



ulm university universität  
**uulm**

# **Anaerobe Vergärung von Reststoffen der lebensmittelproduzierenden Industrie**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat. an der  
Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm  
Institut für Systematische Botanik und Ökologie

Vorgelegt von:

Dipl.-Biol. Daniel Schropp  
aus Memmingen

Ulm 2016



Amtierender Dekan: Prof. Dr. Peter Dürre

1. Gutachter: Prof. Dr. Marian Kazda

2. Gutachter: PD Dr. Christian Riedel

Tag der Promotion: 07.02.2017



## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	III
Zusammenfassung.....	V
Summary.....	VII
1. Einleitung .....	1
1.1 Weltweite Abfallproblematik und Bewusstseinsbildung.....	1
1.2 Anaerobe Verwertung von organischen Reststoffen.....	3
1.3 Hemmstoffe in der anaeroben Vergärung.....	6
1.4 Die Rolle von CO <sub>2</sub> in der anaeroben Vergärung .....	8
2. Problemstellung und Hypothesen.....	11
3. Material und Methoden.....	13
3.1 Aufbau der Laboranlage.....	13
3.2 Substrate.....	16
3.3 Bestimmung der Prozessparameter.....	19
3.3.1 Trockensubstanz und organische Trockensubstanz.....	19
3.3.2 Abbaurate.....	19
3.3.3 pH- und FOS/TAC-Werte .....	19
3.3.4 Ammoniumbestimmung.....	20
3.3.5 Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen .....	21
3.3.5.1 Versuche mit Flotatfetten .....	21
3.3.5.2 Versuche mit Reststoffmischungen.....	22
3.3.6 Kohlenstoff-/Stickstoffbestimmung .....	23
3.3.7 Phosphor-/Kaliumbestimmung.....	23
3.3.8 Bestimmung der CO <sub>2</sub> -Partialdrücke.....	24
3.3.9 Auswertung.....	25
3.4 Versuche mit Flotatfetten .....	26
3.5 Versuche mit Reststoffmischungen.....	27
3.6 Versuche mit Speiseresten .....	29
4. Ergebnisse .....	30
4.1 Biogasproduktion mit Flotatfetten.....	30
4.1.1 Biogas- und Methanerträge .....	30
4.1.2 pH- und FOS/TAC-Werte .....	32
4.1.3 Flüchtige organische Säuren.....	34

4.1.4 Beurteilung des Gärrestes .....	38
4.2 Biogasproduktion aus Reststoffmischungen .....	39
4.2.1 Biogas- und Methanerträge .....	39
4.2.2 pH- und FOS/TAC-Werte .....	45
4.2.3 Organische Säuren.....	50
4.2.4 Ammonium- und Ammoniakkonzentrationen .....	55
4.2.5 Nährstoffpotential der Substrate .....	59
4.2.6 Nährstoffpotential des Gärrestes .....	65
4.2.7 Beurteilung und Korrelation der Prozessparameter.....	67
4.3 Biogasproduktion mit Speiseresten.....	72
4.4 CO <sub>2</sub> -Partialdrücke .....	76
4.4.1 pCO <sub>2</sub> im Fermenterinhalt.....	76
4.4.2 Zusammenhang von pCO <sub>2</sub> und Methanbildungsrate.....	79
5. Diskussion.....	83
5.1 Versuche mit Flotatfetten .....	83
5.1.1 Prozessparameter .....	83
5.1.2 Gesamtbeurteilung des Versuchs.....	89
5.2 Versuche mit verschiedenen Reststoffmischungen.....	92
5.2.1 TS- und oTS-Werte .....	92
5.2.2 Biogas- und Methanerträge .....	93
5.2.3 pH- und FOS/TAC-Werte .....	95
5.2.4 Organische Säuren.....	96
5.2.5 Ammonium- und Ammoniakkonzentrationen .....	97
5.2.6 Nährstoff- und Düngepotential.....	101
5.3 Prozessverlauf mit Speiseresten.....	105
5.4 Bedeutung der CO <sub>2</sub> -Partialdrücke.....	106
5.4.1 pCO <sub>2</sub> im Fermenterinhalt.....	106
5.4.2 Zusammenhang von pCO <sub>2</sub> und Methanbildung.....	107
6. Schlussfolgerung.....	110
7. Literatur.....	113
8. Abbildungsverzeichnis.....	130
9. Tabellenverzeichnis .....	134
10. Erklärung.....	137
11. Danksagung.....	138
12. Lebenslauf .....	141



LTZ	Landwirtschaftliches Technologiezentrum	<b>P</b>	
		P	Phosphor
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphorpentoxid
<b>M</b>		pCO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -Partialdruck
m	Masse	pKs	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
M	Molar	PTFE	Polytetrafluorethylen
m <sup>3</sup>	Kubikmeter		
max.	maximal	<b>T</b>	
mg	Milligramm	t	Zeit
min.	Minuten	T	Temperatur
ml	milliliter	TAC	Gesamter anorganischer Kohlenstoff
mM	Stoffmengen- konzentration	TM	Trockenmasse
mol	Molekulargewicht	TS	Trockensubstanz
mmol	Millimol		
<b>N</b>		<b>U</b>	
N	Stickstoff	U	Umdrehungen
NaWaRo	Nachwachsende Rohstoffe		
NI	Normliter		
nm	Nanometer		
Na	Natrium		
NH <sub>3</sub>	Ammoniak		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonium		
<b>O</b>			
oTM	organische Trockenmasse		
oTS	organische Trockensubstanz		

## Zusammenfassung

In unserer konsumorientierten Überflussgesellschaft fallen organische Reststoffe in beträchtlichen Mengen sowohl in privaten Haushalten als auch in der lebensmittel-erzeugenden Industrie an. Diese Reststoffe müssen wie andere Reststoffe auch entweder vermieden oder ökologisch möglichst sinnvoll verwertet werden. Die Zielsetzung einer ökologisch sinnvollen Verwertung der organischen Reststoffe sollte die Schließung der Nährstoffkreisläufe beinhalten, aber auch gleichzeitig nur geringe Emissionen an Treibhausgasen verursachen. Die Erzeugung von Biogas aus Reststoffen zur Erzeugung von Elektrizität und Wärme und eine anschließende Verwertung des Gärrestes als Dünger stellen dabei die ökologischste Möglichkeit dar. Bislang wird der Großteil an organischen Reststoffen kompostiert bzw. thermisch verwertet, da der Einsatz in der anaeroben Vergärung als problematisch angesehen wird. Dies liegt vor allem an der Tatsache, dass es sich bei organischen Reststoffen meist um proteinreiches Substrat handelt, welches dadurch große Mengen an Stickstoff enthält. Durch den Abbau der proteinreichen Substrate kann es zu einer Akkumulation von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) kommen.  $\text{NH}_3$  wirkt als Zellgift und kann dadurch die Mikroorganismen im Fermenter schädigen. Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) stellt zusammen mit Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) einen für die Methanogenese entscheidenden Ausgangsstoffe dar. Die Dynamik der  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke ( $p\text{CO}_2$ ) im Fermenterinhalt ist daher entscheidend für den Biogasprozess.

Um die Potentiale bei der Vergärung von organischen Reststoffen zu untersuchen, wurden insgesamt vier Gärversuche mit 11 Fermentern im Labormaßstab durchgeführt. Bei den Reststoffen handelte es sich um organisches Material, welches während des Betriebsprozesses in einer Großschlachtereier anfällt. Für die Betrachtung des  $p\text{CO}_2$  im Fermenterinhalt wurden fünf Versuche mit Speiseresten als Substrat ausgewertet.

Die eingesetzten Substrate wiesen in ihrer strukturellen Zusammensetzung teils deutliche Schwankungen auf. Die Versuche zeigten niedrige Methanerträge und einen geringen Abbau der organischen Substanz, die durch eine Schädigung der mikrobiellen Gemeinschaft durch  $\text{NH}_3$  hervorgerufen wurde. Die Messung der Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) Konzentrationen erfolgte bisher nur selten über den gesamten Prozessverlauf. Unsere Messungen zeigten hohe  $\text{NH}_4^+$  Konzentrationen und deutliche Schwankungen, die vor allem in der Dynamik des Gesamtprozesses

begründet sind. Die gemessenen Nährstoffgehalte weisen den Gärrest als einen sehr guten Dünger aus. Vor allem die Konzentrationen an Stickstoff (N), Phosphor (P) und Kalium (K) im Gärrest sind deutlich höher als in Schweine- oder Rindergülle. Zudem besitzt der Gärrest durch den großen Anteil an organischer Substanz eine humusbildende Wirkung. Die Messungen des  $p\text{CO}_2$  zeigten einen Überschuss an  $\text{CO}_2$  bei nicht optimalem Prozessverlauf auf. Dies lässt darauf schließen, dass ausreichend  $\text{CO}_2$  für die Methanbildung vorhanden wäre, allerdings nicht optimal genutzt wird.

Es zeigte sich, dass eine Monovergärung von Abfällen aus der lebensmittelproduzierenden Industrie grundsätzlich möglich ist. Allerdings muss bei der Vergärung hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen entgegengewirkt werden. Die Analyse der Nährstoffgehalte der Gärreste ergab ein beträchtliches Potential für die Pflanzendüngung. Eine Nutzung der Gärreste als Pflanzendünger führt zu einem geschlossenen Nährstoffkreislauf, was letztlich klare ökologische Vorteile mit sich bringt. Die Ergebnisse aus der Analyse des  $p\text{CO}_2$  zeigen neue Möglichkeiten auf, um die Biogasqualität, beispielsweise durch Zugabe von  $\text{H}_2$ , zu steigern. Eine Steigerung der Methanerträge ist dabei sowohl aus ökologischen als auch aus ökonomischen Gesichtspunkten wichtig, da dadurch eine höhere Energieausbeute erreicht werden könnte.

## Summary

In our consumption based affluent society, organic waste is mass produced in private households as well as in the food producing industries. These residual materials, as with other organic waste material either should be avoided or exploited in an ecologically worthwhile way. The aim of an ecological sound exploitation of organic waste should be the closing of nutrient cycles but also, at the same time, the reduction of greenhouse gas emissions. The creation of biogas out of organic waste to produce electricity and heat combined with the use of the digestate as a fertilizer represents an ecological useful way to exploit organic waste material. To date, most of these organic residues is incinerated because the usage in anaerobic digestion is seen as problematic. This is due to the fact that organic waste materials are often rich in proteins and therefore rich in nitrogen. Through the degradation of protein-rich substrates there can occur an accumulation of ammonia ( $\text{NH}_3$ ).  $\text{NH}_3$  acts as a cellular toxin and can therefore destroy the microbial community in the digester. Carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) together with hydrogen ( $\text{H}_2$ ) represents the main components for methanogenesis. The dynamics of the  $\text{CO}_2$  partial pressure ( $p\text{CO}_2$ ) in the liquid phase of the reactor is therefore an important component in the biogas process.

To investigate the potentials of the anaerobic digestion of organic wastes, four lab scale experiments with 11 reactors were carried out. The organic waste materials were obtained from a slaughterhouse. To observe the dynamics of the  $p\text{CO}_2$ , we analyzed five reactors feed with food leftovers as the main substrate.

The used substrates differed clearly in their structural composition. The experiments showed low methane yields and a low degradation of the organic matter. This was due to the damage of the microbial community caused by  $\text{NH}_3$ . There are nearly no publications measuring the ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) concentration over the whole digestion period. Our measurements showed high amounts of  $\text{NH}_4^+$  and in addition, a fluctuation of the  $\text{NH}_4^+$  concentration during the digestion process caused by the dynamics of the anaerobic digestion. The measurement of the nutrient content identified the digestate as a good fertilizer. In particular, the content of nitrogen, phosphorus and potassium were considerably higher than in liquid manure from pigs or cattle. Additionally the digestate comprised high amounts of organic carbon, which can be used for humus production. The evaluation of the  $p\text{CO}_2$  in the reactor slurry showed an oversaturation in  $\text{CO}_2$  at a suboptimal process. This leads to the

conclusion that there was surplus  $\text{CO}_2$  available for methanogenesis, which cannot be utilized.

It becomes apparent that it is possible to use organic wastes from food producing industries for anaerobic digestion. However, it is necessary to counter the high  $\text{NH}_3$  concentrations for an optimal process performance. The nutrient analysis of the digestate demonstrated its high potential as a fertilizer. If the digestate is used as a fertilizer, it brings the ecological advantage of a closed nutrient cycle. The results of the  $\text{pCO}_2$  evaluation showed new possibilities to enhance biogas quality, e.g. in addition of  $\text{H}_2$ . An increase in the methane yield to generate a higher energy amount is not only important in the viewpoint of ecology, it is also important in an economical way.

