Prozessschritt mit dem gleichen Prozessschritt in anderen Anlagen verglichen wird. Bei der Berechnung des Bewertungsindexes wird die geringere Anzahl an einzelnen anlagenspezifischen Kennzahlen für kleinere oder einfachere Anlagen berücksichtigt. Je nach Umfang der Analyse können Energie- und Massenbilanzen einzelner Anlagenteile auf dem Niveau von Prozessschritten bis hinunter zu einzelnen Aggregaten erfasst werden und so eine bislang unerreichte Analyseschärfe und -tiefe aufweisen.

Der für die Normierung verwendete Maximalwert ist ein realer Best-Praxis-Wert, der aus der Datenmatrix entnommen wird, vgl. Abbildung 82. Im Sinne einer idealen Grenzfallbetrachtung kann z. B. der reale Maximalwert für die Bestimmung der Energie- und Massenkennzahlen durch einen hypothetischen Maximalwert – bestimmt aus theoretischen Überlegungen und neuesten Forschungsergebnissen – ersetzt werden. Dieser ist zwar noch nicht in der Praxis umgesetzt, erlaubt aber die Abschätzung eines bestmöglichen Fortschritts bei Implementierung des aktuellen Standes der Forschung.

Diese Methode der Simulation kann auch dazu genutzt werden, eine Anlage mit dem derzeitigen Stand der Technik zu entwickeln (Best-Praxis-Ansatz). Hierzu wird für jede Energie- und Massenkennzahl der Maximalwert (aus der Datenmatrix, siehe Abbildung 83) angenommen, aus dem eine maximale Prozesskennzahl bzw. Anlagenkennzahl errechnet

Datenbestand	z.B. Anlage X, Anlage Y
Aufschlüsselung der Daten nach Prozessstufe und Zuweisung von Variablen	z.B. Anlieferung = A; Fermenter = B; Gasaufreinigung = C
Massen- und Energiebilanzen der Verfahrensstufen und Normierung auf $1Mg_{Input}$; Zuweisung von Variablen	z.B. Wasserverbrauch/Mg = α $kW_{el.}$/Mg = β; $kW_{Therm.}$/Mg = γ; Gasproduktion/Mg = δ
Ermittlung der min/max-Werte für die Massen- und Energiebilanzen mit Hilfe des ges. Datenbestandes	z.B. $\alpha_{min}/\alpha_{max}$; β_{min}/β_{max}
Berechnung der jeweiligen Massen- und Energiekennzahl der untersuchten Anlage	z.B. $\alpha_n = (\alpha_{ist} - \alpha_{min})/(\alpha_{max} - \alpha_{min})$ n= Variable der Verfahrensstufe α_{ist} = spez. Wert der jeweiligen Anlage
Berechnung der Prozesskennzahl der jeweiligen Verfahrensstufe der untersuchten Anlage	z.B. $A_{ges} = (\alpha_a + \beta_a + \gamma_a)/n_{Bilanzschritte}$
Berechnung des Bewertungsindex der untersuchten Anlage	z.B. $BI_x = (A_{ges} + B_{ges} + C_{ges})/n_{Verfahrensstufen}$ n= Variable der Anlage

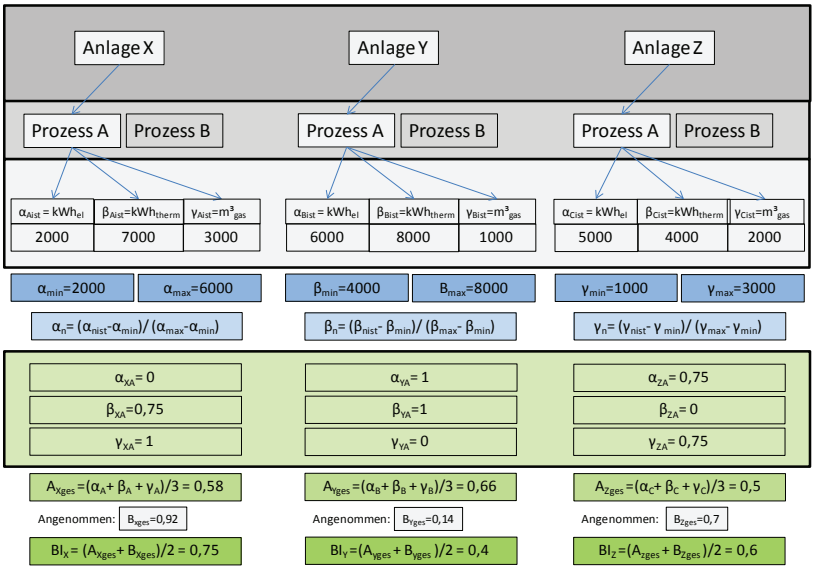


Abbildung 83: Mathematische Darstellung zur Berechnung des Anlagenindex (beide Abbildungen) (Quelle: TU Braunschweig)

wird. Verglichen mit dieser Kennzahl kann für jede Anlage das Optimierungspotenzial abgeschätzt werden, da die Maximalwerte bei dieser Simulation aus real existierenden Werten bestehen. Der Betrachtungsrahmen kann durch die Heranziehung aktuell hypothetischer in naher Zukunft jedoch realistisch erreichbarer Energieeffizienz relevanter Anlagenteile erweitert werden (Stand der Forschung).
Eine weitere wichtige Möglichkeit zur Nutzung dieses Modells ist die Optimierung einzelner Anlagen. Mit Hilfe dieses Modells kann festgestellt werden, welcher Anlageteil das größte Optimierungspotential aufweist. Dies ist möglich, da durch die Normierung unterschiedliche Prozesse miteinander vergleichbar werden. Je höher die Kennzahl ist, desto teurer und aufwändiger wird eine Optimierung dieses Prozesses sein.

7.3 Bestimmung der Wirkung organischer Dünger auf die Humusversorgung von Böden

Doreen Zirkler und Peter Dominik, TU Berlin

Status:	Die vorgestellte Methode zur Bestimmung der Wirkung organischer Dünger auf die Humusversorgung von Böden (Laborversuch) ist angelehnt an die ISO-Norm 16072: Soil quality – Laboratory methods for determination of microbial soil respiration (2001).
Assoziierte Standards:	ISO 10381-6:1993, Soil Quality – Sampling – Guidance on the collection, handling and storage of soil for the assessment of aerobic microbial processes in the laboratory ISO 11274:1998, Soil Quality – Determination of the water retention characteristics ISO 11465, Soil quality – Determination of dry matter and water content on mass basis – Gravimetric method ISO 4796, Laboratory glassware
Anwendungsbereich der Methode:	Anwendbar für alle organischen Dünger und terrestrischen Böden. Optimal ist die Wahl eines Bodens mit einem $\delta^{13}C$-Signal, das sich von dem des Düngers unterscheidet.
Grenzen der Methode	Die unter natürlichen Bedingungen vorhandenen Pflanzenwurzeln verändern die bodenchemischen und -biologischen Bedingungen, die den Abbau organischer Substanz wesentlich beeinflussen. Dieser Aspekt ist im Respirationsversuch nicht berücksichtigt. Die Zeitspanne, über die inkubiert werden muss, bis der Humusbeitrag des Düngers längerfristig im Boden verbleibt, ist strittig.
Vorteile:	Der Vorteil der Respirationsmethode gegenüber der VDLUFA-Methode ist, dass die Wirkung des organischen Düngers auf die Humusversorgung von Böden nicht nur aus Langzeit- Feldversuchen abgeleitet werden muss, in denen noch viele weitere Faktoren wirken, sondern ganz konkret für den vorliegenden Dünger und den entsprechenden Boden ermittelt werden kann.

	Außerdem können auch neuartige organische Dünger untersucht werden, die im VDLUFA-Standpunkt bislang nicht aufgeführt sind. Gegenüber Feldversuchen ist die Respirationsmethode zeit- und kostensparender.
Forschungsbedarf:	Die Methode kann durch die Simulation von Pflanzenwurzeln verbessert werden. Aktuell werden Versuche durchgeführt, die die Integration von Ionenaustauschern als Pflanzenwurzel-Ersatz testen. Aber auch die Simulation von Wurzelexsudaten im Respirationsexperiment sollte zukünftig entwickelt und erforscht werden.

Die Humusversorgung spielt eine entscheidende Rolle für die Fruchtbarkeit von Böden. Humus erhöht die Nährstoffversorgung der Pflanzen und die Wasserspeicherfähigkeit und Aggregatstabilität des Bodens (VDLUFA, 2004). Beim Anbau von Kulturpflanzen wird der Humusabbau durch landwirtschaftliche Maßnahmen wie Bodenbearbeitung oder Kalkung aber auch durch Eigenheiten der Kulturart wie unterschiedlich lange Bodenbedeckung in unterschiedlichem Maß gefördert. Durch die Ernte wird dem Boden gegenüber natürlicher Vegetation Biomasse entzogen. Dieses Defizit kann durch die Rückführung von organischen Resten wie Erntereste, Gülle, Mist, Kompost, aber auch Gärresten auf das Feld ausgeglichen werden.
Liefert ein organischer Dünger zu wenig oder zu leicht abbaubare organische Substanz, bleibt der Boden mit Humus unterversorgt und die Fruchtbarkeit des Bodens sinkt. Liefert er zu viel leicht abbaubare und nährstoffreiche organische Substanz, können andererseits unerwünschte Effekte wie die Auswaschung oder Ausgasung von Nährstoffen (z. B. Stickstoff) auftreten (ebd.). In welchem Maß ein organischer Dünger zur Humusversorgung des Bodens beiträgt, kann auf verschiedene Weise getestet werden.

Die VDLUFA-Methode:
Ziel der VDLUFA-Methode (2004) ist es, die Versorgung eines Ackers mit organischer Substanz abzuschätzen und gegebenenfalls Defizite mit organischer Düngung auszugleichen. Die Humusbilanz-Methode betrachtet den Humushaushalt als eine Bilanz, also mit Ein- und Ausgängen. Dazu wird zunächst den verschiedenen Anbauformen und Fruchtarten ein Humusbedarf in kg Humus-C $ha^{-1}a^{-1}$ angegeben. Dieser Wert kann positiv (Humusmehrer) oder negativ (Humuszehrer) sein. Die Ableitung dieser Werte erfolgte auf der Grundlage von Dauerversuchen und Expertenwissen (Dominik et al., 2009). Ein negativer Wert muss anschließend durch die Humus-Reproduktionsleistung von organischen Düngern ausgeglichen werden. Die entsprechenden Humus-Reproduktions-Werte diverser organischer Dünger finden sich ebenfalls im VDLUFA-Standpunkt. Sie werden in kg Humus-C (t Substrat-Frischmasse)$^{-1}$ angegeben. Diese Humusreproduktionswerte können zur Schätzung der Wirkung organischer Dünger auf die Humusversorgung von Böden herangezogen werden. Obwohl es die Maßeinheit (kg C_{org}*ha^{-1}*a^{-1}) suggeriert, ist es nicht zulässig, tatsächliche Veränderungen der Humusvorräte aus Humusbilanzen abzuleiten, da die Methode weder konkrete Standortbedingungen wie Bodenart und Klima, noch die Vornutzung berücksichtigt. Außerdem verlaufen Änderungen der Humusvorräte nicht linear, sondern streben asymptotisch auf ein neues Gleichgewicht hin. So kann es auf einem konkreten Standort

durchaus vorkommen, dass die Humusvorräte trotz einer positiven Humusbilanz abnehmen. Die VDLUFA-Methode kann nicht für den ökologischen Landbau angewendet werden. Für den ökologischen Landbau haben Leithold & Hülsbergen (1998) die Humuseinheit-(HE-) Methode entwickelt. Sie weisen Kulturarten eine stärkere Humuszehrung als VDLUFA zu, da im ökologischen Landbau keine N-Mineraldüngung erfolgt und die N-Ernährung der Pflanzen über die Mineralisierung organischer Bodensubstanz (Humus) gesichert werden muss. Hierbei entsteht ein erhöhter Ausgleichsbedarf über reproduktionswirksame organische Dünger (Umweltbundesamt, 2008).