## 1. Einleitung

### 1.1 Weltweite Abfallproblematik und Bewusstseinsbildung

In den Industrieländern nimmt die Produktion von Abfällen und Reststoffen mit zunehmendem Wohlstand linear zu (Adhikari et al., 2010). Aber auch in den sogenannten Schwellenländern wie Indien und China, die einen Großteil der Weltbevölkerung stellen, werden mit steigendem Konsum zunehmend Reststoffe produziert. Weltweit fallen pro Jahr 1,3 Milliarden Tonnen kommunale Reststoffe an (World Bank, 2010). Bis 2025 soll dieser Anteil auf 2,2 Milliarden Tonnen steigen, wobei mit 44 % der größte Teil davon von OECD Staaten produziert wird (World Bank, 2010). 42 % der global anfallenden Reststoffmenge ist organischen Ursprungs (World Bank, 2012). Der weltweit anfallende Müll trägt mit 3 – 5 % zu den durch den Menschen verursachten Emissionen von Treibhausgasen bei (Bogner et al., 2007). Durch Müllvermeidung, Recycling und eine gezielte Verwertung beispielsweise organischer Reststoffe liegen die Einsparpotentiale an Treibhausgasen jedoch deutlich höher (UNEP, 2010). Aus diesem Grund sollte die Vermeidung von Reststoffen oberste Priorität genießen (Abbildung 1).

Um dies zu gewährleisten, ist eine Erziehung hin zu einem verantwortungsvollen Umgang mit Ressourcen von immenser Bedeutung. Vor allem der Umwelterziehung und Umweltbildung kommt hierbei große Bedeutung zu. Das Bewusstwerden der Reststoffproblematik beginnt dabei nicht erst im Erwachsenenalter, sondern sollte bereits in der kindlichen Erziehung stattfinden. Bereits im Kindergarten können Kinder spielerisch zu einem verantwortungsvollen Umgang in Bezug auf die Vermeidung von Reststoffen erzogen werden. Im Bayerischen Bildungs- und Erziehungsplan für Kinder in Tageseinrichtungen bis zur Einschulung wird der verantwortungsvolle Umgang mit Reststoffen daher als ein Ziel in der Umweltbildung definiert (Staatsinstitut für Frühpädagogik, 2012).

Auch nach der Einschulung ist Umweltbildung ein fester Bestandteil des Lehrplans. In Baden-Württemberg wird dies im Bildungsplan von 2016 in der Leitperspektive „Bildung für nachhaltige Entwicklung“ implementiert. In Bayern wird selbiges im LehrplanPlus, der ab dem Schuljahr 2017/18 in Gymnasien und Realschulen gültig ist, aufgeführt. Dabei ist nachhaltige Entwicklung als Oberbegriff für die Umweltbildung zu sehen. Nachhaltige Entwicklung ist nur möglich, wenn Ressourcen geschont und effizient eingesetzt werden. Dies führt letztlich auch auf die

Problematik mit Reststoffen zurück. Auch in der Erwachsenenbildung sollte dieses Thema eine Rolle spielen. Gerber (2014) konnte in ihrer Dissertation zeigen, dass der Umgang mit Reststoffen auch im Erwachsenenalter noch positiv beeinflusst werden kann.

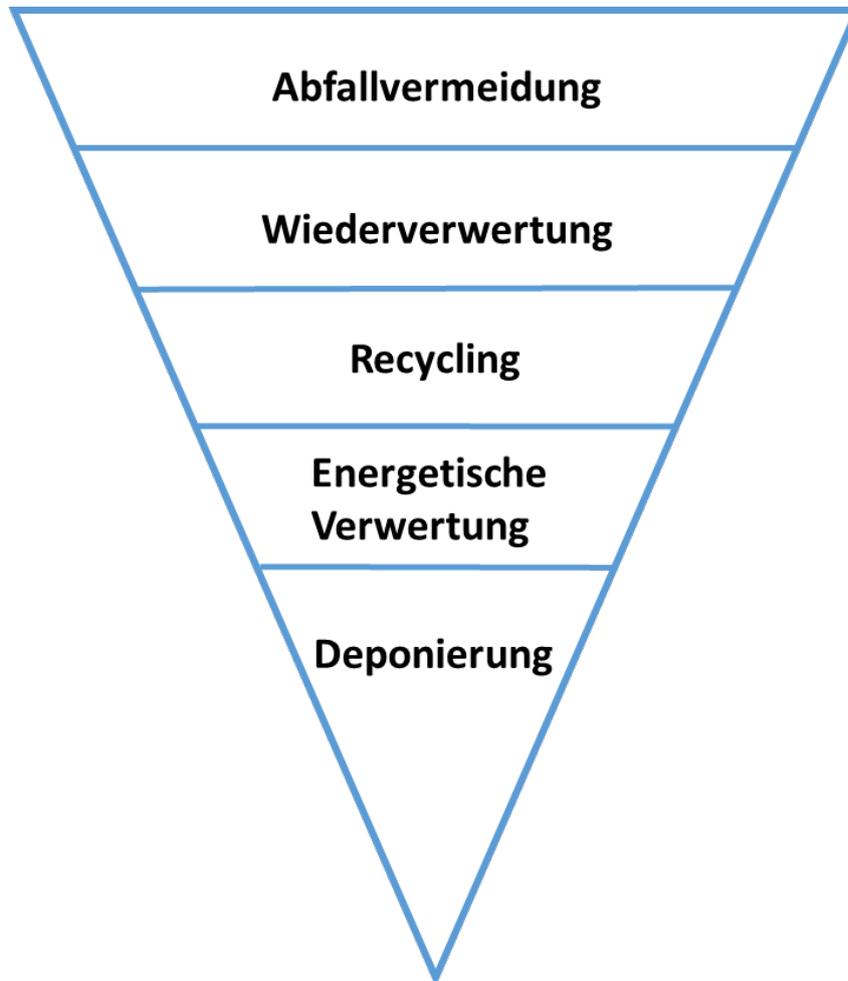


Abbildung 1: Verwertungskaskade von Reststoffen (erstellt nach ISWA, 2010)

Ist eine Wiederverwertung oder das Recycling der Reststoffe nicht mehr möglich, bleibt nur eine energetische Verwertung oder die Deponierung der Reststoffe übrig. Vor allem die Deponierung von organischen Reststoffen setzt große Mengen an Methan ( $\text{CH}_4$ ) frei. Eine Reduzierung dieser Emissionen ist durch eine Reduktion der organischen Fraktion in den deponierten Reststoffen möglich (Bogner et al., 2007). In Europa verliert die Deponierung von organischen Reststoffen in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung (Hogg et al., 2002). Zudem soll der Anteil an organischen Reststoffen in der Müllverbrennung reduziert werden (Hogg et al.,

2002). Eine Deponierung von organischen Reststoffen soll demnach überhaupt nicht mehr stattfinden (COWI, 2004). In einem ersten Schritt soll der Anteil von organischen Reststoffen im Hausmüll bis 2016 um 65 % im Vergleich zum Jahr 1995 sinken (EU, 1999), dennoch bleibt die Frage offen, wie der Verwertungspfad der organischen Reststoffe ausgestaltet werden soll.

## 1.2 Anaerobe Verwertung von organischen Reststoffen

Eine sinnvolle Möglichkeit der Verwertung von organischen Reststoffen stellt die Erzeugung von Biogas dar. Organische Reststoffe bringen im Gegensatz zu nachwachsenden Rohstoffen den Vorteil, dass sie ohne einen zusätzlichen Herstellungsprozess anfallen. Die Verwertung organischer Reststoffe wird im Moment überwiegend durch thermische Verwertung und Kompostierung gewährleistet. Bei der thermischen Verwertung führt der hohe Wasseranteil der meisten Reststoffe zu einem niedrigen Wirkungsgrad. Im Falle der Kompostierung wird das energetische Potential überhaupt nicht genutzt. Zudem entstehen bei einer Kompostierung beträchtliche Emissionen an CO<sub>2</sub>. Durch eine vorgeschaltete anaerobe Vergärung kann auch im Anschluss durch Kompostierung wertvoller Humus gewonnen werden.

Der ökologische Vorteil der anaeroben Vergärung ist deshalb, wie bereits eingangs erwähnt, auch in der vielfältigen Nutzungsmöglichkeit zu suchen. Da organische Reststoffe in weiten Teilen des Wertschöpfungsprozesses anfallen, liegt es nahe, diese verfügbaren Rohstoffe - soweit möglich - auch energetisch zu nutzen, um somit das volle Potential ausschöpfen zu können. Die Verwendung von Reststoffen zur Biogasproduktion stellt eine umweltfreundliche Verwertung der organischen Reststoffe dar (Nasir et al., 2012). Während bei einer Kompostierung 10 g CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> behandelte Reststoffe freigesetzt werden, werden bei einer anaeroben Vergärung lediglich 2 g CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> behandelte Reststoffe frei (IPCC, 2006; Pipatti und Svardal, 2006).

In der Nutzung von Reststoffen besteht auch das größte ungenutzte Potential für die Erzeugung von Biogas. Deshalb empfiehlt ein Report des Umweltbundesamtes eine Kaskadennutzung der organischen Abfallstoffe (Kern et al., 2010), die auch die Energieerzeugung mittels anaerober Vergärung beinhaltet. Diese Kaskadennutzung

hat zudem den Vorteil, dass damit eine positive Energie- und Klimabilanz einhergeht (Kern et al., 2012).

Die Erzeugung von Biogas ist in den letzten Jahren zunehmend in Verruf geraten. Hauptsächlich hierfür ist die Nutzung von Nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRo) für die Biogaserzeugung. Dies wird oft in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion gesehen. Zudem kommt es zu einem Konflikt zwischen der lebensmittelerzeugenden und der energieerzeugenden Landwirtschaft (Granoszewski et al., 2011). Der Einsatz von organischen Reststoffen zur Biogasproduktion hat den entscheidenden Vorteil, dass sie nicht mit der landwirtschaftlichen Nahrungsmittelerzeugung konkurriert (Wiechers, 2013). Mit der Novelle des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) von 2014 hat die Bundesregierung als unmittelbare Folge der Nutzung von NaWaRo den Zubau an Neuanlagen stark eingedämmt (Bundesministerium, 2014).

Ziel dieses Strategiewechsels ist eine Abkehr von Nachwachsenden Rohstoffen zur Biogasproduktion. Zukünftig soll der Fokus vor allem in der Nutzung von organischen Reststoffen zur Biogaserzeugung liegen. Auf der anderen Seite soll durch die Ratifizierung des Weltklimavertrages der Anteil von erneuerbaren Energien von derzeit 32 % in der Stromerzeugung (Bundesumweltministerium, 2016) bis 2050 auf 80 % steigen (Dena, 2013). Global wird bis zum Jahr 2030 eine Steigerung des Energieverbrauchs von 39 % prognostiziert (Bp, 2011). Im Mix der erneuerbaren Energien leistet die Stromerzeugung aus Biogas bereits jetzt einen Anteil zum Wandel hin zu einer regenerativen Energieproduktion.

In Deutschland werden 49% der Anlagen mit NaWaRo betrieben. Davon entfallen auf Maissilage 79 % (DBFZ, 2012). Bioabfälle machen nur etwa 7 % der eingesetzten Substrate aus (DBFZ, 2012). Auf landwirtschaftliche und industrielle Reststoffe entfallen demnach lediglich 1% (DBFZ, 2012). Das negative Image der Biogasproduktion aus NaWaRo hat dazu geführt, dass die Vorteile und positiven Aspekte dieser Technologie nur noch sehr begrenzt wahrgenommen werden. So besteht grundsätzlich die Möglichkeit, aus organischen Abfällen Energie zu erzeugen und dadurch den Einsatz fossiler Energieträger zu verringern.

Das während der Vergärung entstandene Biogas kann entweder direkt in einem Blockheizkraftwerk zur Erzeugung von Strom und Wärme genutzt oder in aufbereiteter Form in das vorhandene Erdgasnetz eingespeist werden. Vor allem die Koppelung von Strom- und Wärmeerzeugung erhöht den Gesamtwirkungsgrad der

Biogasproduktion deutlich (Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2013). Der dezentralen Energieversorgung kommt hierbei eine entscheidende Rolle zu, da die Kapazität der Stromtrassen nahezu vollständig ausgeschöpft ist. Ein Ausbau der Stromtrassen erfolgt auch aufgrund der mangelnden Akzeptanz der Bevölkerung nur sehr langsam. Die Wärmenutzung kann durch dezentrale Anlagen ebenfalls verbessert werden. So gibt es bereits eine Vielzahl von Biogasanlagen, die über Fernwärme öffentliche Gebäude oder Siedlungen mit Wärme versorgen können.

Im Zuge der Energiewende kommt ein weiterer Vorteil der Biogaserzeugung zum Tragen. Biogas ist in der Lage, sowohl bedarfsgerecht Strom zu erzeugen als auch Regelenergie bereit zu stellen, während Windkraft und Photovoltaik nur Regelenergie bereitstellen können (Wallmann et al., 2016). Da im Laufe eines Tages Schwankungen im Stromnetz entstehen, beispielsweise weil gegen Abend mehr Stromverbraucher zugeschaltet werden, müssen diese Spitzen im Strombedarf durch kurzfristig regelbare Versorger ausgeglichen werden.