Bestimmung im Feldversuch:
Die exakteste Methode, um Veränderungen des Humusgehaltes durch organische Dünger zu bestimmen, sind Langzeit-Feldversuche. Bei diesen werden alle Einflüsse der Praxis (wie Fruchtfolge, Bodenbearbeitung, Saat, Ernte und Witterung) berücksichtigt. Dazu werden bei ansonsten identischen Versuchsbedingungen auf verschiedenen Parzellen unterschiedliche organische Dünger(mengen) ausgebracht und die Veränderung der Humusgehalte gemessen. Da auch die Humusgehalte von Ackerböden räumlich und zeitlich stark schwanken – die jährliche Zufuhr und der Abbau der Erntereste kann bis zu 10 % des Humusvorrates ausmachen – muss der Parameter über viele Jahre gemessen werden, um eine gesicherte Aussage darüber treffen zu können, ob und in welche Richtung sich der Humusgehalt verändert. In jedem Landnutzungs-System mit konstanter Bewirtschaftung und Klima stellt sich langfristig ein Gleichgewicht zwischen Humuszufuhr und -abbau, also ein stabiler Humusgehalt ein. Für quantitative Aussagen muss mindestens 20–30 Jahre lang gemessen werden. Dadurch wird diese Methode sehr teuer und ist für kurzfristige Vorhersagen der Wirkung neuartiger organischer Dünger (so wie Gärreste aus nachwachsenden Rohstoffen) wenig geeignet.

Bestimmung im Laborversuch:
Bei Respirationsversuchen im Labormaßstab kann die Mineralisierungszeit durch Einstellung einer für Mikroorganismen optimalen Temperatur verkürzt werden. Die Anzahl der Tage, die benötigt wird, um im Labor die gleiche Umsatzleistung wie innerhalb eines Jahres im Freiland zu erzielen, wird als wirksame Mineralisierungszeit (WMZ) bezeichnet. Sie kann mit Hilfe des Feinanteils des Bodens, des Jahresmittels der Lufttemperatur und der Jahresniederschlagsmenge berechnet werden (Franko & Oelschlägel, 1995).
Wenn man einen Priming-Effekt nachweisen will, sollte der für die Inkubation verwendete Boden ein vom organischen Dünger verschiedenes $\delta^{13}C$-Signal aufweisen. Boden und Dünger werden miteinander vermischt, auf einen Wassergehalt von 40–60 % der maximalen Wasserhaltekapazität eingestellt und in verschließbare Gefäße gefüllt. In diese Gefäße wird ein kleineres offenes Gefäß integriert, das mit einer Lauge (Kaliumhydroxid, KOH) befüllt ist (Abbildung 84). Das vom Boden-Dünger-Gemisch emittierte CO_2 wird in der Lauge in Carbonat-Ionen umgewandelt. Der damit einhergehende Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit wird mittels eingebauter Elektroden in der Lauge gemessen und in emittiertes CO_2 umgerechnet. Während der Inkubation stehen die Gefäße im Wasserbad bei gleichbleibender Temperatur und unter Lichtausschluss.
Wenn kein Respirometer zur Verfügung steht, kann die Menge an freigesetztem CO_2 auch durch Titration der Lauge bestimmt werden. Dazu wird das CO_3^{2-} zunächst mit Bariumchlorid ($BaCl_2$) als $BaCO_3$ gefällt. Der Rest der Lauge wird mit einem Titrationsgerät oder

manuell unter Zugabe von Phenolphtalein mit Salzsäure (HCl) auf pH 7 titriert. Die bei der Titration neutralisierte Menge an Hydroxid-Ionen in der Lauge der Kontrolle (inkubierter Boden ohne Dünger) wird von der Menge an Hydroxid-Ionen in der Lauge der Boden-Dünger-Probe abgezogen. Sie wird anschließend in CO_2 umgerechnet.
Durch die Bestimmung des $\delta^{13}C$-Signals des emittierten CO_2 in der Lauge und anschließende Mischungsrechnung können die Anteile von Boden und Dünger an der CO_2-Emission ermittelt werden. Die Differenz aus der C-Menge des Düngers vor der Inkubation (gemessen mittels Elementaranalyse) und der Menge des vom Dünger emittierten C entspricht der C-Menge, die dem Boden durch den Dünger zugefügt wird. Mit dem Faktor 1,72 multipliziert (Scheffer & Schachtschabel, 2002) ergibt sich der entsprechende Humusgehalt. Die $\delta^{13}C$-Analyse kann außerdem aufdecken, ob der Dünger einen so genannten Priming-Effekt auslöst, das heißt, ob die Applikation des Düngers dazu führt, dass über den Abbau der Kontrolle hinausgehende Mengen bodeneigenen Kohlenstoffs abgebaut werden.
Ist die Verwendung eines Bodens mit vom Dünger verschiedenem $\delta^{13}C$-Signal nicht möglich, können die Quellen des emittierten CO_2 (Boden bzw. Gärrest) nicht quantitativ bestimmt werden. In diesem Fall wird die Differenz zwischen der Menge an emittiertem C der Boden-Dünger-Probe und der Menge an emittiertem C der Kontrolle gebildet. Das Ergebnis wird schließlich von der C-Menge des Düngers vor der Inkubation abgezogen und mit dem Faktor 1,72 multipliziert (siehe oben). Eventuelle Priming-Effekte können auf diese Weise nicht erkannt werden.
Problematisch an der Bestimmung der Wirkung organischer Dünger auf die Humusversorgung ist, dass die erforderliche Mineralisierungszeit, bis ein Dünger nicht mehr zügig abgebaut wird, sondern als längerfristig „humuswirksam“ gilt, strittig ist. Es empfiehlt sich, zur Vergleichbarkeit und ungefähren Einordnung der Ergebnisse ein oder zwei weitgehend gut erforschte Referenzvarianten, beispielsweise Stallmist, in den Versuch einzubinden (Dominik et al., 2009).

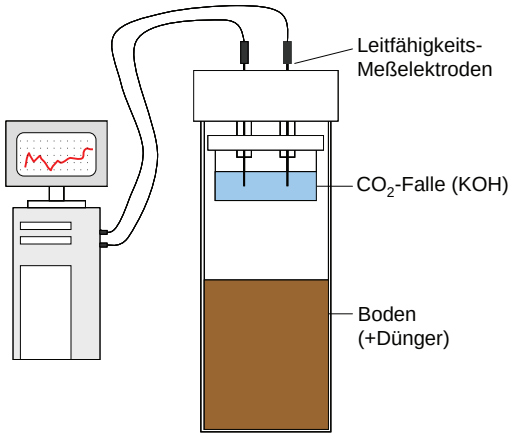


Abbildung 84: Beispiel für eine Messzelle eines Respirometers

7.4 Massenbilanzierung von Biogasanlagen

Jürgen Pröter, Sören Weinrich und Josephine Hofmann, DBFZ; Jürgen Kube, Agraferm Technologies AG

Mit wachsender Bedeutung der Energiegewinnung aus Biogasanlagen steigen die Anforderungen an die Beschreibung des Biogasprozesses. In den Vordergrund rückt dabei auch die Abschätzung der potenziellen Menge an erzeugtem oder erzeugbaren Biogas als eines der wichtigsten Kriterien zur Bewertung einer Biogasanlage.
Zur Darstellung und Bewertung der verfahrenstechnischen Prozesse existieren dabei verschiedene Herangehensweisen. So bietet die Massenbilanzierung (Stoffbilanz) die Möglichkeit den Anlagenbetrieb in Abhängigkeit der jeweiligen Menge und Zusammensetzung des eingesetzten Substrates, den verfahrenstechnischen Prozessparametern sowie der Stoffwechselaktivität der beteiligten Mikroorganismen zu bewerten. Neben der Vorhersage von möglichen Biogasraten oder Restgaspotentialen ermöglicht die Massenbilanzierung damit auch eine Optimierung der Prozessführung und bildet die Grundlage für eine realitätsnahe Anlagendimensionierung oder Wirtschaftlichkeitsberechnung von Biogasanlagen.
Praktisch ist eine direkte, exakte und umfassende Massenbilanzierung jedoch oft nicht umsetzbar, da die Messung der ein- und ausgehenden Stoffströmen sowie der kinetischen Reaktionen nicht mit vertretbarem Aufwand zu realisieren ist oder mitunter die technischen Grundlagen fehlen. Dennoch existieren auch heute schon vielfältige Methoden, um das maximale Biogaspotential oder den tatsächlichen Biogasertrag im realen Anlagenbetrieb abzuschätzen.
Anhand grundlegender Überlegungen sollen im folgenden Beitrag die unterschiedlichen Methoden, Möglichkeiten und Ungenauigkeiten der Massenbilanzierung von Biogasanlagen aufgezeigt werden.

Grundlagen der Massenbilanzierung:
Um eine geschlossene Massenbilanz erstellen zu können, muss zu Beginn ein definierter Bilanzraum festgelegt werden. Im Rahmen dieser kurzen Einführung umfasst die Bilanz- bzw. Systemgrenze dabei lediglich einen einzelnen Reaktor, Abbildung 85. Im jeweiligen Anwendungsfall ist es allerdings möglich, die hier beschriebenen Methoden auf ein gesamtes Anlagenkonzept einschließlich des Substratlagers oder mehrerer Fermenter anzuwenden.

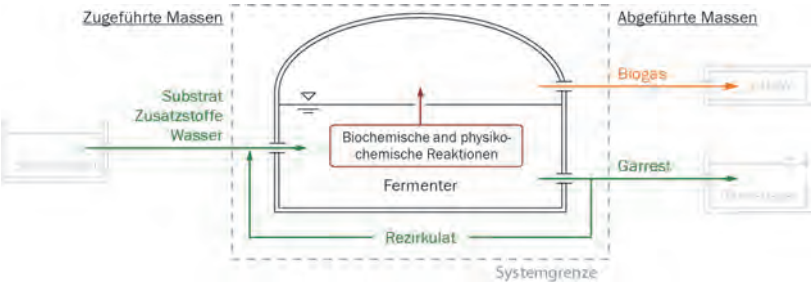


Abbildung 85: Massenbilanzierung eines Biogasfermenters (Quelle: DBFZ)

Die dem System zugeführten Massen beinhalten in der Regel die eingesetzten Substrate und Co-Substrate sowie zusätzliche Additive (Spurenelemente, Enzyme oder Präparate zur H_2S-Bindung) und Wasser. Das gebildete Biogas und der Gärrest verlassen den Prozess als abgeführte Massen. Findet eine Gärrestrückführung statt, ist es unter Umständen sinnvoll, die Rückführung innerhalb der Systemgrenze zu belassen, um somit das Rezirkulat nicht zusätzlich bilanzieren zu müssen. Neben dem direkten Stofftransport über die Systemgrenze besitzen die unterschiedlichen biochemischen und physikochemischen Umwandlungsreaktionen der einzelnen Stoffgruppen einen entscheidenden Einfluss auf die Massenbilanzierung einer Biogasanlage.