Das Endprodukt der Vergärung wird als Gärrest bezeichnet und enthält u.a. schwer abbaubare organische Substanzen wie beispielsweise Lignin. Der Gärrest kann, wie bereits erwähnt, in der Kaskadennutzung entweder über eine anschließende Kompostierung zu wertvollem Humus weiterverarbeitet oder auch direkt als Dünger ausgebracht werden. Hierbei sind hygienerechtliche Aspekte zu beachten. Eine weitere Möglichkeit der Nutzung von Gärresten ist die Gewinnung von Phosphor und Stickstoff. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass die lebenswichtigen Pflanzennährstoffe gezielt und nach dem tatsächlichen Nährstoffbedarf ausgebracht werden können.

Vor allem in Zeiten von hohen Nitratkonzentrationen im Boden und im Grundwasser, bedingt durch das Ausbringen der Gülle, kommt diesem Aspekt eine tragende Rolle zu. Hierzu gibt es relativ wenig Aussagen zu den Phosphor- und Stickstofffrachten des Gärrestes. Mehrere großtechnische Lösungen zur Nährstoffrückgewinnung sind bereits erprobt und werden auch in ersten Anlagen erfolgreich eingesetzt (Bilbao and Egner, 2013; Knappe et al., 2006). Das nach der Rückgewinnung verbliebene Material kann anschließend noch zur Humusbildung in einer nachfolgenden Kompostierung eingesetzt werden. Der Zyklus vom Entstehen eines Produkts bis zu seiner vollständigen Verwertung stellt einen geschlossenen Nährstoffkreislauf dar,

der sowohl aus ökologischer Sicht als auch aus wirtschaftlicher Sicht erreicht werden sollte. Der Erzeugung von Biogas kann hierbei eine Schlüsselrolle übernehmen.

### 1.3 Hemmstoffe in der anaeroben Vergärung

Der Einsatz von Reststoffen aus der lebensmittelproduzierenden Industrie hat den Nachteil, dass aufgrund ihrer Struktur und Zusammensetzung der Biogasprozess gehemmt werden kann. Diese hemmenden Substanzen entstehen beim Abbau organischer Substanz, werden aber auch durch die Reststoffe selbst in die Fermenter eingebracht.

Bei den durchgeführten Versuchen wurden Reststoffe aus der fleisch- und lebensmittelerzeugenden Industrie eingesetzt. Dabei handelte es sich um Flotatfette, Pansen- und Darminhalt, Blut und um Material aus der Viehwagenwäsche. Flotatfette und Reststoffe aus der Fleisch- und Lebensmittelerzeugung enthalten große Mengen an Fetten und Proteinen. Daraus resultieren hohe Methangehalte im Biogas und hohe Biogaserträge. Aus diesen Gründen sind Flotatfette gut zur anaeroben Fermentation geeignet (Palatsi et al., 2011). Auf der anderen Seite sind Schlachtabfälle und Flotatfette aufgrund dieser hohen Fett- und Proteinanteile schwer zu fermentieren (Tritt and Schuchardt, 1992).

Die in den Versuchen eingesetzten Substrate sind vor allem im Hinblick auf die Prozessstabilität problematisch (Banks und Wang, 1999). Besonders der Abbau fettreicher Substanzen kann zu einer kurzfristigen Akkumulation langkettiger Fettsäuren führen (Hanaki et al., 1981). Die Akkumulation an Säuren kann wiederum ein Absinken des pH-Wertes verursachen (Powell und Archer, 1989), in deren Folge die methanogenen Mikroorganismen ihren Stoffwechsel einstellen können (Yuzer et al., 2012). Daraus resultiert eine weitere Akkumulation von organischen Säuren.

Einer der meist thematisierten hemmenden Substanzen stellt das Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) dar. Zu hohe Konzentrationen an  $\text{NH}_3$  stören den Stoffwechsel der Mikroorganismen und hemmen dadurch den Biogasprozess (Fotidis et al., 2013; Gallert et al., 1998).  $\text{NH}_3$  entsteht dabei vor allem durch den Abbau stickstoffreicher Proteine. Zunächst entsteht durch den Abbau Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Dieses steht in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur im Gleichgewicht zu  $\text{NH}_3$ . Die Temperatur hat allerdings auch einen entscheidenden Einfluss auf die Konzentration von  $\text{NH}_3$  im Fermenter

(Abbildung 2). Allerdings ist nicht immer eindeutig zu bestimmen, wann eine Hemmung des Prozesses erfolgt. Neueste Untersuchungen zeigen, dass durch die Analyse der stabilen Isotope Aussagen über eine Prozesshemmung durch  $\text{NH}_4^+$  getroffen werden kann (Lv et al., 2014).

Für die Biogasgewinnung aus Reststoffen kommen sowohl eine Vergärung im mesophilen Temperaturbereich ( $37^\circ\text{C}$ ) als auch eine Vergärung im thermophilen Temperaturbereich ( $55^\circ\text{C}$ ) in Frage. Allerdings ist der Prozessverlauf im mesophilen Temperaturbereich deutlich stabiler (Scherer et al., 2003). So liegt bei einer Temperatur von  $55^\circ\text{C}$  prozentual mehr  $\text{NH}_3$  vor als bei einer Vergärungstemperatur von  $38^\circ\text{C}$ . Zudem berichteten Lepisto et al. (1996), dass bei Temperaturen über  $55^\circ\text{C}$  der Abbau von Propionsäure kritisch beziehungsweise unmöglich ist. Aus diesen Gründen ist für stickstoffreiche Substrate eine Vergärtemperatur von  $37^\circ\text{C}$  empfehlenswert (Hejnfelt und Angelidaki, 2009).

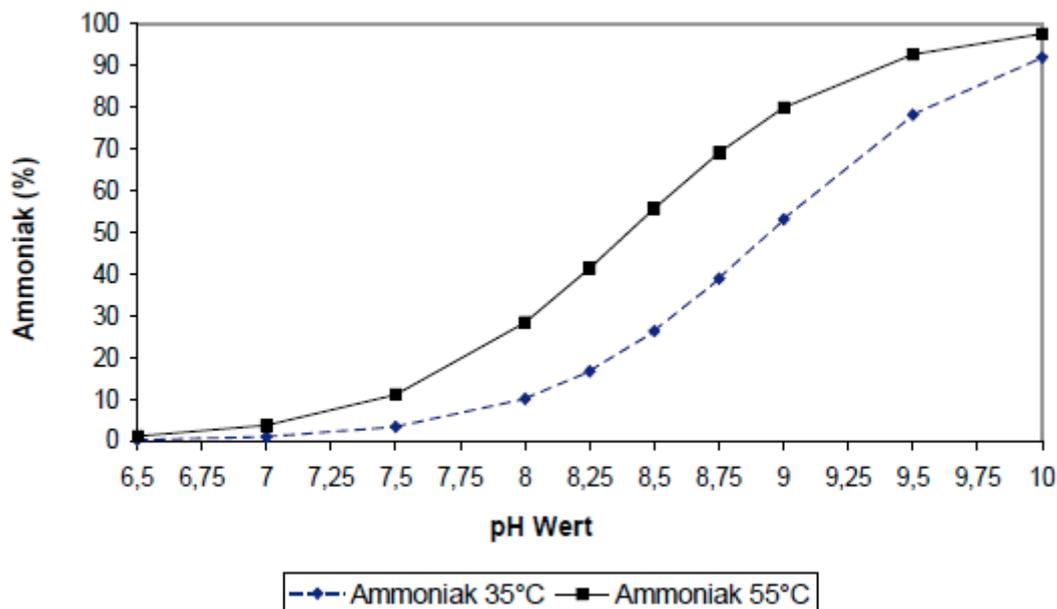


Abbildung 2:  $\text{NH}_3$ -Anteil am Gesamtstickstoff in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert (Dornak, 2000)

Antibiotika und Desinfektionsmittel sind für den Biogasprozess ebenfalls problematisch (Hilpert et al., 1984; Poels et al., 1984). Diese können den Fermentationsprozess hemmen, indem sie die bakterielle Gemeinschaft inhibieren oder ganz abtöten. Antibiotika werden in der industriellen Massentierhaltung in zunehmendem Maß eingesetzt. Über die Ausscheidungen der Tiere gelangen die

Antibiotika in die Fermenter und stören dadurch den Biogasprozess. Desinfektions- und Reinigungsmittel spielen aber auch in den Reststoffen aus der lebensmittelproduzierenden Industrie eine Rolle. Aufgrund von Hygienemaßnahmen werden diese Mittel beim Reinigungsprozess eingesetzt und gelangen anschließend in das Abwasser. Werden die bei der Abwasserreinigung entstehenden Flotatfette für die Biogasgewinnung genutzt, können diese Mittel wiederum in den Fermenter gelangen. Hier ist es wichtig, den Produktionsprozess genau zu analysieren und gegebenenfalls die Nutzung kontaminierter Chargen zu verhindern.

#### 1.4 Die Rolle von CO<sub>2</sub> in der anaeroben Vergärung

Der Biogasprozess kann in die vier Zwischenstufen Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanbildung unterteilt werden (Parawira, 2004). CO<sub>2</sub> entsteht, wie in Abbildung 3 ersichtlich, in allen Schritten des Biogasprozesses. Durch den Abbau von Polymeren, kurzkettigen Fettsäuren und Alkoholen werden in den ersten drei Schritten des Biogasprozesses Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) gebildet (Schink, 1997).

An der Hydrolyse sind überwiegend Bakterien der Klassen *Clostridia* und *Bacteroidetes* beteiligt (Krause et al., 2008; Weiland, 2010). Sie bauen Proteine, Fette und Kohlenhydrate zu kurzkettigen Zuckern, Aminosäuren und Fettsäuren ab. Während der Acidogenese bauen sich die während der Hydrolyse entstandenen Stoffe weiter in Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Alkohole und Fettsäuren ab (Deublein & Steinhauser, 2008; Gronauer et al., 2010). Im Laufe der Acetogenese werden die Alkohole und Fettsäuren weiter zu Acetat, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> abgebaut. Hier sind vor allem syntroph lebende Bakterien der Gattungen *Syntrophomonas*, *Syntrophobacter*, *Syntrophospora*, *Syntrophus* und *Smithella* beteiligt (Bauer et al., 2009). Die Methanbildung selbst kommt durch die Decarboxylierung von Essigsäure sowie aus der Synthese von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zustande (Sasaki et al., 2007). Im Gegensatz zu den vorherigen Schritten sind hier nicht Bakterien sondern methanogene Archaeen der Klassen *Methanomicrobia*, *Methanobacteria* maßgebend (Gronauer et al., 2010).

Durch den Abbau der organischen Polymere in Monomere entstehen große Mengen an CO<sub>2</sub> und geringe Mengen an H<sub>2</sub>. Dabei entstehen aus einem mol Glucose drei mol CO<sub>2</sub> (Winter, 1984). Das gelöste CO<sub>2</sub> ist Teil des Bicarbonat-Puffer-Systems im

Fermenter (McCarty, 1964; Powell and Archer, 1989; Ward et al., 2008) und spielt aus diesem Grund eine entscheidende Rolle für die Stabilität des Biogasprozesses.  $\text{CO}_2$  ist zudem eine entscheidende Komponente für die Methanogenese.