Anhand dieser grundlegenden Überlegungen lässt sich somit die allgemeine Massenbilanz im stationären Betrieb eines kontinuierlichen Reaktors zu

$$\frac{dm}{dt} = 0 = \underbrace{\text{zugeführte Massen} - \text{abgeführte Massen}}_{\text{Transport über die Systemgrenze}} \pm \underbrace{\text{stoffliche Umwandlung}}_{\text{biochemische Reaktion}} \qquad (90)$$

formulieren. So lassen sich unter diesen Bedingungen jedoch keine Aussagen über das An- und Abfahren eines Reaktors oder den dynamischen Betrieb bei unterschiedlichen Lastzuständen treffen.

Zugeführte Massen

Substrat:
Die stoffliche Charakterisierung der zugeführten Substrate ist ein Kernelement der Massenbilanzierung einer Biogasanlage. So bestehen die unterschiedlichen Substrate nicht nur aus organischen Bestandteilen, sondern enthalten auch Wasser sowie anorganische und nicht fermentierbare Komponenten. Im Substrat gelöste Gase können in der Regel für eine grobe Massenbilanzierung vernachlässigt werden.
Fehler bei der Charakterisierung der unterschiedlichen Substrate treten somit vorrangig bereits bei der Probenahme sowie bei der Bestimmung und Interpretation der einzelnen Messverfahren auf. Grundsätzlich existieren dabei verschiedene Kenngrößen, um die unterschiedlichen Substrate bewerten und bilanzieren zu können:

Frischmasse (FM)
Anhand der zu- und abgeführten Frisch- bzw. Feuchtmassen (FM) sowie der jeweiligen Biogasproduktion lässt sich bereits eine aussagekräftige Massenbilanz erstellen. Da hier viele Probleme der nachfolgenden Methoden zur Substratcharakterisierung und stofflichen Umwandlung vermieden werden, ist die Frischmasse damit bereits eine robuste und sinnvolle Kenngröße für eine praxisnahe Bilanzierung einer großtechnischen Biogasanlage.

Organische Trockensubstanz (oTS)
Die Bestimmung der organischen Trockensubstanz erfolgt anhand standardisierter Methoden (Kapitel 3.1). Bei einem hohen Anteil an stark flüchtigen Substratbestandteilen ist eine Trockensubstanzkorrektur nach Weissbach vorzunehmen (Kapitel 3.2). So beinhaltet

die organische Trockensubstanz zudem nicht fermentierbare Bestandteile, sodass für die weitere Berechnung des substratspezifischen Biogaspotentials eine Abschätzung der nicht-fermentierbaren Bestandteile erforderlich ist.

Fermentierbare organische Trockensubstanz (FoTS)
Die fermentierbare organische Trockensubstanz (FoTS) beschreibt die unter anaeroben Bedingungen tatsächlich abbaubare Trockensubstanz und kann für ausgewählte Substrate in erster Näherung nach Weissbach (2008, 2009) berechnet werden. Da für die stoffliche Umwandlung (Biogasbildung) der eingesetzten Substrate ebenfalls nur die tatsächlich fermentierbaren Substratbestanteile Verwendung finden, ist die Abschätzung der nicht-abbaubaren Substratbestanteile eine Voraussetzung für eine sinnvolle Massenbilanzierung. Grundsätzlich gilt es somit, die Berechnung, Interpretation und Verwendung dieser Kenngröße weiter in der Praxis zu vertiefen. Dabei fehlen bis heute standardisierte Methoden, um den fermentierbaren Anteil beliebiger Substrate im Praxisbetrieb analytisch zu bestimmen.

Futtermittelanalyse (Weender und van Soest-Analyse)
Die Futtermittelanalyse (siehe Kapitel 2 „Begriffsbestimmungen“ sowie Kapitel 4.9 - 4.13) beschreibt die vielfältigen Substrate anhand der unterschiedlichen Zusammensetzung von Kohlenhydraten (Gerüstsubstanzen und Zellinhaltsstoffe), Proteinen sowie Fetten und ist damit häufig die Grundlage für eine differenzierte Beschreibung der stöchiometrischen Abbauwege der unterschiedlichen Nährstoffklassen. Neben einer geringen Vergleichbarkeit der Messergebnisse aufgrund unterschiedlicher Probenvorbereitung und Analysenverfahren ist auch hier die Bewertung der tatsächlichen fermentierbaren Anteile der einzelnen Komponenten von entscheidender Bedeutung.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)
Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) kennzeichnet die Menge an Sauerstoff, welche zur Oxidation der vorhandenen organischen Verbindungen der jeweiligen Probe benötigt wird. Ähnlich der organischen Trockensubstanz ist der CSB dabei ein Maß für die organischen Substratbestanteile und wird jedoch üblicherweise zur Bewertung stark verdünnter Proben im Bereich der Abwasseranalytik eingesetzt. Unter Umständen kann es dabei auch in der Biogastechnologie sinnvoll sein, bei der Bilanzierung stark verdünnter Substrate mit einem hohen Anteil an flüchtigen Stoffen (z. B. Perkolat) somit auf den chemischen Sauerstoffbedarf zurückzugreifen, da hier offensichtlich keine Aussagekraft anhand einer Trocksubstanzbestimmung zu erwarten ist.

Gesamtkohlenstoff (TC)
Der Gesamtkohlenstoffgehalt (Total Carbon, TC) beschreibt die Summe des Kohlenstoffs aus allen anorganischen und organischen Verbindungen des Substrats. Besonders der gesamte organische Kohlenstoff (Total Organic Carbon, TOC) wird ähnlich des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) häufig zur Charakterisierung der organischen Substratbestanteile im Bereich der Abwasseranalytik eingesetzt.

In Abhängigkeit der eingesetzten Substrate und Verfahren ist es somit wichtig, die zu verwendenden Kenngrößen anhand der jeweiligen Vor- und Nachteile hinsichtlich der konkreten Fragestellungen im Rahmen der Massenbilanzierung auszuwählen.

Zusatzstoffe:
In der Praxis werden Zusatzstoffe in der Form von Spurenelementmischungen, Eisenpräparaten oder als Enzyme zur Stabilisation, Entschwefelung oder Optimierung des Biogasprozesses eingesetzt. Da die verwendeten Mengen derartiger Präparate meist sehr gering (< 0,1 % der Gesamtsubstratzufuhr) sind, kann der Gewichtsanteil innerhalb der zugeführten Massen in der Regel vernachlässigt werden. Vielmehr verändern diese Zusatzstoffe die Aktivität und Abbaugeschwindigkeit der beteiligten Mikroorganismen und können somit bei der kinetischen Beschreibung der stofflichen Umwandlungsprozesse unter Umständen einen entscheiden Einfluss auf die wachstumslimitierenden bzw. hemmenden Prozesse besitzen.

Wasser:
Wird dem Prozess zur Gewährleistung der Fließfähigkeit der zugeführten Substrate oder des Fermenterinhalts zusätzlich Wasser zugeführt, muss dieses mitbilanziert werden. Dabei ist die im Substrat enthaltene Wassermasse bereits in der Frischmasse der zugeführten Substrate enthalten und kann anhand des jeweiligen Trockensubstanzgehaltes zur Erstellung einer Wasserbilanz herausgerechnet werden.

Abgeführte Massen

Biogas:
Bei der Bilanzierung der produzierten Menge an Biogas sollte eine klare Definition des Messpunktes sowie der Messbedingungen (Temperatur und Druck) des Biogases vorliegen. Da feuchtes Biogas aus dem Reaktor austritt, ist darauf zu achten, dass vor der Messstelle das Gas getrocknet ist und die Temperatur des Gases gemessen wird. In der Regel wird sich die Gastemperatur der Umgebungstemperatur der Messstelle annähern und somit mitunter stark von der Fermentertemperatur abweichen. In jedem Fall sollte eine Korrektur des gemessenen Biogases auf Normbedingungen und – sofern nötig – trockenes Biogas (Wasserdampfkorrektur) erfolgen.
Aus reaktionstechnischer Sicht besteht unter Umständen ein Unterschied zwischen dem tatsächlich gebildeten Biogas und dem gemessenen Gasvolumenstrom. Diese Differenz ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil des gebildeten Biogases gelöst in der Substratsuspension vorliegt. So hängt die Konzentration eines Gases in einer Flüssigphase direkt vom Partialdruck des Gases und der stoffspezifischem Henry-Konstante ab. Auch die Temperatur und der Gehalt an gelösten Stoffen in der Flüssigkeit bestimmen die Löslichkeit eines Gases.

Gärrest:
Bei der Charakterisierung des Gärrestes ist zu berücksichtigen, dass dieser nicht nur aus anorganischer Substanz und Wasser besteht, sondern zusätzlich nicht nutzbare und nicht umgesetzte organische Trockensubstanz sowie neu gebildete Bakterienbiomasse enthält.

Außerdem beinhaltet der Gärrückstand auch Teile des gebildeten Biogases in gelöster Form. Die Masse der im Gärrest enthaltenen Salze (anorganische TS oder Glührückstand) entspricht annähernd der Masse zugeführter Salze. Exakt trifft dies für alle Schwermetalle zu. Bei einer Analyse dieser Stoffe kann bei Kenntnis der zugeführten Substratmasse auf die Gärrestmasse geschlossen werden. Grundsätzlich stehen für die Charakterisierung der unterschiedlichen Bestandteile des Gärrestes die bereits diskutieren analytischen Methoden der Substratbewertung zur Verfügung.

Stoffliche Umwandlung

Neben der Charakterisierung der zu- und abgeführten Massen ist die Beschreibung der stofflichen Umwandlung der unterschiedlichen Substratkomponenten ein zentrales Element der Massenbilanzierung.

Dabei wird die erzeugte Biogasmenge sowohl vom Biogasbildungspotential der eingesetzten Substrate als auch von den kinetischen Wachstumsbedingungen der beteiligten Mikroorganismen beeinflusst, sodass die Berücksichtigung beider Elemente entscheidend für eine realistische Abbildung des bilanzierten Prozesses ist. Da jedoch eine umfassende Beschreibung der einzelnen Abbauwege und Zwischenprodukte nur anhand aufwändiger Messverfahren und kinetischer Modellierungsansätze möglich ist, finden diese wissenschaftlichen Bilanzierungsmethoden in der Praxis bis heute nur selten Anwendung und sind zudem aufgrund der vielschichtigen Abhängigkeiten für allgemeingültige und praxisnahe Aussagen im Rahmen dieser kurzer Einführung nicht verwendbar.

Dennoch lassen sich im störungsfreien und kontinuierlichen (stationären) Reaktorbetrieb auch einfache Rechenmethoden und Bilanzierungsansätze zur praxisnahen Prozessbeschreibung verwenden. So wird im Folgenden der differenzierte Abbau einzelner Zwischenprodukte vernachlässigt und lediglich die Gesamtreaktion (Brutto-Stöchiometrie bzw. -Kinetik) des organischen Substrats zu Biogas betrachtet. Im jeweiligen Anwendungsfall ist jedoch zu beachten, dass unter Umständen einzelne, wachstumslimitierende Zwischenprodukte oder Hemmstoffe den Abbauprozess stark hemmen und die Aussagekraft der Bilanzierung somit mitunter stark beeinflussen bzw. relativieren.

Stöchiometrie (Biogasbildungspotential):

Das Biogasbildungspotential definiert die Menge an Biogas, welche im anaeroben Vergärungsprozess maximal aus den eingesetzten Substraten gewonnen werden kann und ist somit nicht mit dem tatsächlichen Biogasertrag, der im realen Anlagenbetrieb unter Berücksichtigung der jeweiligen Prozessbedingungen (Verweilzeit und Reaktionskinetik) erzielt wird, zu verwechseln.

Prinzipiell lässt sich das Biogasbildungspotential dabei entweder aus experimentellen Batchversuchen (siehe Kapitel 6.2) oder aber anhand stöchiometrischer Berechnungen bestimmen. Da sich allerdings die unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Inokula / Aktivität der Biozönose) und theoretischen Betrachtungen (Modellsubstrate) zum Teil stark unterscheiden, ist eine Vergleichbarkeit bzw. Transparenz der praktischen und analytischen Methoden bis heute nicht gegeben. Grundsätzlich existieren verschiedene stöchiometrische Ansätze, um das Biogaspotential anhand der einzelnen fermentierbaren Nährstofffraktion abzuschätzen.

Buswell & Müller

Der anaerobe Abbau organischer Modellsubstanzen lässt sich vereinfacht über die Reaktionsgleichung (Oxidationsreaktion) von Buswell & Mueller (1952) beschreiben. Anhand der einzelnen Koeffizienten aus der Summenformel der jeweiligen Substratbestandteile bzw. Reinsubstanzen lässt sich die Menge an Biogas (Methan und Kohlenstoffdioxid) sowie der benötige Wasseranteil berechnen. Die gebildete Bakterienbiomasse findet in diesem Ansatz keine Berücksichtigung.

$$C_aH_bO_c + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) H_2O \rightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4}\right) CO_2 + \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4}\right) CH_4 \tag{91}$$

Boyle

Ausgehend von der Reaktionsgleichung von Buswell & Mueller (1952) erweiterte Boyle (1976) die stöchiometrische Bilanzierung um die Bestandteile Stickstoff und Schwefel. Somit lässt sich neben Kohlenstoffdioxid und Methan nun auch der Anteil an Ammoniak und Schwefelwasserstoff im Biogas (bzw. in Lösung) berechnen. Zudem kann die Berechnung nun auch auf stickstoff- und schwefelhaltige Substratbestanteile wie Proteine oder Aminosäuren angewendet werden. Allerdings findet die entstandene Bakterienbiomasse in diesem Ansatz auch weiterhin keine Berücksichtigung.

$$\begin{aligned} C_aH_bO_cN_dS_e + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2}\right) H_2O \\ \rightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4}\right) CO_2 + \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4}\right) CH_4 + d\,NH_3 + e\,H_2S \end{aligned} \tag{92}$$

McCarty

Um zusätzlich den Anteil der gebildeten Bakterienbiomasse abzubilden, lässt sich die Reaktionsgleichung von Boyle (1976) in Anlehnung an McCarty (1972) in Pavlostathis & Giraldo-Gomez (1991) durch die empirische Summenformel $C_5H_7O_2N$ der Biomasse erweitern. Dabei gibt der stöchiometrische Ausbeutekoeffizient α an, wie viel Substrat zum Aufbau von Bakterienbiomasse verwendet wird.

$$\begin{aligned} C_aH_bO_cN_d + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} - 3\alpha\right) H_2O \rightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} - \frac{5\alpha}{2}\right) CO_2 \\ + \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{5\alpha}{2}\right) CH_4 + (d - \alpha) NH_3 + \alpha\, C_5H_7O_2N \end{aligned} \tag{93}$$

Mit $\alpha = Y \cdot \frac{M_S}{M_X} \left[\frac{\text{mol Biomasse}}{\text{mol Substrat}}\right]$

Y = Ertragskoeffizient [kg Biomasse / kg Substrat]
M_S = Molare Masse des Substrats [kg/mol]
M_X = Molare Masse der Biomasse [kg/mol]

Neben den einführenden Beispielen existieren umfassende stöchiometrische Bilanzen, welche den differenzierten Abbau der unterschiedlichen Zwischenprodukte der anaeroben Vergärung beschreiben (Angelidaki et al.; Batstone et al., 2002). Dabei sind alle Methoden darauf angewiesen, das zugeführte Substratgemisch so zu klassifizieren, dass sich die einzelnen Substratbestandteile anhand einfacher Summenformeln möglichst realitätsnah charakterisieren und zudem auch analytisch bestimmen lassen.

Aufgrund verschiedener Modellsubstrate und Untersuchungsmethoden existieren in der Literatur für die üblichen Nährstofffraktionen vielfältige Biogaspotentiale, Tabelle 23.

Tabelle 23: Biogasbildungspotenzial der fermentierbaren Nährstofffraktionen (Weissbach, 2009)

	(Weissbach, 2009)[a]		(Weiland, 2002)		(VDI-Richtlinie 4630, 2006)[b]		(Baserga, 1998)	
	Biogas [L (i.N.)/kg]	Methan [%]	Biogas [L (i.N.)/kg]	Methan [%]	Biogas [L (i.N.)/kg]	Methan [%]	Biogas [L (i.N.)/kg]	Methan [%]
Kohlen-hydrate	787–796	50,0–51,1	700–800	50–55	750	50	790	50
Fette	1.340–1.360	70,5–71,3	1.000–1.250	68–73	1.390	72	1.250	68
Proteine	714–883	50,9–51,4	600–700	70–75	800	60	700	71

[a] Berechnet für Halm- und Körnerfrüchte

[b] „ohne Berücksichtigung der Biomasseproduktion aus dem vergorenen Substrat" (VDI-RICHTLINIE 4630, 2006)

Grundsätzlich ist es dabei von entscheidender Bedeutung das gesamte Biogasbildungspotential lediglich anhand der tatsächlichen Menge an fermentierbaren Substratbestanteilen zu berechnen. Dabei liefert die Berechnung unter Verwendung der Verdauungsfaktoren aus den klassischen Futterwerttabellen häufig sehr ungenaue Ergebnisse, sodass die fermentierbaren Substratkomponenten anhand der nicht-fermentierbaren Anteile nach Weisssbach (2008, 2009) zu bestimmen sind. In Abhängigkeit der verwendeten Stöchiometrie muss zudem auch eine Korrektur des Biogaspotentials durch zusätzliche gebildete Bakterienbiomasse erfolgen.

Reaktionskinetik:

Für eine umfassende und differenzierte Betrachtung der mikrobiellen Wachstumskinetiken in den unterschiedlichen Abbaustufen der anaeroben Vergärung sind komplexe Modellbetrachtungen (Angelidaki et al., 1999; Batstone et al., 2002) notwendig. Dabei lässt sich im störungsfreien Betrieb der Biogasertrag auch anhand einfacher Reaktionskinetiken 1. Ordnung sinnvoll berechnen.

So ergibt sich im kontinuierlichen und stationären Reaktorbetrieb dabei die Konzentration einer beliebigen Substratkomponente in Abhängigkeit der Reaktionskonstante und der jeweiligen Verweilzeit zu

$$c = \frac{c_{in}}{1 + k \cdot HRT} \left[\frac{kg}{m^3}\right] \tag{94}$$

c_{in}	Substratkonzentration im Input	(kg/m³)
k	Reaktionskonstante 1. Ordnung	(1/d)
HRT	Mittlere hydraulische Verweilzeit	(d)

In Abhängigkeit der verwendeten Substrate, Versuchsbedingungen und Modelle existiert in der Literatur dabei eine Vielzahl an unterschiedlichen und mitunter widersprüchlichen kinetischer Konstanten, sodass es in Zukunft gilt, eine systematische und vor allem praxisnahe Grundlage für die Wahl bzw. Berechnung (Identifikation) repräsentativer kinetischer Parameter unterschiedlicher Substrate bzw. Substratbestandteile zu entwickeln.

Zusammenfassung

Die Massenbilanzierung bietet vielfältige Möglichkeiten, um den Substratabbau in einer Biogasanlage bewerten oder vorhersagen zu können. Auch wenn für eine vollständige Beschreibung der Abbauprozesse umfassende Modellansätze benötigt werden, lassen sich die zuvor beschriebenen Methoden bereits für eine aussagekräftige und vor allem praxisnahe Bilanzierung verwenden. Ausgehend von den Untersuchungen zur Substratbewertung von Weissbach, besteht dabei weiterhin starker Forschungsbedarf zu folgenden Fragestellungen:

- Entwicklung standardisierter, experimenteller oder analytischer Methoden zur Berechnung der fermentierbaren organischen Trockensubtanz (FoTS) bzw. Substratbestanteile
- Entwicklung geeigneter Methoden zur Charakterisierung bzw. stöchiometrischen Beschreibung (Summenformel) praxisrelevanter und komplexer Substrate
- Vergleichbarkeit der experimentellen (Biogasertragstest) und theoretischen (Stöchiometrie) Untersuchungsmethoden des Biogasbildungspotentials unterschiedlicher Substrate
- Einfluss unterschiedlicher Desintegrationsverfahren auf das Biogaspotential und Abbaukinetik
- Anwendung vereinfachter kinetischer Modellierungsansätze zur Beschreibung grundlegender reaktions- und verfahrenstechnischer Vorgänge im Labormaßstab und Übertragung (Upscaling) auf den Praxisbetrieb von Biogasanlagen
- Experimentelle Versuchsreihen zur Identifikation kinetischer Parameter einfacher Abbaureaktionen (1. Ordnung) praxisrelevanter Substrate
- Einfluss und Quantifizierung der Aktivität der beteiligten Mikroorganismen (Biozönose) auf die Aussagekraft und Vergleichbarkeit der standardisierten Biogasertragstests anhand reaktionstechnischer und mikrobiologischer Untersuchungen
- Anteil und Einfluss der gebildeten bzw. abgestorbenen Bakterienmasse auf die Massenbilanzierung einer Biogasanlage
- Einfluss der Löslichkeit produzierter und eingebrachter Gaskomponenten (Kohlendioxid)

So gilt es in Zukunft diese wesentlichen Ansatzpunkte durch weitergehende theoretische und praktische Forschung in einen standardisierten und praxisnahen Massenbilanzierungsansatz einzubeziehen, um eine verbesserte und realitätsnahe Bewertung, Optimierung und Auslegung von Biogasanlagen mithilfe reaktionstechnischer Bilanzierungsmethoden zu ermöglichen.

Beispiel einer Massenbilanzierung

Abschließend wird das Prinzip einer einfachen Massenbilanzierung anhand einer praxisnahen Beispielrechnung für die Monovergärung von Maissilage in einer einstufigen Biogasanlage (500 kW_{el}) dargestellt (Weinrich, 2014). Die charakteristischen Substrateigenschaften der verwendeten Maissilage entsprechen den durchschnittlichen Analysenwerten vielfältiger Untersuchungen am Deutschen Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH (DBFZ), Tabelle 24. Entsprechend der üblichen Praxis wird der Trockensubstanzgehalt der Maissilage durch Prozesswasser in Form von separiertem Rezirkulat oder Frischwasser verdünnt, um die Pump- und Rührfähigkeit im Fermenter zu gewährleisten, Abbildung 86.

Tabelle 24: Substrateigenschaften der verwendeten Maissilage des Berechnungsbeispiels

Parameter	Symbol	Wert	Maßeinheit
Trockensubstanz	TS	33,5	% FM
Organische Trockensubstanz	oTS	95,6	% TS
Fermentierbare organische Trockensubstanz[a]	FoTS	78,5	% TS
Stickstofffreie-Extraktstoffe	NFE	626,1	g/kgTS
Rohfaser	RFA	221	g/kgTS
Rohprotein	RP	78,8	g/kgTS
Rohfett	RF	29,6	g/kgTS
Rohasche	RA	44,5	g/kgTS

[a] Berechnet mit RA und RFA nach Weissbach (2008)

Unter der Annahme, dass 5 % der FoTS in Bakterienbiomasse inkorporiert werden, ergeben die stöchiometrischen Berechnungen nach Buswell & Müller für Halm- und Körnerfrüchte im Mittel ein Gasbildungspotential von 809 m^3 Biogas und 420 m^3 Methan je t umgesetzter FoTS (Weissbach, 2009). Der entsprechende stöchiometrische Wassereinbau in das Biogas beträgt dabei 11,25 %. Ausgehend von den fermentierbaren Bestandteilen der zugeführten Substrate lassen sich der spezifische Umsatz der FoTS sowie die resultierenden Mengen und charakteristischen Eigenschaften der erzeugten Fermentationsprodukte (Biogas und Gärrest) bei stationärem Anlagenbetrieb eindeutig berechnen, Tabelle 25.