Die hydrogenotrophe und die acetoclastische Methanogenese stellen die zwei meist genutzten Stoffwechselwege zur Methanproduktion dar. Im acetoclastischen Stoffwechselweg wird das Acetat als Elektronenspender für die Methanproduktion verwendet, während in der hydrogenotrophen Methanogenese  $\text{CO}_2$  reduziert wird und mit  $\text{H}_2$  als Elektronenspender zu Methan ( $\text{CH}_4$ ) synthetisiert wird (Thauer et al., 2008). Das im Biogasprozess vorhandene  $\text{CO}_2$  dient zudem als Kohlenstoffquelle für

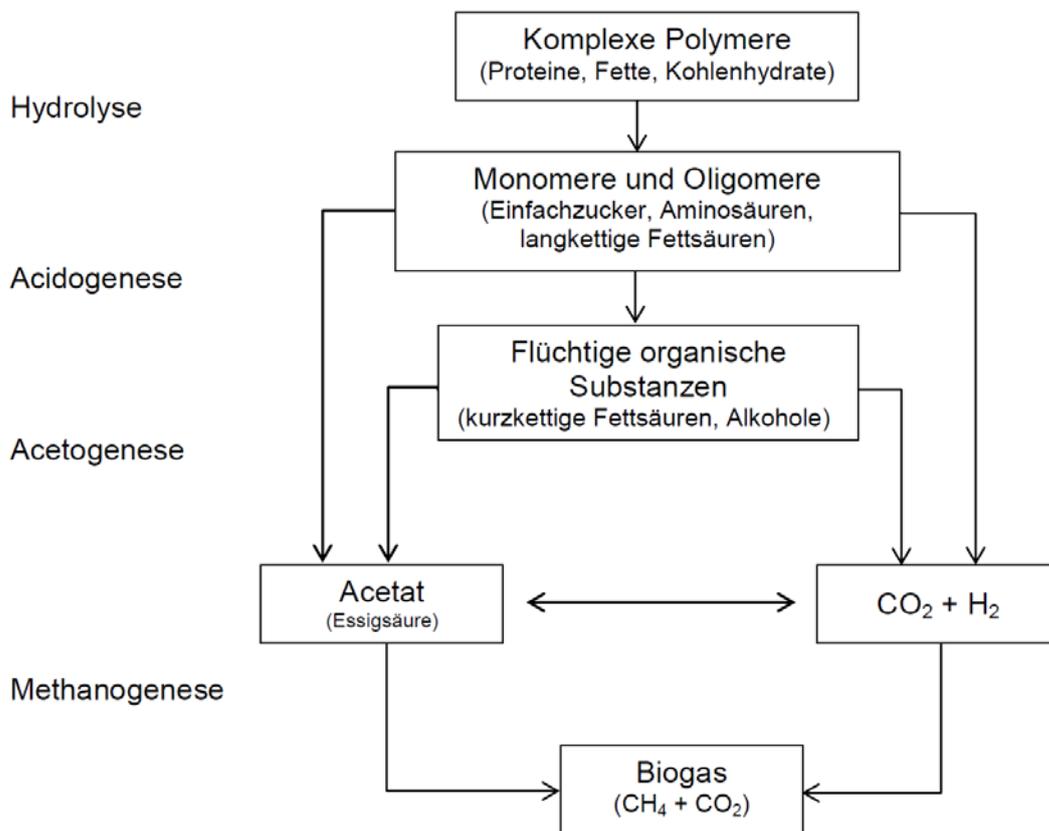


Abbildung 3: Schema der Entstehung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  im Biogasprozess (Prozess adaptiert nach Gujer and Zehnder, 1983)

die Produktion von mikrobieller Biomasse im Fermenter (Gerardi, 2003; Whitman et al., 2006). Die richtige Balance zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  ist entscheidend für den Biogasprozess. Damit die Vorstufen der Methanogenese nicht beeinträchtigen

werden, ist ein niedriger  $H_2$ -Partialdruck nötig (Schink, 1997), da es ansonsten zu Störungen des mikrobiellen Stoffwechsels kommen kann.

Um möglichst große Mengen an Energie zu generieren, ist es aus praktischer Sicht entscheidend, dass sich das Verhältnis von  $CO_2$  und  $CH_4$  in Richtung  $CH_4$  verschiebt. In der flüssigen Phase dissoziiert  $CO_2$  zu Kohlensäure ( $H_2CO_3$ ), Bicarbonat ( $HCO_3^-$ ) und Carbonat ( $CO_3^{2-}$ ) in Abhängigkeit von chemischen und physikalischen Faktoren wie Pufferkapazität, Temperatur und pH-Wert (Millero, 1995; Weiss, 1974). Theoretisch ist die  $CO_2$ -Sättigung in einer Flüssigkeit im Wesentlichen vom pH-Wert abhängig.

Dieser Zusammenhang wird durch die Gleichung nach Henderson-Hasselbalch dargestellt (Po und Senozan, 2001). Die Gleichung nach Henderson-Hasselbalch kann verwendet werden, um den Grad der Sättigung des Fermenterinhalt mit  $CO_2$  abzuschätzen. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, inwiefern der  $CO_2$ -Gehalt im Fermenterinhalt mit der Methanproduktion und der Methankonzentration zusammenhängt. Die dafür eingesetzte optische Messung bietet die Möglichkeit, den  $CO_2$ -Partialdruck ( $pCO_2$ ) direkt in der flüssigen Phase des Fermenterinhalt zu bestimmen. Die Messung des  $pCO_2$  umfasst die thermodynamische Aktivität der Gasmoleküle im Fermenterinhalt.

## 2. Problemstellung und Hypothesen

Die Lebensmittelindustrie und insbesondere die fleischverarbeitende Industrie zeichnen sich durch einen hohen Energiebedarf (Strom, Wärme, Kälte) aus. Dabei erzeugen diese Unternehmen große Mengen von organischen Reststoffen. Diese müssen mit erheblichem logistischem und finanziellem Aufwand entsorgt werden, ohne dass deren energetische und stoffliche Potentiale vor Ort genutzt werden. Ziel dieser Arbeit ist es, die Reststoffe aus der lebensmittelproduzierenden Industrie für eine Nutzung in der anaeroben Vergärung zu charakterisieren und auf deren Eignung zu überprüfen, das Nährstoffpotential zu quantifizieren und die Rolle des  $p\text{CO}_2$  im Fermenterinhalt zu analysieren.

Die Reststoffe der fleischverarbeitenden Industrie sind zwar sehr energiereich, gelten aber als schwer fermentierbar, da eine zu schnelle Umsetzung zu einem Prozessversagen und einem Stillstand der Methanbildung führen kann. Aus diesen Gründen wird eine innerbetriebliche anaerobe Fermentation dieser Reststoffe bislang kaum angewandt. Für die Charakterisierung wurden drei Versuche im Batch-Verfahren mit insgesamt 11 Fermentern durchgeführt. Um den praktischen Bezug möglichst gut herstellen zu können, orientierten sich die Inputmengen an Substrat verhältnismäßig an den in einem Betrieb anfallenden Mengen.

Reststoffe aus der lebensmittelerzeugenden Industrie enthalten ein großes Potential an Nährstoffen wie Phosphor, Stickstoff und Kalium. Zudem liegt nach der Vergärung im Gärrest noch ein erhebliches Potential an Kohlenstoff zur Humusbildung vor. Hierzu gibt es bisher kaum aussagekräftige Daten zu dem untersuchten Material. Aus den oben genannten Versuchen wurde sowohl das Nährstoffpotential in den Reststoffen selbst als auch im Gärrest erfasst und quantifiziert.

$\text{CO}_2$  spielt in der Biogasproduktion eine entscheidende Rolle. Zum Einen ist es Teil des Puffersystems, zum anderen eine Hauptkomponente in der Methanbildung. Neue Erkenntnisse über die  $\text{CO}_2$ -Gehalte im Fermenterinhalt könnten entscheidend zu einem besseren Verständnis des Biogasprozesses führen. Die Analyse der Dynamik des  $p\text{CO}_2$  erfolgte in sechs Batch-Fermentern, die mit Speiseresten betrieben wurden. Die Messung des  $p\text{CO}_2$  erfolgte dabei direkt im Fermenterinhalt.

Folgende Hypothesen sollen in der vorliegenden Arbeit untersucht werden:

1. Mit zunehmender  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Fermenter sinkt der spezifische Methanertrag und der oTS-Abbau wird geringer.
2. Je enger das C/N-Verhältnis im Fermenter ist, desto geringer ist der spezifische Methanertrag.
3. Durch die hohen Anteile an N, P und K in den Ausgangsubstraten besitzt der Gärrest ein großes Potential an pflanzenverfügbaren Nährstoffen.
4. Bei einem optimalen Prozessverlauf liegt kein Überschuss an  $\text{CO}_2$  im Fermenter vor.

### 3. Material und Methoden

#### 3.1 Aufbau der Laboranlage

Die Batch-Fermenter wurden im Institut für Systematische Botanik und Ökologie in Zusammenarbeit mit den wissenschaftlichen Werkstätten der Universität Ulm entwickelt und hergestellt.

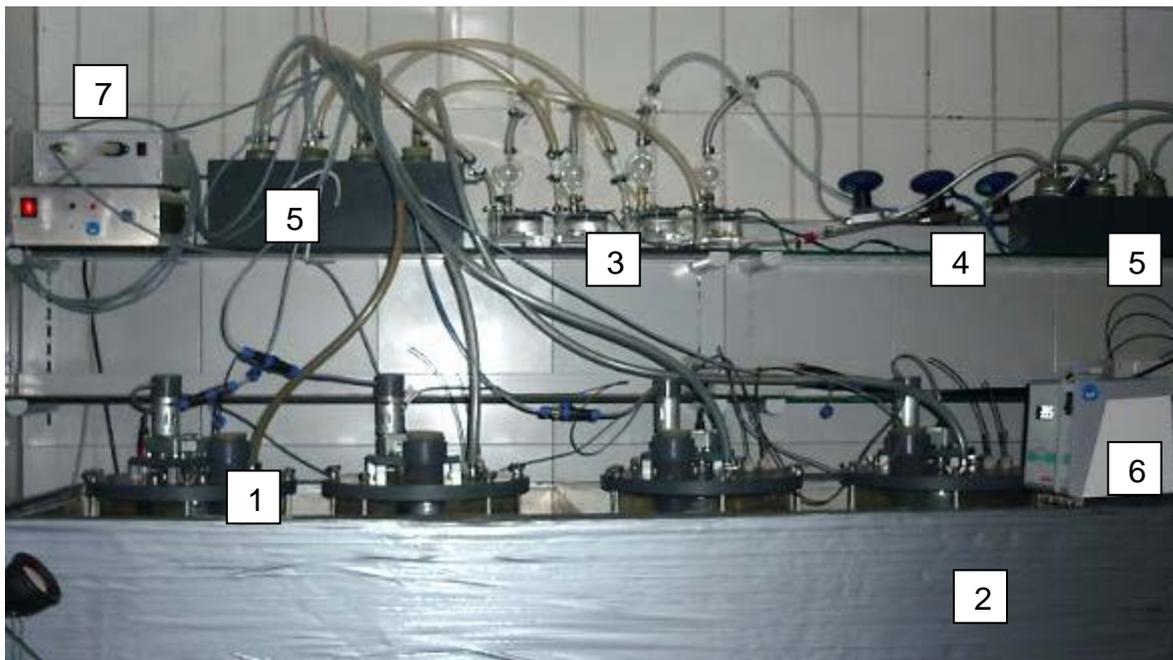


Abbildung 4: Aufbau der Laborbiogasanlage

Dabei handelte es sich um einen aus Duranglas bestehenden Behälter mit einem maximalen Fassungsvermögen von 10 Litern, welcher mit einem Deckel aus Hartplastik luftdicht verschlossen wurde (1) (Abbildung 4). Im Deckel sind die Motoren für das Rührwerk integriert. Zusätzlich ermöglichen verschiedene Öffnungen im Deckel die Möglichkeit Sensoren in den Fermenter einzubringen. Die Entnahme von Proben war über ein Tauchrohr gewährleistet. Das integrierte Rührwerk sorgte für eine gleichmäßige Durchmischung des Gärmaterials und verhinderte die Bildung von Schwimmschichten (Abbildung 5). Das Rührintervall wurde über eine Steuerungseinheit (7) reguliert und rührte alle 15 Minuten drei Minuten lang bei einer Geschwindigkeit von 60 Umdrehungen pro Minute. Um eine konstante Temperatur zu gewährleisten, befanden sich die Fermenter in einem Wasserbad (2), welches durch einen Umwälzthermostat (Julabo ED, Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach,

Deutschland) (6) kontinuierlich auf 38,5 °C erhitzt wurde. Die Ableitung der entstehenden Gase erfolgte ebenfalls über Öffnungen im Fermenterdeckel.