So bietet die einfache Massenbilanzierung vielfältige Möglichkeiten, um den Substratabbau in einer Biogasanlage bewerten oder vorhersagen zu können. Auch wenn für eine detaillierte Beschreibung einzelner Abbauprozesse und Zwischenprodukte umfassendere Modellansätze und Messszenarien möglich sind, lassen sich die hier beschriebene Berechnungsmethode für eine aussagekräftige, robuste und vor allem praxisnahe Bilanzierung verwenden.

Tabelle 25: Symbole und Berechnungsformeln für das Berechnungsbeispiel (Weinrich, 2014)

Möglichkeiten zur Berechnung des Umsatzes η der FoTS im Biogasprozess	
Biogasertrag:	$\eta = \frac{\dot{V}_B}{\dot{m}_S \cdot TS_S \cdot FoTS_S \cdot Y_{FoTS}}$
Restgaspotential:	$\eta = \frac{TS_S \cdot FoTS_S \cdot Y_{FoTS} - Y_G}{TS_S \cdot FoTS_S \cdot Y_{FoTS} \cdot (1 - Y_G \cdot \rho_B)}$
Reaktionskinetik:	$\eta = \frac{k \cdot HRT}{1 + k \cdot HRT}$
oTS im Gärrest:	$\eta = \frac{1}{FoTS_S \cdot (1 - f_X)} \cdot \left(1 - \frac{1 - oTS_S}{1 - oTS_G}\right)$
TS im Gärrest:	$\eta = \frac{1}{FoTS_S \cdot [1 - f_X - TS_G \cdot (1 - f_X + f_W)]} \cdot \left(1 - \frac{TS_G}{TS_S}\right)$
Berechnung der resultierenden Mengen und Eigenschaften der Fermentationsprodukte	
$\dot{V}_B = \frac{\dot{m}_S \cdot TS_S \cdot FoTS_S \cdot \eta \cdot (1 - f_X + f_W)}{\rho_B} = \dot{m}_S \cdot TS_S \cdot FoTS_S \cdot \eta \cdot Y_{FoTS}$	
$Y_G = \frac{TS_S \cdot FoTS_S \cdot (1 - \eta) \cdot (1 - f_X + f_W)}{[1 - TS_S \cdot FoTS_S \cdot \eta \cdot (1 - f_X + f_W)] \cdot \rho_B} = \frac{TS_S \cdot FoTS_S \cdot (1 - \eta) \cdot Y_{FoTS}}{1 - TS_S \cdot FoTS_S \cdot \eta \cdot Y_{FoTS} \cdot \rho_B}$	
$\dot{m}_G = \dot{m}_S \cdot [1 - TS_S \cdot FoTS_S \cdot \eta \cdot (1 - f_X + f_W)] = \dot{m}_S \cdot (1 - TS_S \cdot FoTS_S \cdot \eta \cdot Y_{FoTS} \cdot \rho_B)$	
$oTS_G = \frac{oTS_S - FoTS_S \cdot \eta \cdot (1 - f_X)}{1 - FoTS_S \cdot \eta \cdot (1 - f_X)}$	
$TS_G = \frac{TS_S - TS_S \cdot FoTS_S \cdot \eta \cdot (1 - f_X)}{1 - TS_S \cdot FoTS_S \cdot \eta \cdot (1 - f_X + f_W)}$	
$FoTS_G = \frac{FoTS_S \cdot (1 - \eta)}{1 - FoTS_S \cdot \eta \cdot (1 - f_X)}$	

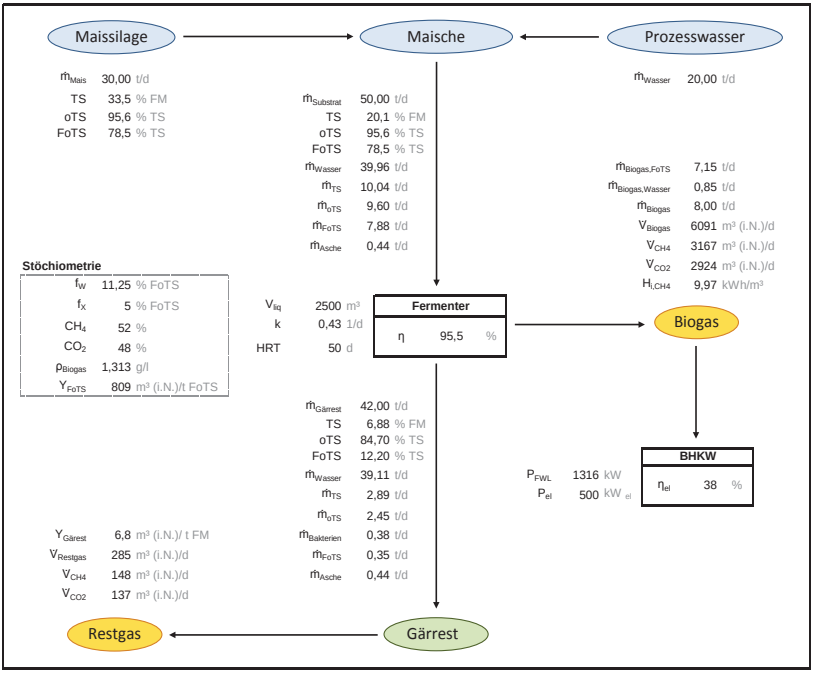


Abbildung 86: Kalkulationsschema einer einfachen Massenbilanzierung für die Monofermentation von Maissilage (Weinrich, 2014)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispielchromatogramm einer Mischstandardlösung (C_2–C_6) und eines Einzelstandards von Benzaldehyd 40
Abbildung 2: Beispielchromatogramm zur Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren mit Hilfe von einer IC 42
Abbildung 3: Beispielchromatogramm zur Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren mit Hilfe von einer HPLC 43
Abbildung 4: GC/MS-System 45
Abbildung 5: Beispielchromatogramm, Analyse von Aldehyden, Alkoholen, Ketonen und volatilen Fettsäuren 45
Abbildung 6: Beispielchromatogramm aller verwendeten Mischstandardlösungen am RID 50
Abbildung 7: Beispielchromatogramm von 5-HMF und Furfural bei 280 nm 50
Abbildung 8: Zuordnung der Substanzen; (a) RID: 1) Sucrose; 2) D-(+)-Glucose; 3) D-(+)-Xylose; 4) L-(–)- Galactose; 5) Acetaldehyd; 6) Arabinose; 7) Mannose; 8) D-(+)-Fructose; 9) Glycerol; 10) Hydroxyaceton; 11) Xylitol; 12) D-(–)-Sorbitol; (b) DAD (280 nm): 1) 5-Hydroxymethylfurfural; 2) Furfural 54
Abbildung 9: Beispielchromatogramm, Analyse von Zuckerstandards 57
Abbildung 10: Beispielchromatogramm, Flüssigprobe aus dem Hydrolysebecken einer Biogasanlage 57
Abbildung 11: Schematische Darstellung der VOC-Probenahme mit einem 3-Bett-TD-Röhrchen 74
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Thermodesorption mit anschließender Analyse 74
Abbildung 13: Chromatgramm einer Biogasprobe (Abfallvergärungsanlage) 77
Abbildung 14: Quantifizierung von Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) 77
Abbildung 15: Amperometrischer Wasserstoffsensor 79
Abbildung 16: Messsystem zur Bestimmung gelöster Gase in Biogasmedien: (A) Steuereinheit; (B) Massendurchflussregler; (C) Manometer; (D) Extraktionseinheit in Biogasmedium; (E) Filter; (F) Gaschromatograph; (G) coulometrischer Detektor und (H) Gegendruckregler 79
Abbildung 17: Online-Messung des gelösten Wasserstoffs und des gelösten Sauerstoffs in einer Biogasanlage, Fütterungszeitpunkte gekennzeichnet durch Pfeile 80
Abbildung 18: Online-Messung des gelösten Wasserstoffs und des Wasserstoffs im Biogas in einer Biogas-Laboranlage, deren Mikrobiologie durch Erhöhung der Raumbelastung zunehmend gestresst wird; Fütterungszeitpunkte durch Pfeile gekennzeichnet, Fütterungsmengen als Raumbelastung angegeben 80
Abbildung 19: Gasprobenahme an offenen Biofiltern 84
Abbildung 20: Emissionsmessungen mit der Tunnel-Messmethode (Windtunnel) an offenen Kompostierungsanlagen 84
Abbildung 21: Links: Laserspektrometer, Rechts: Reflektormodule, Oben: Wetterstation 90
Abbildung 22: Schematische Darstellung pfadintegrierter und pfadgemittelter Konzentrationsangaben 92
Abbildung 23: Prinzip der granulometrischen Bewertung 97
Abbildung 24: Durchmesser des projektionsflächengleichen Kreises (x_{EQPC}) 99
Abbildung 25: Summenverteilung $Q_3(x)$ Maissilage unbehandelt 101
Abbildung 26: Schema des Schaumgenerators zur Bestimmung des Schaumpotenzials eines flüssigen Gemischs 102
Abbildung 27: Schaumgenerator mit Modellschaum 103
Abbildung 28: Leipziger Schaumtester 104
Abbildung 29: Versuchsaufbau mit Beschriftung der Einzelteile 105
Abbildung 30: Zylindermesssystem 107
Abbildung 31: Doppelspaltmesssystem 109

Abbildung 32: Vergleich unterschiedlicher Messmethoden am Beipsiel von Klärschlamm 110
Abbildung 33: Vergleich unterschiedlicher Messmethoden am Beispiel eines Substratgemischs aus Klärschlamm, Fetten und biogenen Reststoffen 110
Abbildung 34: Beispiel für die funktionelle Abhängigkeit der Leistungskennzahl von der Reynoldszahl für ein 4-Blattrührer 111
Abbildung 35: Umwicklung der Rührerwelle mit langfaserigen Substratbestandteilen 112
Abbildung 36: Vergleich unterschiedlicher Messmethoden am Beispiel eines Substratgemischs aus Maissilage und Roggenschrot 112
Abbildung 37: Anhaften von Feststoffen an der Kugeloberfläche 113
Abbildung 38: Fließbild für das laminare Strömungsrohr 113
Abbildung 39: Messverfahren zur Bestimmung der Viskosität in Abhängigkeit der Faserlänge 116
Abbildung 40: ViscoTester 550 mit Zylindermesseinrichtung und mit Flügelrührer FL10 zur Messung von Gärsubstrat 116
Abbildung 41: Viskositätsverlauf Gärsubstrat Fermenter 117
Abbildung 42: Fehlmessungen durch Trombenbildung und Umwicklung einer Rührerwelle 119
Abbildung 43: Vorgehensweise zur Ermittlung der Viskosität nach Metzner & Otto 119
Abbildung 44: Versuchsstand zur Bestimmung der Scheinviskosität in hoch konzentrierten, faserigen Suspensionen 120
Abbildung 45: Leistungscharakteristik des zur Viskositätsmessung eingesetzten Rührsystems 121
Abbildung 46: Scheinbare Viskosität in Abhängigkeit der Drehzahl für Hydrolysat einer Biogasanlage 122
Abbildung 47: Fehlerhafte Bewertung der Viskosität für niedrig viskose Stoffsysteme bei Einsatz des ViscoPakt®-Laborrührwerkes 122
Abbildung 48: Umwicklung Blattrührer und Ausbildung Trombe 124
Abbildung 49: Messkopf des Kanalrads zur Messung der Geschwindigkeit in großtechnischen Biogasanlagen; gebaut von der Fraunhofer Umsicht 126
Abbildung 50: Beispiel einer Schleuse zur Spülung und Dichtung der Sonde 126
Abbildung 51: Vergleich der Fließeigenschaften von Gärsubstraten und Ersatzmedien 127
Abbildung 52: Systemkomponenten der Particle Image Velocimetry 128
Abbildung 53: CTA-Messbrücke 130
Abbildung 54: Schleppkanal zur Kalibrierung und Bestimmung der Konstanten einer Filmsonde 130
Abbildung 55: Verschiedene Fühlervarianten 131
Abbildung 56: Optischer Vergleich bei der Vermischung zweier Flüssigkeiten mit der messtechnischen Erfassung mittels Prozess-Tomographie 132
Abbildung 57: Prozess-Tomographie (ITS System P2+) am Fraunhofer IKTS 133
Abbildung 58: Komponenten der Prozess-Tomographie (ERT-System) am Beispiel des Reaktorsystems mit acht Sensorebenen 133
Abbildung 59: Messprinzip des ERT-Systems 134
Abbildung 60: Tomographische Darstellung der elektrischen Leitfähigkeitsverteilung über den Reaktorquerschnitt, zweidimensional – Reaktorsystem mit fünf Sensorebenen (links) und als dreidimensionale Darstellung (rechts) 135
Abbildung 61: Mittlere Mischgüte in Abhängigkeit der Reaktorgeometrie 136
Abbildung 62: Berechnung des Geschwindigkeitsprofils (links) und der mittleren axialen Geschwindigkeit (rechts) mit der Software AIMFlow 136
Abbildung 63: Vegetative Zellen, Endosporen und Sporen von *Bacillus atrophaeus* (1.000 ×) (v. l.) 139
Abbildung 64: Sporenpulver von *Bacillus atrophaeus* als Endprodukt 140
Abbildung 65: Nachweis von *Bacillus atrophaeus* im Oberflächenverfahren auf Standard-I-Nähragar 141
Abbildung 66: Aufbau Siebmaschine 147
Abbildung 67: Überlauf bei vollendeter Nasssiebung 147
Abbildung 68: Ergebnisdarstellung Sandbestimmung 149
Abbildung 69: Vergleich der Siebverfahren 150

Abbildung 70: Typische Abbaukinetiken der Standardsubstrate Maisstärke und Essigsäure und Bewertungskriterien 153
Abbildung 71: Batchreaktoren (1 Liter-Maßstab), Wasserbad, Gaszähler, Gasbeutel – Fraunhofer IKTS 155
Abbildung 72: Batch Gasbildungstest- zufuhrspezifische Gassummen 158
Abbildung 73: Labortechnische Vergärungsanlagen Labor Fraunhofer IKTS 159
Abbildung 74: Kontinuierliche Laborfaulung Fraunhofer IKTS 160
Abbildung 75: Pilotbiogasanlage Fraunhofer IKTS 162
Abbildung 76: Technische Zeichnung eines Fermenters mit 15 L Bruttovolumen 164
Abbildung 77: Labor für kontinuierliche Gärtests am DBFZ 165
Abbildung 78: Tracerkonzentration in einer Rührkesselkaskade infolge einer Sprungfunktion bei einer Verweilzeit von 80 d 166
Abbildung 79: Gasproduktion und Raumbelastung zweier kontinuierlicher Gärtests im Parallelversuch 169
Abbildung 80: Kumulierte Gasproduktion von zwei Fermentern im Parallelbetrieb 170
Abbildung 81: Beispielhafte Gasertragskurven vor und nach einem NaOH-Aufschluss 178
Abbildung 82: Schema zur Bestimmung des Anlagenindex 180
Abbildung 83: Mathematische Darstellung zur Berechnung des Anlagenindex (beide Abbildungen) 185
Abbildung 84: Beispiel für eine Messzelle eines Respirometers 189
Abbildung 85: Massenbilanzierung eines Biogasfermenters 190
Abbildung 86: Kalkulationsschema einer einfachen Massenbillanzierung für die Monofermentation von Maissilage 200

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Spannbreite der unkorrigierten Trockensubstanz sowie der pH-Werte der unter suchten Proben (Weissbach & Strubelt, 2008a, 2008b, 2008c)	31
Tabelle 2:	Die verwendete Kalibrierung	38
Tabelle 3:	Beschreibung des Gaschromatographen (Agilent 7980A)	39
Tabelle 4:	Beschreibung des Head-Space-Probengeber (PerkinElmer Turbo Matrix 110)	39
Tabelle 5:	Trennparameter in der Ionenchromatographie	42
Tabelle 6:	Trennparameter in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	42
Tabelle 7:	Komponentenliste	46
Tabelle 8:	Die verwendete Kalibrierung	49
Tabelle 9:	Einstellungen der HPLC (Shimadzu)	50
Tabelle 10:	Zusammenstellung der Parameter für die HPLC	52
Tabelle 11:	Zusammenstellung der Substanzen mit Retentionszeit, Kalibrierbereich, NG, BG und Detektor	53
Tabelle 12:	Programm der Extraktionseinheit	64
Tabelle 13:	Methode zur Rohfaserbestimmung	66
Tabelle 14:	Methode zur ADF-Bestimmung	68
Tabelle 15:	Methode zur NDF-Bestimmung	72
Tabelle 16:	Typische Messbedingungen GC MS	76
Tabelle 17:	Eingesetzte Messverfahren	86
Tabelle 18:	Gegenüberstellung der GWP-Werte für einen Zeitraum von 100 Jahren gemäß Fourth Assessment Report (AR4), Third Assessment Report (TAR) und Second Assessment Report (SAR) des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)	89
Tabelle 19:	Eignung des Messsystems zur rheologischen Charakterisierung in Abhängigkeit der Partikelstruktur (Brehmer, 2011b)	115
Tabelle 20:	Einteilung mineralischer Bestandteile exklusiv löslicher Salze in Abhängigkeit von der Korngröße	146
Tabelle 21:	Verteilung der Beschickungsmengen kontinuierlicher Gärversuche	161
Tabelle 22:	Arbeitsentwurf eines Kriterienkataloges für den internen und externen Teil der SWOT-Analyse (unvollständig)	182
Tabelle 23:	Biogasbildungspotential der fermentierbaren Nährstofffraktionen (Weissbach, 2009)	196
Tabelle 24:	Substrateigenschaften der verwendetenMaissilage des Berechnungsbeispiels	198
Tabelle 25:	Symbole und Berechnungsformeln für das Berechnungsbeispiels	198

Literaturverzeichnis

Adjarov, D; Popov, S; Ivanov, E: Studies on the mechanism of the changes in serum and liver gamma-glutamyl transpeptidase activity. I. Experimental extrahepatic cholestasis in rabbits. In: *Enzyme* Bd. 21 (1976), Nr. 1, S. 1–7. — PMID: 232.

Anderson, G; Campos, C; Chernicharo, L; Smith, L: Evaluation of the inhibitory effects of lithium when used as a tracer for anaerobic digesters. In: *Water Research* Bd. 25 (1991), Nr. 7, S. 755–760.

Angelidaki, I; Ellegaard, L; Ahring, B K: A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. In: *Biotechnology and Bioengineering* Bd. 63 (1999), Nr. 3, S. 363–372.

Banemann, D: Mündliche Mitteilung. 26. 9. 2012.

Barker, S B; Summerson, W H: The Colorimetric Determination of Lactic Acid in Biological Material. In: *Biol. Chem.* Bd. 135 (1941), S. 535–554.

Baserga, U: Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen – Biogas aus organischen Reststoffen und Energiegras. (FAT-Berichte Nr. 512), 1998.

Batstone, D J; Keller, J; Angelidaki, I; Kalyuzhnyi, S; Pavlostathis, S G; Rozzi, A; Sanders, W; Siegrist, H; Vavilin, V; IWA Task Group on Modelling of Anaerobic Digestion Processes (Hrsg.): *Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1).* London : IWA Publishing, 2002.

Bello, F D; Walter, J; Hertel, C; Hammes, W P: In vitro study of Prebiotic Properties of Levan-type Exopolysaccharides from Lactobacilli and Non-digestible Carbohydrates Using Denaturing Gradient Gel Electrophoresis. In: *Systematic and Applied Microbiology,* Bd. 24 (2001), Nr. 2, S. 232–237.

Berg, K; Weissbach, F: Untersuchungen zur vollständigen Erfassung des Trockensubstanzgehaltes von Silagen. 1. Mitt.: Ermittlung der Stoffverluste bei der Trocknung von Silageproben. In: *Archiv für Tierernährung* Bd. 26 (1976), S. 661–672.

Bierwerth, W: *Tabellenbuch Chemietechnik: Daten, Formeln, Normen, vergleichende Betrachtungen aus den Bereichen: allgemeine und technische Mathematik, Physik, Chemie, Verfahrenstechnik, Werkstoffkunde, Prozessleittechnik / MSR-Technik, Arbeitssicherheit*. 3. Aufl. Haan-Gruiten: Verl. Europa-Lehrmittel Nourney, 2011 — ISBN 9783808570883 3808570881

BioAbfV: Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (Bioabfallverordnung – BioAbfV). *BGBl. I*. 1998.

Borroto, J; Dominguez, J; Griffith, J; Fick, M; Leclerc, J: Technetium-99 m as a tracer for the liquid RTD measurement in opaque anaerobic digester: Application in a sugar wastewater treatment plant. In: *Chemical Engineering and Processing* Bd. 42 (2003), S. 857–865.

Bose, K S; Sarma, R H: Delineation of the intimate details of the backbone conformation of pyridine nucleotide coenzymes in aqueous solution. In: *Biochemical and biophysical research communications* Bd. 66 (1975), Nr. 4, S. 1173–1179. — PMID: 2.

Boyle, W C; Schlegel, H G; Barnea, J.(Hrsg.): *Energy Recovery from Sanitary Landfills – a review.*, *Microbial Energy Conversion*. Oxford : Pergamon Press, 1976.

Brehmer, M: *Rheological properties of substrates for the biogas production from renewable resources, Progress in Biogas II, IBBK Fachgruppe Biogas GmbH*. Bd. Teil 2, 2011a – ISBN 978-3-940706-02-7

Brehmer, M: Rheologische Charakterisierung von Gärsubstraten. In: *14. Köthener-Rührer-Kolloquium*. Köthen, 2011b.

Brehmer, M: Durchmischung im Fermenter – Fluiddynamische Untersuchungen zur Optimierung von Biogasanlagen. In: *biogas – expo & congress 2011*. Offenburg, 2011c.

Buchauer, K: A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment processes. In: *Water S. A.* Bd. 24 (1998), Nr. 1, S. 49.

Burchard, C H; Groche, D; Zerres, H P: *ATV Handbuch einfacher Messungen und Untersuchungen auf Klaïwerken*. 10. Aufl. München : Hirthammer, 2001 — ISBN 3921288258 9783921288252

Buswell, A: Mechanism of Methane Fermentation. In: *Industrial & Engineering Chemistry* Bd. 44 (1952), Nr. 3, S. 550–552.

Chen, Y R: Rheological properties of sieved beef-cattle manure slurry: Rheological model and effects of temperature and solids concentration. In: *Agricultural Wastes* Bd. Volume 1 (1986), Nr. Issue 1.