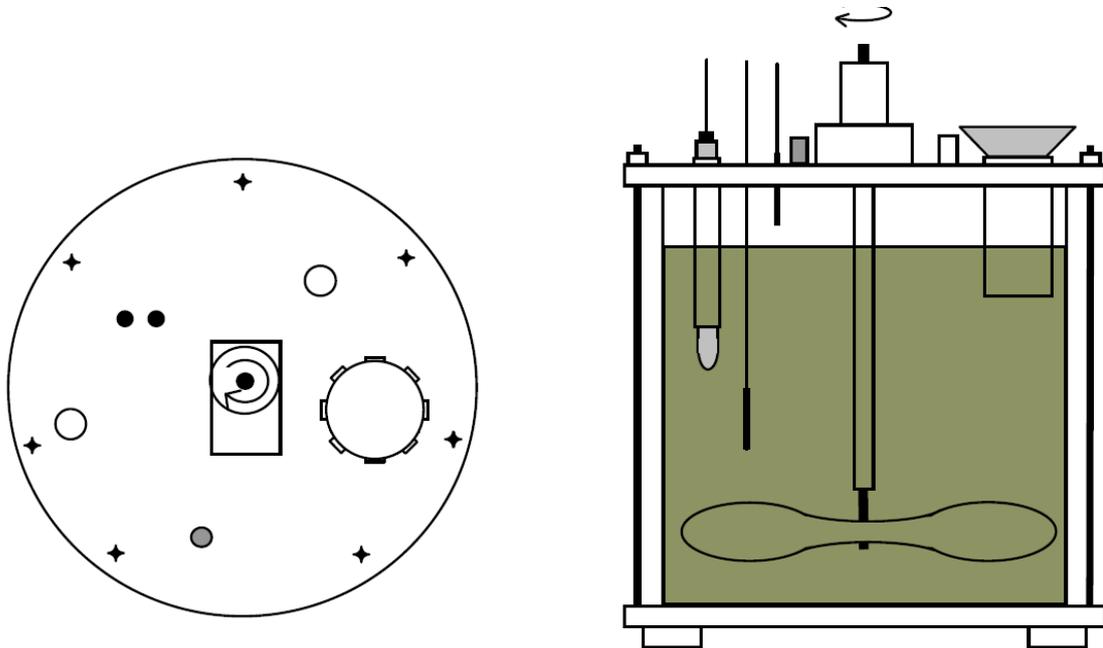


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Fermenterdeckels und eines Querschnitts durch den Fermenter (Zak, 2012)

Das entstandene Gas wurde zunächst durch leere Glasflaschen (5) geleitet um entstandenes Kondenswasser aufzufangen. Anschließend wurde das entstandene Gas mittels Kippzähler (Milligascounter, Ritter GmbH & Co. KG, Bochum, Deutschland) (3) quantifiziert (Abbildung 6) und nochmals durch leere Glasflaschen (5) geleitet. Die Bestimmung der Methankonzentration erfolgte im Anschluss durch

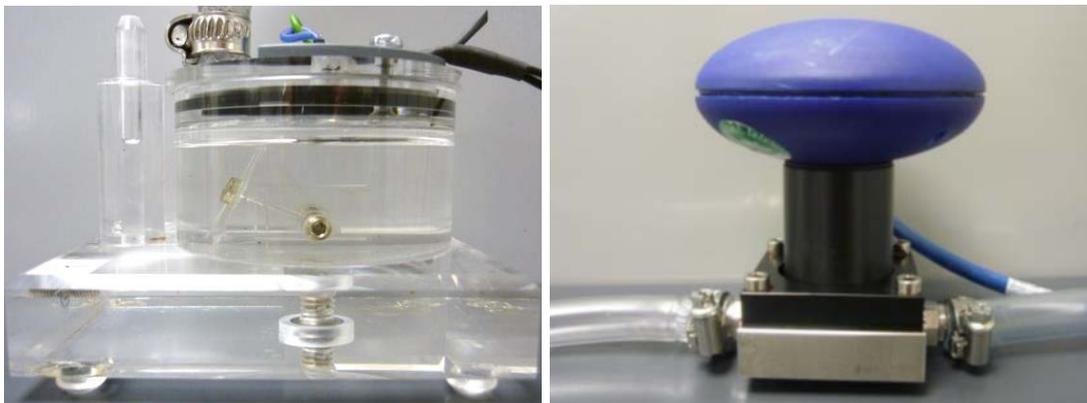


Abbildung 6: Kippzähler und Methansensor

Infrarot-Gassensoren (BCP-CH<sub>4</sub>, BlueSens GmbH, Herten, Deutschland) (4) (Abbildung 6).

Um eventuelle Druckunterschiede auszugleichen und ein geschlossenes System zu erreichen, wurde das Gas vor der Ableitung in das Abluftsystem der Universität durch Glasflaschen mit einer Wassersäule von 0,5 cm geleitet. Über einen angeschlossenen PC war eine kontinuierliche Online-Überwachung des produzierten Biogasvolumens und des Methangehalts im Fermenter möglich. Die Darstellung und Aufzeichnung erfolgte mittels der Software BacVis (BACVis Version 7.6.0.2, BlueSens GmbH, Herten, Deutschland).

## 3.2 Substrate

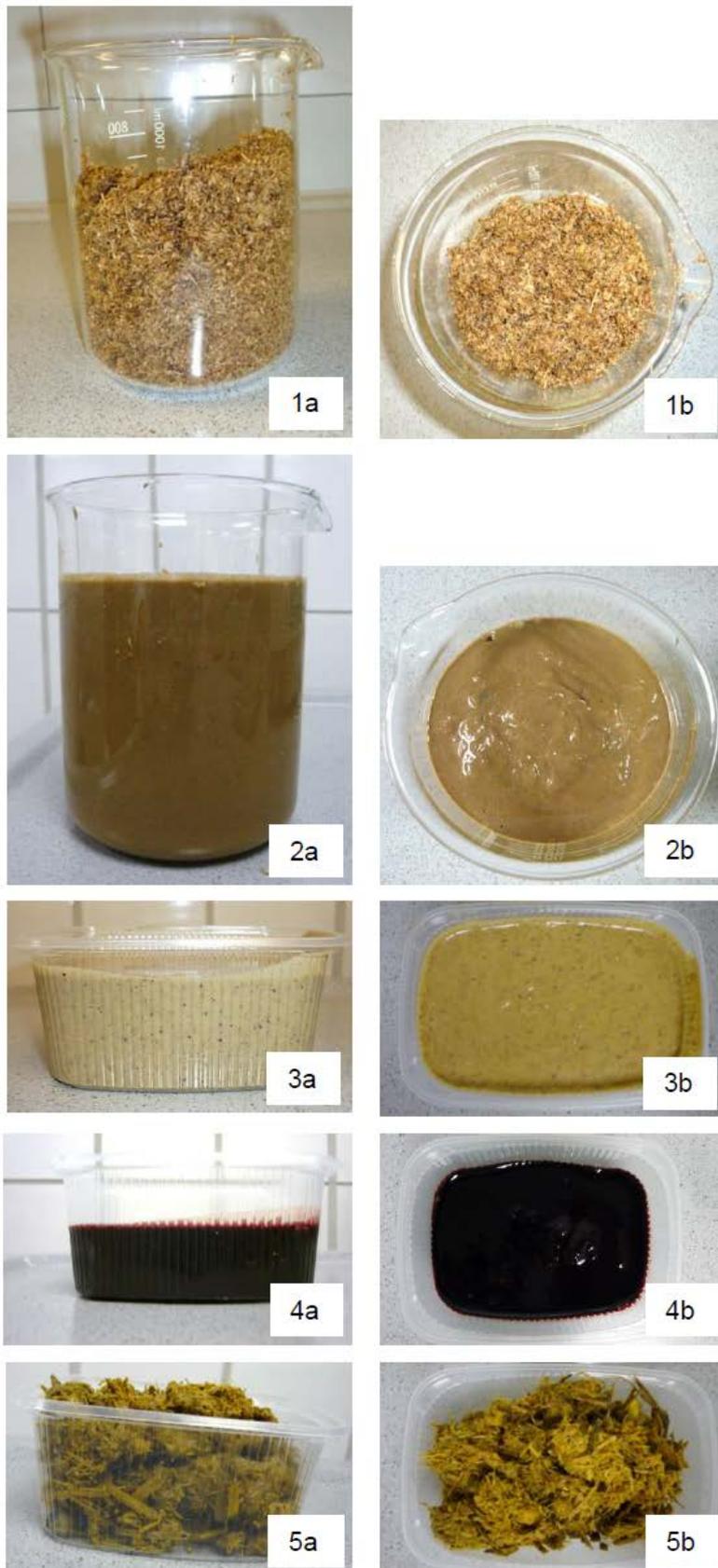


Abbildung 7: (1) Viehwageneinstreu; (2) Flotatfette; (3) Darminhalt; (4) Blut; (5) Panseninhalt in verschiedenen Ansichten (a-b)

Als Ausgangsmaterial für die Gärversuche wurde Material aus dem Gärrestelager einer landwirtschaftlichen Biogasanlage (PigFood, Aulendorf, Deutschland) verwendet. Die Biogasanlage der Firma PigFood vergärt zum einen Reststoffe wie Schweinegülle, Speisereste und Altbrot, zum anderen werden zusätzlich Mais- und Grassilage verwendet. Im Weiteren wird dieses Material als Inoculum bezeichnet. Um den Einfluss des eingesetzten Inoculums auf die Biogasproduktion möglichst gering zu halten, wurde einerseits ausgegorenes Material aus dem Gärrestelager verwendet, welches zur Ausbringung vorgesehen war, andererseits wurde das Material vor der Verwendung gesiebt. Durch den Einsatz des Inoculums wurde eine Animpfung mit den für den Biogasprozess notwendigen Mikroorganismen gewährleistet. Zudem wurde darauf geachtet, dass das Inoculum bereits an den Einsatz von Reststoffen adaptiert war. Die Charakteristika der einzelnen Substrate zu jedem Versuch sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgeführt.

Als Substrate für die Gärversuche wurden die im fleischverarbeitenden Betrieb während der Verarbeitungsprozesse anfallende und zu entsorgenden organischen Reststoffe eingesetzt. Hierbei handelte es sich um Viehwageneinstreu, Flotatfette, Blut, Darminhalt sowie Panseninhalt (Abbildung 7). Bei diesen Materialien handelt es sich um tierische Nebenprodukte der Kategorie II und III nach EG-Norm Nr. 1774/2002, welche in Biogasanlagen eingesetzt werden dürfen. Die Reststoffe wurden jeweils am Tag des Versuchsbeginns des jeweiligen Experiments bei einem fleischverarbeitenden Betrieb (Ulmer Fleisch, Ulm, Deutschland) abgeholt. Die Substrate wurden jeweils einzeln abgewogen und anschließend mit dem Inoculum vermischt.

Die Viehwageneinstreu der Tiertransporter bestand im Wesentlichen aus Sägespänen und zerkleinertem Stroh. Flotatfette entstehen bei der Reinigung des Abwassers durch Aufschwimmen mittels Sauerstoff. Dabei schwimmen die festen Bestandteile auf und werden dort abgeschöpft. Blut und Darminhalt bleibt als Abfallprodukt bei der Schlachtung von Rindern, Kälbern und Schweinen übrig. Bei Rindern entsteht zusätzlich noch Panseninhalt als Abfallprodukt. Die Gehalte an TS und oTS, sowie die Stickstoffanteile der Substrate schwankten zwischen den einzelnen Versuchen (Tabelle 1 und Tabelle 2).

*Tabelle 1: Parameter der eingesetzten Komponenten in Experiment A, pH-Wert; Trockensubstanz (TS), organische Trockensubstanz (oTS), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) jeweils in % und das C/N-Verhältnis*

Versuch A						
Komponenten	pH	TS [%]	oTS [%]	C [% TS]	N [% TS]	C/N
Inoculum	7,5	4,70	59,41	31,09	4,45	6,92
Flotatfett	5,5	11,10	81,10	54,02	4,02	13,33
Stroh	k.A.	95,01	90,12	45,40	0,81	56,76

*Tabelle 2: Parameter der eingesetzten Komponenten in Experiment B, C und D, Trockensubstanz (TS), organische Trockensubstanz (oTS), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) jeweils in %.*

Komponenten	Versuch B				Versuch C				Versuch D			
	TS [%]	oTS [%]	C [% TS]	N [% TS]	TS [%]	oTS [%]	C [% TS]	N [% TS]	TS [%]	oTS [%]	C [% TS]	N [% TS]
Inoculum	7,02	49,24	33,15	4,28	5,05	42,07	37,75	4,19	6,12	43,86	34,62	3,09
Flotatfett	20,02	87,36	59,49	2,75	9,84	78,10	56,31	5,04	18,59	92,13	55,03	2,75
Panseninhalt	22,23	80,40	48,45	2,61	17,96	77,02	48,43	2,17	16,91	73,15	43,14	2,81
Darminhalt	11,96	79,89	55,30	5,34	13,07	94,95	63,91	2,25	8,50	78,78	50,1	5,20
Einstreu	31,81	65,67	50,38	0,56	28,13	77,54	49,15	1,49	26,05	77,69	41,22	0,91
Blut	14,58	95,1	53,28	14,30	20,10	92,5	53,3	14,30	17,41	93,03	47,78	14,00

### 3.3 Bestimmung der Prozessparameter

#### 3.3.1 Trockensubstanz und organische Trockensubstanz

Die Bestimmung der TS- sowie der oTS-Werte erfolgte nach den Vorgaben der APHA-Methoden 2540B und 2540E (APHA, 1999). Zur Bestimmung des TS-Gehaltes wurden jeweils 200 ml der Substrate sowie des Gärrestes in Plastischälchen eingewogen und anschließend bei 60°C im Trockenschrank (Heraeus Function Line UT 20 P, Thermo Fisher Scientific Inc., MA, USA) für 72 Stunden getrocknet. Anschließend wurden die Proben erneut gewogen. Die Gewichts Differenz spiegelt den Trockensubstanzgehalt wieder. Es wurde eine dreifache Bestimmung der Proben durchgeführt.