Crenna, B P; Flesch, T K; Wilson, J D: Influence of source–sensor geometry on multi-source emission rate estimates. In: *Atmospheric Environment* Bd. 42 (2008), Nr. 32, S. 7373–7383.

Cruwys, J. A; Dinsdale, R M; Hawkes, F R; Hawkes, D L: Development of a static headspace gas chromatographic procedure for the routine analysis of volatile fatty acids in wastewaters. In: *Journal of Chromatography A* Bd. 945 (2002), Nr. 1–2, S. 195–209.

Danckwerts, P V: Continuous flow systems–distribution of residence times. In: *Chem. Eng. Sci.* Bd. 2 (1953), S. 1–13.

Debatin, K: Experimentelle Strömungsmechanik, ergänzendes Skript zur Vorlesung. 1997.

Deerberg, G; Grän-Heedfeld, J; Hennig, T; Dudlik, A: *Strömungs- und Wärmetransportoptimierung in Biogasanlagen: Abschlussbericht zum [BMELV-]Vorhaben*. Oberhausen: Fraunhofer UMSICHT, 2009.

Deutsche Norm: *Charakterisierung von Schlämmen – Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes*. Deutsche Fassung. Aufl. Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2001a.

Deutsche Norm: *Charakterisierung von Schlämmen – Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse*. Deutsche Fassung. Aufl. Berlin: DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2001b.

DIN 38409-7: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7)*: Beuth Verlag GmbH, 2005.

DIN 38414-19: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 19: Bestimmung der wasserdampfflüchtigen organischen Säuren*: Beuth Verlag GmbH, 1999.

Dominik, P; Jäger, N; Sänger, A; Flessa, H: Wie wirken NaWaRo-Gärreste auf den organischen Bodenkohlenstoff? In: *Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven*. Bd. 32. Weimar: KTBL/ FNR-Biogas-Kongress, 2009.

Dumas, J-B: *Annales de Chimie Et de Physique*. Bd. 47, 1831.

Durbin, R P: Letter: Acid secretion by gastric mucous membrane. In: *The American journal of physiology* Bd. 229 (1975), Nr. 6, S. 1726. — PMID: 2020.

Dyson, R: Strategic development and SWOT analysis at the University of Warwick. In: *European journal of operational research.* Bd. 152 (2004), Nr. 3, S. 631.

Eckelmann, H: *Einführung in die Strömungsmesstechnik*, *Leitfäden der angewandten Mathematik und Mechanik*. Bd. 74. Stuttgart: Vieweg & Teubner, 1997 – ISBN 3-519-02379-2.

Engler, N; Merretig-Bruns, U; Feher, A; Fritz, T; Nelles, M: Der ORGA-Test: Entwicklung eines Testverfahrens zur praxisnahen Beurteilung der Fermenterbiologie in NawaRo-Biogasanlagen. In: Einsatz von Hilfsmitteln zur Steigerung der Effizienz und Stabilität des Biogasprozesses: 29. September 2011, Gülzow, Bd. 35. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.), 2011.

Europäische Norm: *Luftbeschaffenheit – Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen in der Außenluft, Innenraumluft und der Luft am Arbeitsplatz durch Sorptionsröhrchen / thermische Desorption / Kapillar-Gaschromatographie.* Bd. 1. Deutsche Fassung. Aufl. Brussels: Europäisches Komitee für Normung, 1998.

Flesch, T; Wilson, J; Harper, L; Crenna, B: Estimating gas emissions from a farm with an inverse-dispersion technique. In: *Atmospheric Environment* Bd. 39 (2005), Nr. 27, S. 4863–4874.

Flesch, T K; Wilson, J D; Harper, L A: Deducing Ground-to-Air Emissions from Observed Trace Gas Concentrations: A Field Trial with Wind Disturbance. In: *Journal of Applied Meteorology* Bd. 44 (2005), Nr. 4, S. 475–484.

Flesch, T K; Wilson, J D; Harper, L A; Crenna, B P; Sharpe, R R: Deducing Ground-to-Air Emissions from Observed Trace Gas Concentrations: A Field Trial. In: *Journal of Applied Meteorology* Bd. 43 (2004), Nr. 3, S. 487–502.

Flesch, T K; Desjardins, R L; Worth, D: Fugitive methane emissions from an agricultural biodigester. In: *Biomass and Bioenergy* Bd. 35 (2011), Nr. 9, S. 3927–3935.

Flesch, T K; Wilson, J D; Yee, E: Backward-Time Lagrangian Stochastic Dispersion Models and Their Application to Estimate Gaseous Emissions. In: *Journal of Applied Meteorology* Bd. 34 (1995), Nr. 6, S. 1320–1332.

Foken, T: *Angewandte Meteorologie: mikrometeorologische Methoden; mit 90 Tab.* Berlin [u. a.] : Springer, 2003 — ISBN 3540003223 9783540003229.

Ganidi, N: *Anaerobic Digestion Foaming Causes*. Cranfield, Department of Sustainable Systems, Centre for Water Science, Cranfield University, School of Applied Science, 2008.

Gao, Z; Desjardins, R L; Flesch, T K: Assessment of the uncertainty of using an inverse-dispersion technique to measure methane emissions from animals in a barn and in a small pen. In: *Atmospheric Environment* Bd. 44 (2010), Nr. 26, S. 3128–3134.

Görtz, G; Meissauer, G: Verfahren zur Bestimmung flüchtiger Fettsäuren (VFA) in anaeroben Fermentaten.

Haacker, K; Block, H-J; Weissbach, F: Zur kolorimetrischen Milchsäurebestimmung in Silagen mit p-Hydroxydiphenyl. In: *Archiv für Tierernährung* Bd. 33 (1983), S. 505–512.

Harper, L A; Denmead, O T; Flesch, T K: Micrometeorological techniques for measurement of enteric greenhouse gas emissions. In: *Animal Feed Science and Technology* Bd. 166–167 (2011), S. 227–239.

Harper, L A; Flesch, T K; Weaver, K H; Wilson, J D: The Effect of Biofuel Production on Swine Farm Methane and Ammonia Emissions. In: *Journal of Environment Quality* Bd. 39 (2010), Nr. 6, S. 1984.

Hecht, C: *Untersuchungen zum anaeroben Abbau proteinreicher Reststoffe*, *Beiträge zu Abfallwirtschaft / Altlasten*. Bd. 68. 1. Aufl. Pirna : Eigenverl. des Forums für Abfallwirtschaft und Altlasten e.V., 2010 — ISBN 9783934253605 3934253601.

Heertjes, P; Kuijvenhoven, L; van den Meer, R: Fluid flow pattern in upflow reactors for anaerobic treatment of beet sugar factory wastewater. In: *Biotechnology and Bioengineering* Bd. 24 (1982), Nr. 2, S. 443–459.

Herwig, H: *Strömungsmechanik*. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2006.

Houben, G; Lenie, K; Vanhoof, K: A knowledge-based SWOT-analysis system as an instrument for strategic planning in small and medium sized enterprises. In: *Decision Support Systems* Bd. 26 (1999), S. 125–135.

ITS: *Industrial Tomography Systems PLc.: p2+ Electrical Resistance Tomography System – User's Manual.* Manchester, 2009.

Janke, H: *Umweltbiotechnik: Grundlagen und Verfahren*. Stuttgart: Verlag Eugen Ulmer, 2008.

Jourdier, E; Poughon, L; Larroche, C; Monot, F; Chaabane, F: A new stoichiometric miniaturization strategy for screening of industrial microbial strains: application to cellulase hyper-producing Trichoderma reesei strains. In: *Microbial Cell Factories* Bd. 11 (2012), Nr. 1, S. 70.

Käss, W: *Geohydrologische Markierungstechnik, Lehrbuch der Hydrogeologie*. Bd. 9. 2., überarb. Aufl. Stuttgart: Gebrüder Bornträger Berlin, 2004 – ISBN 9783443010508

Knoch, A: Einfluss des nicht-newtonschen Fliessverhaltens auf die charakteristischen Grössen eines Rührprozesses. In: *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 69 (1997), Nr. 10.

Korakli, M; Schwarz, E; Wolf, G; Hammes, W P: Production of mannitol by Lactobacillus sanfranciscensis. In: *Advances in Food Sciences* Bd. 22 (2000), Nr. 1–2, S. 1–4.

Kranert, M; Graul, S; Hillebrecht, K: *Entwicklung eines Verfahrens zur Sandgehaltsbestimmung in Bioabfällen und Restmüll – Methodik, Einflussfaktoren auf den Sandgehalt und Verbesserung des Betriebes von Vergärungsanlagen*, *Forschungsprojekt an der FH Braunschweig/ Wolfenbüttel* (Forschungsbericht (unveröffentlicht)): gefördert von der Arbeitsgruppe Innovative Projekte (AGIP) beim MWK des Landes Niedersachsen, 2002a.

Kranert, M; Graul, S; Hillebrecht, K: Untersuchung zur Bestimmung von Mineralgehalten in Bioabfällen und Gärrückständen. In: *Müll und Abfall* Bd. 02 (2002b), Nr. 11, S. 612–617.

Kranert, M; Graul, S; Hillebrecht, K: Untersuchung zur Bestimmung von Mineralgehalten in Bioabfällen und Gärrückständen. In: *Tagungsband, RADEX 1-2/93*. Univ. Leoben, 2003, S. 638–649.

Kranert, M; Graul, S; Hillebrecht, K: Investigations for determination of mineral contents in bio-waste and anaerobic digestion plants. In: . Murdoch University, Perth (Australien), 2003, S. 638–649.

Kranert, M: Sand in Bioabfällen und Vergärungsanlagen – Bedeutung, Bestimmung, Bilanzierung. In: *BWK-Fortbildungsveranstaltung; Tagungsunterlagen*. Karlsruhe, 2003.

Kraume, M: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzung*, *VDI-Buch*. 1. Aufl. : Springer-Verlag GmbH, 2004 — ISBN 978-3540401056

Kröger, H; Donner, I; Skiello, G: Influence of a new virostatic compound on the induction of enzymes in rat liver. In: *Arzneimittel-Forschung* Bd. 25 (1975), Nr. 9, S. 1426–1429. — PMID: 24.

Laubach, J: Testing of a Lagrangian model of dispersion in the surface layer with cattle methane emissions. In: *Agricultural and Forest Meteorology* Bd. 150 (2010), Nr. 11, S. 1428–1442.

Laubach, J; Kelliher, F M: Methane emissions from dairy cows: Comparing open-path laser measurements to profile-based techniques. In: *Agricultural and Forest Meteorology* Bd. 135 (2005), Nr. 1-4, S. 340–345.

Lavision.de: *Particle Image Velocimetry*. URL: http://www.lavision.de/ (Stand: 03.02.2014).

Lee, Q F: *Electrical Resistance Tomography (ERT). Advanced Chemical Technology Centre*. URL: http://www.chltech.com/tomography.htm (Stand: 20.01.2009).

Leithold, G; Hülsbergen, K-J: Humusbilanzierung im ökologischen Landbau. In: *Ökologie und Landbau* Bd. 105 (1998), S. 32–35.

Lerm, S; Kleyböcker, A; Miethling-Graff, R; Vieth-Hillebrand, A; Alawi, M; Kasina, M; Liebrich, M; Würdemann, H: Archaeal community composition affects the function of anaerobic co-digesters in response to organic overload. In: *Waste Management* (Submitted).

Levenspiel, O: *Chemical Reaction Engineering*: John Wiley and Sons, Inc., New York. (In Monteith et al. 1981), 1962.