Zur Bestimmung des Gehaltes an oTS wurden die bereits getrockneten Proben aus der TS-Bestimmung nochmals im Trockenschrank (Venti-Line, VWR, Darmstadt, Deutschland) für 24 Stunden bei 105°C getrocknet. Mittels einer Feinwaage (BP 210 d, Sartorius, Göttingen, Deutschland) wurden 2 g der Trockensubstanz in Eisentiegel eingewogen und anschließend im Muffelofen (Heraeus MR 170 E, Thermo Fisher Scientific Inc., MA, USA) bei 550°C verbrannt. Anschließend wurden die Proben erneut auf der Feinwaage gewogen. Anhand der Differenz aus den Werten vor und nach der Verbrennung konnte der oTS-Gehalt bestimmt werden.

#### 3.3.2 Abbaurate

Der Abbaugrad an oTS wurde mittels Formel (i) berechnet. Als Grundlage dienten die Werte aus der oTS-Bestimmung. Zur Berechnung wurden die oTS-Werte sowie die Masse (m) des Ausgangssubstrates vor Beginn der Versuche ( $oTS_{\text{Start}}$ ,  $m_{\text{Start}}$ ) in Bezug zur oTS des Gärrestes ( $oTS_{\text{Ende}}$ ,  $m_{\text{Ende}}$ ) gesetzt.

$$(i) \quad \text{Abbaurate [\%]} = \frac{(oTS_{\text{Start}} * m_{\text{Start}}) - (oTS_{\text{Ende}} * m_{\text{Ende}})}{oTS_{\text{Start}} * m_{\text{Start}}} * 100$$

#### 3.3.3 pH- und FOS/TAC-Werte

Zur Beurteilung der Prozessstabilität wurde der pH- und FOS/TAC-Wert bestimmt. Für die Bestimmung der pH-Werte wurden über das Tauchrohr alle 2-5 Tage jeweils

40 ml Flüssigkeit entnommen und mit einem pH-Meter (Metrohm 605 pH-Meter, Filderstadt, Deutschland) der pH-Wert bestimmt.

Durch Titration der gleichen Probe wurde der FOS/TAC-Wert nach Voß et al., (2009) bestimmt. Hierzu wurde ein Dosimeter (Metrohm, 665 Dosimat; Metrohm, 614 Impulsat) eingesetzt. Die Probe wurde mittels 1 M HCl (pKs = -6) (Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Deutschland) auf einen pH-Wert von 5,0 (TAC) (x) titriert. In einem zweiten Schritt folgte eine Titration bis zu einem pH-Wert von 4,3 (FOS) (y). Zur Bestimmung des FOS/TAC-Verhältnisses wurde jeweils die Menge an eingesetzter Salzsäure verwendet. Nach Rieger and Weiland (2006) wurde davon ausgegangen, dass bis zu einem pH-Wert von 5 die Menge an verbrauchter HCl dem Carbonat bzw. Hydrogencarbonat zugeschrieben werden kann. Der Bereich von 5,0 – 4,3 konnte demnach den flüchtigen organischen Säuren zugerechnet werden. Aus dem Verhältnis der verbrauchten Mengen an Salzsäure wurde der FOS/TAC-Wert berechnet (ii).

$$(ii) \quad \frac{\text{FOS}}{\text{TAC}} = \frac{x \text{ ml}}{y \text{ ml}}$$

### 3.3.4 Ammoniumbestimmung

Die Bestimmung der Ammoniumkonzentration erfolgte nur während der Versuche mit Mischungen verschiedener Schlachtabfälle (Versuche B, C und D). Für die Bestimmung wurde jedem Fermenter jeweils 5 ml Inhalt entnommen. Die anschließende Bestimmung der Ammoniumkonzentration erfolgte mithilfe einer ionenselektiven Elektrode (NH 500/2, WTW GmbH, Weilheim) und eines Ionenmessgerätes (pH/Ion 340i, WTW GmbH, Weilheim). Vor jeder Messung wurde eine Zwei-Punkt-Kalibrierung durchgeführt, um eine möglichst fehlerfreie Messung zu gewährleisten. Aufgrund der hohen Ammoniumkonzentrationen mussten die Proben vor der Messung auf eine Konzentration von 1:20 mit demineralisiertem Wasser verdünnt werden. Da die Konzentration von Ammonium abhängig von der Temperatur ist, wurden die Proben bei einer Temperatur von 38° C gemessen. Diese Temperatur entspricht dabei der Temperatur im Inneren des Fermenters. Mittels einer Heizplatte wurde diese Temperatur über den Messzeitraum konstant gehalten. Die Messungen erfolgten mit der pH- und der FOS/TAC-Bestimmung.

Die Menge an freiem Ammoniak wurde nach Anthonisen et al. (1976) mittels Formel (iii) und (iv) berechnet.

$$(iii) \quad \text{NH}_3 - \text{N} = \frac{\text{NH}_4 - \text{N} * 10^{\text{pH}}}{\frac{K_b}{K_w} + 10^{\text{pH}}}$$

$$(iv) \quad \frac{K_b}{K_w} = e^{\left(\frac{6344}{273} + T\right)}$$

Um ein Entweichen von gasförmigem Stickstoff aus dem System ausschließen zu können, wurde bei Versuch D eine Stickstofffalle installiert. Bevor das produzierte Gas in das Abluftsystem geführt wurde, wurde es durch Glasflaschen mit Borsäure geleitet. Nach einem Zeitraum von 18 Tagen wurde die Borsäure (ortho-Borsäure) (VWR International, Darmstadt, Deutschland) mit 1 M HCl (pKs = -6) (Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Deutschland) auf den anfänglichen pH-Wert rüchtitriert. Dabei entsprach 1 ml verbrauchter Salzsäure 1,4 g N.

### 3.3.5 Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen

#### 3.3.5.1 Versuche mit Flotatfetten

Die Bestimmung der flüchtigen organischen Verbindungen in den Versuchen mit Flotatfetten erfolgte mittels Gaschromatographie (CP 9001, Chrompack Inc., New Jersey, USA). Bestimmt wurden Aceton, Ethanol, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Pro Probennahme wurden 3 x 1 ml Flüssigkeit aus dem Fementer entnommen und mit 100 %iger Ameisensäure (Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Deutschland) versetzt. Bis zur Analyse wurden die Proben bei -20°C gelagert. Für die gaschromatographische Bestimmung wurde ein Standard mit definierten Konzentrationen von 0,5 mg ml<sup>-1</sup> und 1 mg ml<sup>-1</sup> der zu bestimmenden Substanzen erstellt. Die Proben wurden mit Aqua bidest auf 1:10 verdünnt und anschließend 15 Minuten bei 13.000 U min<sup>-1</sup> zentrifugiert (Heraeus Biofuge 13, Thermo Fisher Scientific Inc., MA, USA). Es erfolgte eine dreifache Bestimmung der Proben. Vom Überstand der Proben wurden jeweils 1 µl in den Injektor des Gaschromatographen zur Analyse injiziert. Tabelle 3 zeigt die Kennzahlen der gaschromatographischen Analyse.

*Tabelle 3: Kennzahlen der gaschromatographischen Analyse*

---

Detektor	FID
Säule	SGE HT5; Kapillarsäule
Säulen ID [mm]	0,32
Säulenlänge [m]	30
Trägergas	He
Injektortemperatur [°C]	250
Detektortemperatur [°C]	300
Temperaturprofil	Anfang: 50°C 1 min, 10°C / min, Ende 180°C 4 min.

---

### 3.3.5.2 Versuche mit Reststoffmischungen

Die Bestimmung der flüchtigen organischen Verbindungen wurde nur in den Versuchen A und B durchgeführt. Bestimmt wurden Essigsäure, Buttersäure, Ethanol, Aceton, Acetoin und Propionsäure. Die Bestimmung erfolgte mittels Gaschromatographie (Clarus 600, PerkinElmer LAS GmbH, Rodgau, Deutschland) mit Flammenionisationsdetektor (FID).

*Tabelle 4: Kennzahlen der gaschromatographischen Analyse*

---

Detektor	FID
Säule	Metall, gepackt (i Ø 2 mm x 2m)
Säulenpackung	Porapak (80/100 mesh)
Trägergas	N <sub>2</sub> (33,5 ml/min)
Injektortemperatur [°C]	200
Detektortemperatur [°C]	300
Temperaturprofil	130°C für 1 min von 130°C auf 140°C in 5°C/min 140°C für 12 min

---

Zeitgleich mit der pH- und FOS/TAC-Bestimmung wurden pro Fermenter jeweils 4 ml Fermenterinhalt entnommen und bis zur Analyse bei -20°C tiefgefroren. Die Proben wurden vor der Messung für 30 min. bei 18000 U min<sup>-1</sup> mit einer Laborzentrifuge (Sigma, Laborzentrifuge GmbH, Osterode am Harz, Deutschland) zentrifugiert. Der Überstand wurde verdünnt, um eine Konzentration von 5 mM nicht zu überschreiten.

*Tabelle 5: Zusammensetzung des externen Standards*

Verbindung	Eingesetztes Volumen [ $\mu$ l]
ddH <sub>2</sub> O	700
interner Standard	100
Na-Acetat	50 (5 mM)
Na-Butyrat	50 (5 mM)
Acetoin	50 (5 mM)
Aceton	50 (5 mM)
Ethanol	50 (5 mM)
Na-Propionat	50 (5 mM)

Zu der Probe wurde abschließend noch mit 100  $\mu$ l internen Standard (110 mM Isobutanol in 2 M HCl) pipettiert. Zur qualitativen und quantitativen Auswertung wurde ein externer Standard erstellt (Tabelle 5). Es erfolgte eine dreifache Bestimmung der Proben. Die Kennzahlen der gaschromatographischen Analyse sind in Tabelle 4 dargestellt.

### 3.3.6 Kohlenstoff-/Stickstoffbestimmung

Die Bestimmung des Kohlenstoff- (C) und Stickstoffgehalts (N) des eingesetzten Materials sowie des Gärrestes erfolgte durch eine Mikroelementanalyse (TrueSpec C/N, Leco, Michigan, USA). Die zu bestimmenden Proben wurden vor der Messung bei 60°C für 72 Stunden im Trockenschrank (Heraeus Function Line UT 20 P, Thermo Fisher Scientific Inc., MA, USA) getrocknet und anschließend mit einer Zentrifugmühle (Retsch GmbH, ZM 1, Haan, Germany) gemahlen. Zur Analyse wurden ~100 mg mit Hilfe einer Feinwaage (Leco-150, Leco, Michigan, USA) abgewogen, in Zinnfolie (Leco, Leco-502-186-100) verpackt und dem Probengeber des Analysegerätes zugeführt. Es erfolgte eine dreifache Bestimmung jeder Probe.

### 3.3.7 Phosphor-/Kaliumbestimmung

Die Phosphor und Kaliumkonzentrationen wurden spektrometrisch ermittelt. Zur Probenvorbereitung wurden 50 mg der Trockensubstanz in ein PTFE-Gefäß abgewogen und mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und 0,5 ml konzentrierter Salzsäure (HCl) versetzt. Anschließend wurden die Proben in der

Mikrowelle (Mars 5 plus, CEM, Germany) bei 200°C für 30 min. aufgeschlossen. Die aufgeschlossenen Proben wurden auf 50 ml mit 0,25 % CsNO<sub>3</sub>-Ionisationspuffer verdünnt. Für die Bestimmung der Kaliumkonzentration mussten die Proben aufgrund der hohen Konzentrationen auf 1:2 mit ebenfalls 0,25 % CsNO<sub>3</sub>-Puffer verdünnt werden. Zur Kalibrierung wurde ein externer Standard sowie ein Blindwert erstellt. Für den Standard und den Blindwert wurde eine Lösung mit 0,25 % CsNO<sub>3</sub> und 2,6 % HNO<sub>3</sub> hergestellt. Der Standard wurde zusätzlich mit einer Kalibrierlösung für Phosphor und Kalium versetzt. Die Messung erfolgte mittels Mikrowellen-Plasma-Atomemissionsspektrometrie (MP-AES; Agilent 4100, Agilent Technologies, Australien). Die Emission wurde bei folgenden Wellenlängen ermittelt: Kalium (769,897 nm); Phosphor (214,915 nm; 213,618 nm).