Li, B W; Andrews, K W: Separation of trimethylsilylated oximes of monosaccharides by capillary gas-liquid chromatography. In: *Chromatographia* Bd. 21 (1986), Nr. 10, S. 596–598.

Liebetrau, J; Strach, K; Schneider, M: *Anaerobe Behandlung von Hühnerkot – Prozessbiologische und stoffliche Randbedingungen*, *Biogas aus Abfällen und Reststoffen*. Bd. 81. Dresden: Eigenverlag des Forums für Abfallwirtschaft und Altlasten e.V., 2011 – ISBN: 978-3-934253-73-5.

Lomas, C G: *Fundamentals of hot wire anemometry*. Cambridge and New York : Cambridge University Press, 1986.

Lombriser, R; Abplanalp, P A: *Strategisches Management: Visionen entwickeln, Strategien umsetzen, Erfolgspotentiale aufbauen*. 2., durchges. und erg. Aufl. Zürich: Versus, 1998 – ISBN 9783908143598

Makar, A B; McMartin, K E; Palese, M; Tephly, T R: Formate assay in body fluids: application in methanol poisoning. In: *Biochemical medicine* Bd. 13 (1975), Nr. 2, S. 117–126. — PMID: 1.

Malkin, A Y; Isayev, A I: *Rheology: Concepts, Methods, And Applications*. Canada : Chem Tec Publishing,-Canada, 2005 — ISBN 978-1895198331

McCarty, P L: Energetics of organic matter degradation. In: Mitchell, R. (Hrsg.) *Water Pollution Microbiology* (1972), S. 91 ff.

McGinn, S M; Flesch, T K; Harper, L A; Beauchemin, K A: An Approach for Measuring Methane Emissions from Whole Farms. In: *Journal of Environment Quality* Bd. 35 (2006), Nr. 1, S. 14.

Metzner, A B; Otto, R E: Agitation of non-Newtonian fluids. In: *AIChE Journal* Bd. Vol. 3 (1957), Nr. Issue 1.

Mezger, T: *Das Rheologie Handbuch*. 2nd edn. Aufl.: Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006 – ISBN 3-87870-175-6.

Moeller, L; Görsch, K; Müller, R A; Zehnsdorf, A: Bildung von Schaum in Biogasanlagen und seine Bekämpfung – Erfahrungen aus der Praxis. In: *Landtechnik* Bd. 67 (2012), Nr. 2, S. 110–113.

Moeller, L; Zehnsdorf, A; Beyer, D: Testset und dessen Verwendung zur Bestimmung der Schaumneigung von Substrat für Biogasanlagen. Gebrauchsmuster DE 20 2013 000 693 U1. 01.02.2013.

Monteith, H; Stephenson, J: Mixing efficiencies in full-scale anaerobic digesters by tracer methods. In: *Journal Water Pollution Control Federation* Bd. 53 (1981), Nr. 1, S. 78–84.

Moshage, U: *Rheologie kommunaler Klärschlämme. Messmethoden und Praxisrelevanz*. Braunschweig, Technischen Universität Braunschweig, 2004.

Mukengele, M; Oechsner, H: Einfluss der Silierung auf den spezifischen Methanertrag bei Mais. In: *Landtechnik* Bd. 61 (2007), Nr. 01/2007, S. 20–21.

Naumann, C; Bassler, R: *VDLUFA – Methodenhandbuch Band III, Die chemische Untersuchung von Futtermitteln*. Bd. III. 3. Aufl. Darmstadt : VDLUFA-Verlag, 1988.

Nitsche, W; Brunn, A: *Strömungsmesstechnik*, *VDI-Buch*. 2. Aufl.: Springer Verlag, 2006.

Novellierung BioAbfV: Lesefassung Novellierung BioAbfV, Anhang 2, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2007.

Panagiotou, G: Bringing SWOT into Focus. In: *Business Strategy Review* Bd. 14 (2003), Nr. 2, S. 8–10.

Pauss, A; Andre, G; Perrier, M; Guiot, S R: Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process. In: *Applied and Environmental Microbiology* Bd. 56 (1990), Nr. 6, S. 1636–1644. – PMID: 16348206

Pavlostathis, S G; Giraldo-Gomez, E: Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. In: *Critical Reviews in Environmental Control* Bd. 21 (1991), Nr. 5-6, S. 411–490.

Pawlowski, J: Prozessbeziehungen bei nichtnewtonschen Stoffen– Kritik des Metzner-Otto-Konzeptes. In: *Chemie Ingenieur Technik* Bd. 76 (2004), Nr. 7, S. 910–914.

Rittmann, B E; Krajmalnik-Brown, R; Halden, R U: Pre-genomic, genomic and post-genomic study of microbial communities involved in bioenergy. In: *Nature Reviews Microbiology* Bd. 6 (2008), Nr. 8, S. 604–612.

Ross, R D; Ellis, L-A M: *Water Environ*. Bd. 64, 1992.

Roth, R H; Walters, J R; Murrin, L C; Morgenroth, V H, 3rd: Dopamine neurons: role of impulse flow and presynaptic receptors in the regulation of tyrosine hydroxylase. In: *Psychopharmacology bulletin* Bd. 11 (1975), Nr. 4, S. 8. — PMID: 723.

Scheffer, F; Schachtschabel, P: *Lehrbuch der Bodenkunde*. 15. Aufl. Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 2002 – ISBN 3-8274-1324-9.

Schelter, M; Zosel, J; Berthold, F; Oelssner, W; Guth, U: Measurement of Dissolved Gases in Anaerobic Biogenic Media. In: , 2011, S. 654–658.

Schmid, H P: Footprint modeling for vegetation atmosphere exchange studies: a review and perspective. In: *Agricultural and Forest Meteorology* Bd. 113 (2002), Nr. 1-4, S. 159–183.

Schneider, M: *Limitierungen bei der Vergärung von Hühnertrockenkot als Monosubstrat*, HTWK Leipzig, Bachelorarbeit, 2010.

Schürmann, G: *Inverse Ausbreitungsmodellierung zur Emissionsratenbestimmung heterogener Flächenquellen.* Augsburg, Universität Augsburg, 2007.

Simon, H; von der Gathen, A: *Das große Handbuch der Strategieinstrumente. Alle Werkzeuge für eine erfolgreiche Unternehmensführung.* 2. überarb. und erw. Aufl. Frankfurt M., New York : Campus Verlag, 2010 — ISBN 9783593409368.

Strubelt, C: Mündliche Mitteilung. 14.10.2013.

TA Luft: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes–Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft), 2002.

Tenney, M; Budzin, G: How good is your mixing? In: *Water and Wastes Engineering* Bd. 9 (1972), Nr. 5, S. 57.

TSI: *TSI Thermal Anemometry Probes*, 2008.

Türk, M: Zum Fließverhalten von Güllemischungen. In: *Agrartechnik* Bd. 37 (1987), Nr. 2.

Umweltbundesamt: *Bodenschutz beim Anbau nachwachsender Rohstoffe* (Empfehlungen der „Kommission Bodenschutz beim Umweltbundesamt“). Dessau-Roßlau, 2008.

VDI 3945: *Blatt 3: Umweltmeteorologie – Atmosphärische Ausbreitungsmodelle – Partikelmodell*, 2000.

VDI 4200: *Durchführung von Emissionsmessungen an geführten Quellen*, 2000.

VDI 4285: *Blatt 1: Messtechnische Bestimmung der Emissionen diffuser Quellen – Grundlagen*, 2005.

VDI-Richtlinie 4630: *Vergärung organischer Stoffe. VDI-Gesellschaft Energietechnik*. Düsseldorf: Beuth Verlag GmbH, 2006.

VDLUFA: Methode zur Beurteilung und Bemessung der Humusversorgung von Ackerland, Humusbilanzierung. Bonn : VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN, 2004.

Vesala, T; Kljun, N; Rannik, ü; Rinne, J; Sogachev, A; Markkanen, T; Sabelfeld, K; Foken, T; Leclerc, M Y: *Flux and concentration footprint modelling: State of the art. In: Environmental Pollution Bd.* 152 (2008), Nr. 3, S. 653–666.

Wang, Y; Zhang, Y; Wang, J; Meng, L: Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. *In: Biomass and Bioenergy Bd.* 33 (2009), Nr. 5, S. 848–853.

Weiland, P: *Grundlagen der Methangärung – Biologie und Substrate., In: Biogas als regenerative Energie – Stand und Perspektiven* (VDI-Berichte Nr. 1620). Düsseldorf : VDI, 2001..

Weiss, A; Jérôme, V; Freitag, R: Comparison of strategies for the isolation of PCR-compatible, genomic DNA from a municipal biogas plants. In: *Journal of Chromatography B* Bd. 853 (2007), Nr. 1-2, S. 190–197.

Weissbach, F: Zur Bewertung des Gasbildungspotenzials von nachwachsenden Rohstoffen. In: *Landtechnik,* Bd. 63 (2008), Nr. 06/2008, S. 356–358

Weissbach, F: Die Bewertung von nachwachsenden Rohstoffen für die Biogasgewinnung. In: *Pflanzenbauwissenschaften, Teil I: Das Gasbildungspotenzial der fermentierbaren Nährstoffe.* Bd. 13 (2009), Nr. 02/2009, S. 356–358.

Weissbach, F: The future of forage conservation. In: *Proceedings II International Symposium on Forage Quality and Conservation*. Sao Pedro, Brazil, 2011, S. 319–363.

Weissbach, F; Kuhla, S: Stoffverluste bei der Bestimmung des Trockenmassegehaltes von Silagen und Grünfutter: Entstehende Fehler und Möglichkeiten der Korrektur. In: *Übersichten Tierernährung* Bd. 23 (1995), S. 189–214.

Weissbach, F; Strubelt, C: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Grassilagen als Substrat für Biogasanlagen. In: *Landtechnik* Bd. 63 (2008), Nr. 04/2008, S. 210–211a.

Weissbach, F; Strubelt, C: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilagen als Substrat für Biogasanlagen. In: *Landtechnik* Bd. 63 (2008), Nr. 02/2008, S. 82–83.

Weissbach, F; Strubelt, C: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Zuckerrübensilagen als Substrat für Biogasanlagen. In: *Landtechnik* Bd. 63 (2008), Nr. 06/2008, S. 354–355a.

White, K: The use of radioactive tracers to study mixing and residence-time distributions in systems exhibiting three-dimensional dispersion. In: First European Conference on Mixing and Centrifugal Separation. Churchill College, Cambridge, England, 1974.

Wilkinson, W L: *Non-newtonian fluids: Fluid mechanics, mixing and heat transfer*. London [u. a.] : Pergamon Press Ltd., 1960.

Wilson, J D; Sawford, B L: Review of Lagrangian stochastic models for trajectories in the turbulent atmosphere. In: *Boundary-Layer Meteorology,* Bd. 78 (1996), Nr. 1-2, S. 191–210.

Wrage, N; Velthof, G L; van Beusichem, M L; Oenema, O: Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. In: *Soil Biology and Biochemistry* Bd. 33 (2001), Nr. 12-13, S. 1723–1732.

Zosel, J; Oelssner, W; Guth, U: Entwicklung eines Wasserstoff-Sensors für die Flüssigphase von Biogasanlagen. In: *Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung*. Bd. 27. Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2008, S. 58–71.

www.energetische-biomassenutzung.de

ISSN: 2192-1806

Gefördert vom

Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz
und Reaktorsicherheit

Ein Förderprogramm der

Klima schutz zahlt sich aus!
DIE BMU KLIMASCHUTZ-INITIATIVE

Koordiniert vom

PtJ
Projektträger Jülich
Forschungszentrum Jülich

Wissenschaftlich begleitet vom

DBFZ