### 3.3.8 Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Partialdrücke

Der pCO<sub>2</sub> wurde periodisch in der flüssigen Phase des Fermenterinhalt von Versuch A gemessen sowie in Versuch E mit Speiseresten mittels eines optischen Sensors (CO<sub>2</sub> Dipping Probe, PreSens, Regensburg, Germany). Die Auswertung erfolgte mit der Software pCO<sub>2</sub> View v1 (PreSens, Regensburg, Germany). Das Prinzip der optischen Messung des pCO<sub>2</sub> beruht auf den sauren Eigenschaften von gelöstem CO<sub>2</sub>. Die Messung erfolgte über eine für Gas permeable Membran und einen pH-sensitiven lumineszierenden Farbstoff im Sensor kombiniert mit einer Puffersubstanz und einem zweiten inerten lumineszierendem Farbstoff als Referenz. Der pH-Wert des Puffers ändert sich durch die Diffusion von CO<sub>2</sub> in den Sensor, was zu einer Veränderung der Lumineszenz des pH-sensitiven Farbstoffs führt. Aus der Differenz zwischen der gemessenen Lumineszenz und dem Signal der inerten Referenz wurde der aktuelle pCO<sub>2</sub> berechnet. Der Messbereich des Sensors lag zwischen 10 und 250 hPa. Der pCO<sub>2</sub> steigt mit fallendem pH an, da sich das Carbonat-Puffersystem in Richtung des dissoziierten CO<sub>2</sub> verschiebt. Um diese gegenseitige Abhängigkeit darzustellen, wurde der pCO<sub>2</sub> auf Basis des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Henderson-Hasselbalch-Gleichung berechnet (Millero, 1995; Weiss, 1974).

$$(v) \quad pH = pK_s + \log \left( \frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

$$(vi) \quad pCO_2 = 10^{pK_s - pH} * \rho_{air}$$

Die allgemeine Säure wird dabei nach Brønsted durch HA dargestellt und das Anion der konjugierten Base der Säure durch A<sup>-</sup>. Der pK<sub>s</sub> ist die logarithmische Dissoziationskonstante und stellte in den Berechnungen das konstante Gleichgewicht. Der pK<sub>s</sub> der Carbonsäuren liegt bei 6,32 bei 38°C. Der Luftdruck ( $\rho_{air}$ ) wurde auf 950 hPa festgesetzt. Dies entspricht den normalen Verhältnissen an der Universität Ulm mit einer Höhe von 500 m über Normal Null. Zu dem atmosphärischen Luftdruck wurden 10 hPa addiert, da 10 cm unterhalb der Fülllinie des Fermenters gemessen wurde. Der Zusammenhang zwischen pH- und den logarithmischen pCO<sub>2</sub>-Werten wurde mittels Spearman's rank order Test berechnet. Die Berechnung der Zusammenhänge von Methanbildungsrate und pCO<sub>2</sub> erfolgte über eine quadratisch lineare Regression.

### 3.3.9 Auswertung

Die Auswertung, die Berechnung der Daten sowie die Erstellung von Graphiken erfolgte mit Hilfe von Excel 2010 (Microsoft Corp., Redmond, USA). Die statistische Auswertung erfolgte mit IBM SPSS statistics 21 (IBM Corp., Armonk, USA).

### 3.4 Versuche mit Flotatfetten

Für den Versuch A mit Flotatfetten wurden vier Batch-Fermenter eingesetzt. Als einziges Substrat kam Flotatfett zum Einsatz. Den Fermentern A1 und A2 wurde jeweils 2 L Flotatfett zugegeben und mit 8 L Inoculum aufgefüllt. Die Fermenter A3 und A4 wurden mit 3,5 L Flotatfett befüllt und mit 6,5 L Inoculum auf 10 L Gesamtvolumen aufgefüllt. Um die Wirkung von Biofilmen auf den Gärprozess zu testen, wurde zusätzlich zum Flotatfett in Fermenter A2 und A4 Stroh eingebracht. Tabelle 6 zeigt die eingesetzten Mengen und die wichtigsten Anfangsparameter. Der Versuchsaufbau wurde bereits in Kapitel 3.1 ausführlich beschrieben.

*Tabelle 6: Anfangsparameter des Gärversuchs A. Fermenter von Versuch A (A1-4), Inputmengen, Trockensubstanz (TS), Input an oTS, pH und der Versuchslaufzeit*

Fermenter		A1	A2	A3	A4
Zusammensetzung	Inoculum [ml]	8000	8000	6500	6500
Fermenterinhalt	Flotatfett [ml]	2000	2000	3500	3500
	Stroh [g]	0	50	0	50
TS [%]		6,0	6,4	6,9	7,4
Input [kg oTS m <sup>-3</sup> ]		40,85	45,13	50,55	54,82
pH <sub>Anfang</sub>		7,5	7,5	7,2	7,3
Laufzeit [Tage]		59	59	59	48

### 3.5 Versuche mit Reststoffmischungen

Für die Gärversuche wurden insgesamt 11 Durchläufe mit maximal vier parallel betriebenen Batch-Fermentern durchgeführt (Versuche B-D). Um einem möglichen praktischen Szenario möglichst nahe zu kommen, orientierten sich die eingesetzten Mengen der Substrate an den tatsächlich anfallenden Abfallmengen. Flotatfett stellt mit 56 % den größten Anteil dar, gefolgt von Darminhalt (14,4 %), Panseninhalt (12,8 %), Viehwageneinstreu (8,8 %) und Blut (8 %). Tabelle 7 zeigt die eingesetzten Mengen sowie die wichtigsten Prozessparameter.

Bei Versuch D sollte zusätzlich der Einfluss von Biofilmträgern getestet werden. Aus diesem Grund wurden den Fermentern D1 und D3 kein Material aus der Viehwagenwäsche und kein Panseninhalt zugegeben, da es sich hierbei um strukturreiches Material handelte. Den Fermentern D1 und D2 sowie D3 und D4 wurden die jeweils gleichen Mengen an Inoculum, Flotat, Darminhalt und Blut zugegeben. Der Input an zugegebener Menge an oTS wurde von D1 und D2 zu D3 und D4 erhöht.

Um ein Entweichen von Stickstoff mit dem Biogas aus dem System quantitativ bestimmen zu können, wurde in Versuch C in der Ableitungsstrecke des Biogases jeweils eine Glasflasche mit Borsäure (Abbildung 4) zwischengeschaltet. Die Laufzeit der einzelnen Versuche wurde individuell festgelegt und variierte somit von Versuch zu Versuch. Der Versuchsaufbau wurde bereits in Kapitel 3.1 ausführlich beschrieben.



### 3.6 Versuche mit Speiseresten

Bei den Versuchen mit Speiseresten und Altbrot handelt es sich um eine Auswertung von Versuchen, die von Dr. Manuel Zak durchgeführt wurden. Der Versuchsaufbau sowie die Analytik sind in der Arbeit von Dr. Zak ausführlich dargestellt und beschrieben (Zak, 2012). Aus diesem Grund soll an dieser Stelle nicht ausführlich darauf eingegangen werden. Allerdings entsprach der Aufbau der Fermenter dem unter Punkt 3.3.1 beschriebenen. In der vorliegenden Arbeit erfolgte eine Auswertung der CO<sub>2</sub>-Partialdrücke in Bezug auf die Prozessparameter. Die Methoden zur Auswertung der pCO<sub>2</sub>-Werte wurde bereits unter Punkt 3.3.8 beschrieben. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Versuch mit Speiseresten und Altbrot als Versuch E bezeichnet. Die wichtigsten Parameter von Versuch E sind in Tabelle 8 dargestellt. Insgesamt wurden sechs Batch-Versuche mit Speiseresten als Hauptsubstrat ausgewertet. Die zu Beginn des Versuchs aufgetretene Methanproduktion ist auf das Restgaspotential des Inoculums zurückzuführen und wurde daher bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

*Tabelle 8: Anfangsparameter des Gärversuchs E. Fermenter von Versuch E (E1-6), Inputmengen, Trockensubstanz (TS), Input an oTS, pH und der Versuchslaufzeit*

Fermenter		E1	E2	E3	E4	E5	E6
Zusammensetzung	Inoculum [ml]	7225	7225	7225	7225	7225	7000
Fermenterinhalt	Speisereste [ml]	1275	1275	1275	1275	1275	1500
	Altbrot [g]	150	150	150	150	150	150
	Stroh [g]	0	23	23	23	23	23
Input [kg oTS m <sup>-3</sup> ]		56,71	58,82	58,82	58,82	68,24	74,12
pH <sub>Anfang</sub>		7,1	7,1	7,1	7,1	7,0	7,0
Laufzeit [Tage]		35	35	35	35	31	44

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Biogasproduktion mit Flotatfetten

Für den Versuch mit Flotatfetten wurden vier Fermenter mit unterschiedlichem Setup bestückt (Tabelle 6). Zwei Fermenter enthielten jeweils 2000 ml Flotatfett und 8000 ml Inoculum. Um die Wirkung von Biofilmträgern zu testen, wurde in zwei der Fermenter zusätzlich Stroh als Trägermaterial hinzugegeben. Bei den beiden anderen Fermentern wurde identisch verfahren, allerdings änderten sich hier die eingesetzten Mengen. Hier wurden 3500 ml Flotatfett eingesetzt und 6500 ml Inoculum.

#### 4.1.1 Biogas- und Methanerträge

Der Input an oTS wurde von Fermenter A1 zu A4 kontinuierlich erhöht, sodass der Gesamtinput in jedem Fermenter verschieden war. Der Input an oTS lag zwischen 40,85 kg oTS m<sup>-3</sup> in Fermenter A1 und 54,82 kg oTS m<sup>-3</sup> in Fermenter A4. Sowohl der spezifische Biogasertrag (Abbildung 8) als auch der spezifische Methanertrag waren in Fermenter A1 mit 420 bzw. 305 NI kg<sup>-1</sup> oTS am höchsten und in Fermenter A4 mit 262 bzw. 176 NI kg<sup>-1</sup> oTS am geringsten. Ebenso verhielt es sich mit der durchschnittlichen Methankonzentration. Sie lag zwischen 62 - 72 %, wobei Fermenter A1 die höchste Konzentration und Fermenter A4 die niedrigste aufwies. Der prozentuale oTS-Abbau war mit 51 % in Fermenter A2 am höchsten.

*Tabelle 9: Übersicht von Versuch A über den Gesamtinput, den spezifischen Biogasertrag, den spezifischen Methanertrag, die durchschnittliche Methankonzentration, oTS-Abbau und Laufzeit*

	Gesamtinput [kg oTS]	Spezifischer Biogasertrag [NI kg <sup>-1</sup> oTS]	Spezifischer Methanertrag [NI kg <sup>-1</sup> oTS]	durchschnittliche Methan- konzentration [%]	oTS- Abbau [%]	Laufzeit [d]
A1	40,85	419,75	305,03	72	43,38	59
A2	45,13	384,72	300,34	71	50,88	59
A3	50,55	344,01	235,28	67	38,15	59
A4	54,82	261,57	176,35	62	33,12	48

Auch hier zeigte sich bei Fermenter A4 mit 33 % der niedrigste Wert. Fermenter A1 lag bei 43 % und Fermenter A3 hatte eine Abbaurate von 38 %. Die Laufzeit betrug bei Fermenter A1 - A3 59 Tage. Bei Fermenter A4 zeigte sich an Tag 48

eine vermehrte Schaumbildung. Diese hatte zur Folge, dass es zu einem erhöhten Druck im Fermenter kam, weshalb der Fermenter aus Sicherheitsgründen aus dem Versuch genommen wurde und eine Auswertung nur bis Tag 48 erfolgte. Eine Übersicht der genannten Werte ist in Tabelle 9 dargestellt.

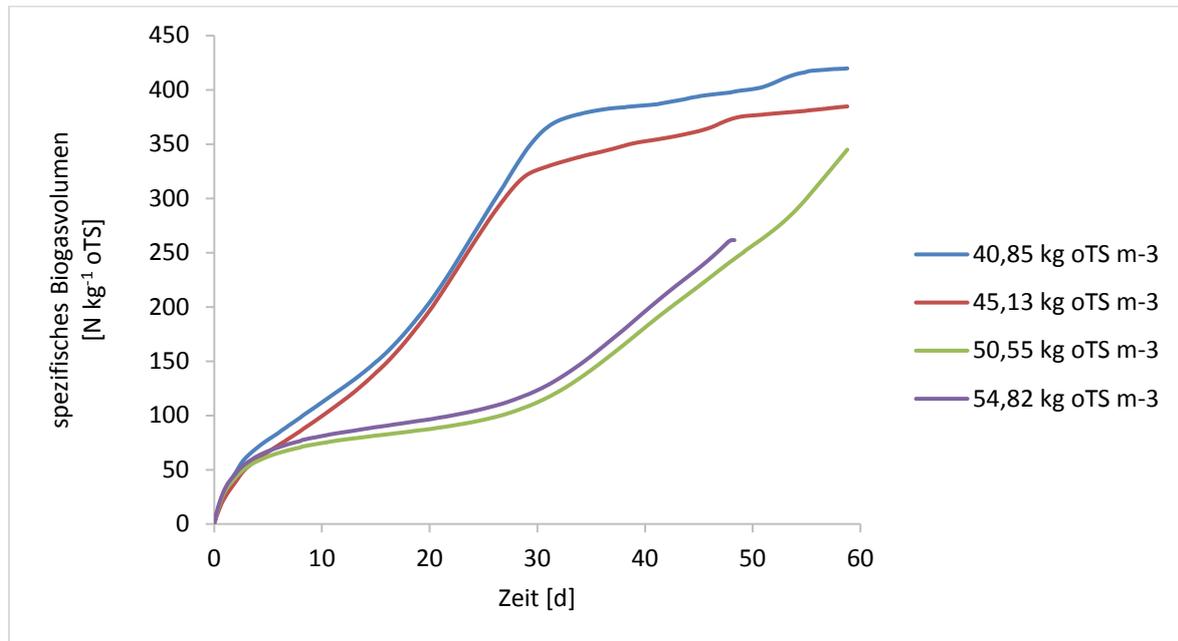


Abbildung 8: Biogasvolumen bezogen auf die eingesetzte Menge an oTS von Versuch A

Die Fermenter A1 und A2 zeigten im Gegensatz zu den Fermentern A3 und A4 lediglich eine lag-Phase von etwa 10 Tagen bevor die Methanbildungsrate anstieg (Abbildung 9). Außerdem erreichte in diesen Fermentern die Methanbildungsrate die höchsten Werte mit  $0,65 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ . Im Anschluss fiel die Methanbildungsrate bis Tag 30 auf Werte um  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ . In den Versuchen mit den Fermentern A3 und A4 und dem höchsten Anteil an zugesetzter oTS dauerte die lag-Phase 20 Tage. Anschließend stieg die Methanbildungsrate auch nur langsam an. Die höchsten Werte wurden hier erst an Tag 56 bei Fermenter A3 und Tag 46 bei Fermenter A4 gemessen. Die Methanbildungsrate erreicht in Fermenter A3 einen Wert von  $0,37 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  und  $0,31 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ . Auffällig ist das rapide Absinken der Methanbildungsrate in den Fermentern A3 und A4 gegen Ende des Gärprozesses. Fermenter A4 brach bereits nach 48 Tagen in der Methanproduktion ein. Zudem war ein Prozessversagen erkennbar, weshalb der Versuch mit diesem Fermenter vorzeitig beendet werden musste.

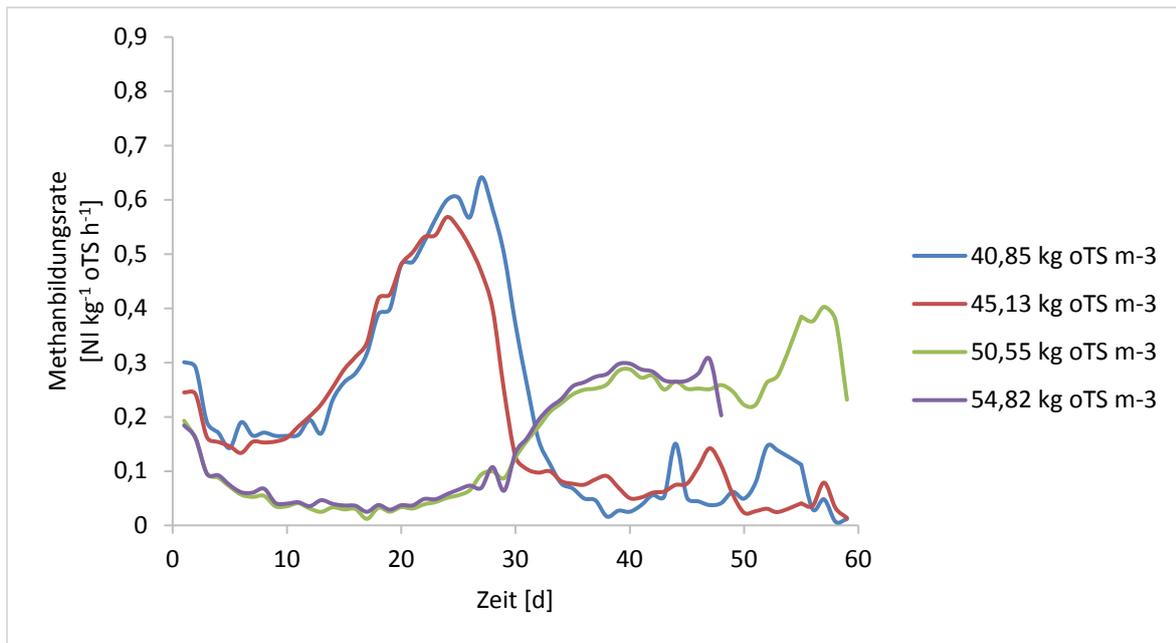


Abbildung 9: Methanbildungsrate über die Zeit von Versuch A

#### 4.1.2 pH- und FOS/TAC-Werte

Der pH-Wert zu Beginn der Versuche lag bei 7,2 – 7,5. Insgesamt zeigte sich ein über den Gärprozess stark schwankender pH-Wert in Abhängigkeit von der Menge an eingebrachtem organischem Material. Dabei stieg ab Tag 10 der pH-Wert in den Fermentern A1 und A2 kontinuierlich bis auf einen Wert von 8,2 an. Anschließend sanken die pH-Werte wieder leicht auf Werte von 8,1. Zusammen

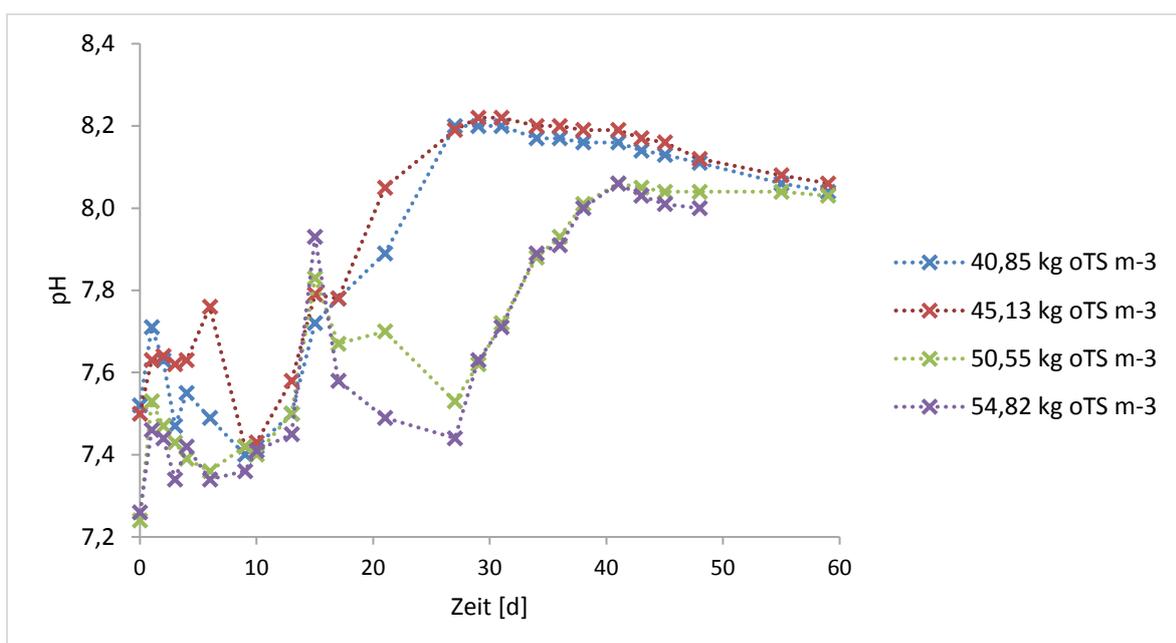


Abbildung 10: pH-Messpunkte über die Zeit gemessen in den Fermentern A1-A4

mit einem steigenden pH-Wert konnte auch eine Zunahme der Methanbildungsrate beobachtet werden. Die Fermenter A3 und A4 benötigten bis Tag 27, bevor sie sich stabilisierten und der pH-Wert kontinuierlich auf 8,0 – 8,1 anstieg. Als sich der pH-Wert langsam stabilisierte, stieg auch in beiden Fermentern die Methanbildungsrate an. Analog zu den Fermentern A1 und A2 blieb anschließend auch hier der pH-Wert bis zum Versuchsende nahezu konstant. Abbildung 10 zeigt den Verlauf der pH-Werte über den gesamten Versuchszeitraum.

Die FOS/TAC-Werte der Fermenter A1 und A2 stiegen zu Beginn des Versuchs kontinuierlich bis Tag 10 auf Werte von 0,43 (Abbildung 11). Anschließend sank der FOS/TAC-Wert kontinuierlich auf 0,1 und blieb bei diesem Wert bis zum Versuchsende konstant. Mit den sinkenden FOS/TAC-Werten ging ein steigender pH-Wert einher. Die Methanbildungsrate stieg ebenfalls mit fallenden FOS/TAC-Werten an. Hingegen zeigten die Fermenter A3 und A4 bereits zu Beginn starke Schwankungen. Fermenter 3 erreichte Werte von 0,85 an Tag 6. Fermenter A4 mit zusätzlich zugesetztem Stroh erreichte einen maximalen Wert von 0,78 an Tag 9.

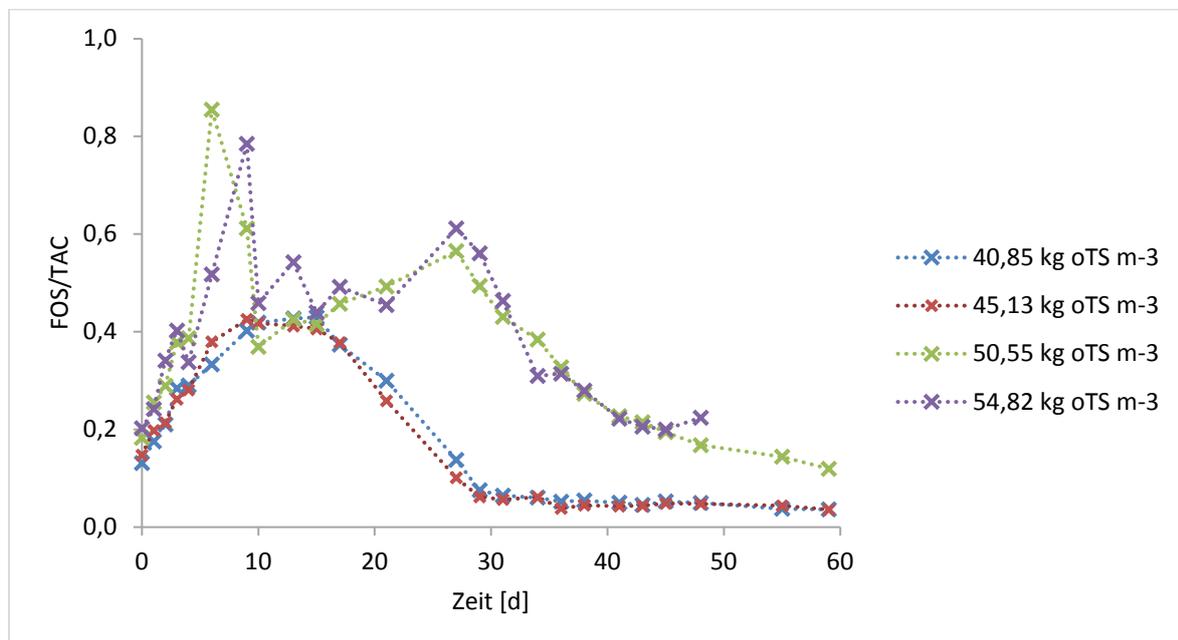


Abbildung 11: FOS/TAC-Messpunkte über die Zeit in den Fermentern A1-A4

Ab Tag 27 fiel in beiden Fermentern der FOS/TAC-Wert analog zu den steigenden pH-Werten. Bei beiden Fermentern wurde ebenfalls der Zusammenhang zwischen fallenden FOS/TAC-Werten und steigender Methanbildungsrate deutlich. Ab Tag

38 wurden in beiden Fermentern Werte von unter 0,3 erreicht. Dieser Wert wurde bis zum jeweiligen Versuchsende nicht mehr überschritten.

#### 4.1.3 Flüchtige organische Säuren

Es wurden die flüchtigen organischen Säuren Buttersäure, Ethanol, Propionsäure, Essigsäure und Aceton bestimmt. Die Gesamtkonzentration der flüchtigen organischen Säuren schwankte in allen vier Fermentern über den gesamten Versuchszeitraum. Zwischen einzelnen Spitzen sank die Konzentration an organischen Säuren immer wieder stark ab. Lediglich ab der Mitte des Versuchszeitraums stabilisierten sich die Werte etwas. Die höchste Akkumulation organischer Säuren wurde in Fermenter A1 mit dem niedrigsten organischen Input gemessen. Der gemessene Wert lag hier bei  $8,3 \text{ g L}^{-1}$ . Der höchste gemessene Wert in Fermenter A2 betrug  $5,4 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 15. In Fermenter A3 wurde an Tag 9 ein maximaler Wert von  $7,2 \text{ mg ml}^{-1}$  gemessen. Fermenter A4 erreichte einen Wert von  $6,3 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 21. Der Verlauf der Gesamtkonzentration an organischen Säuren ist in Abbildung 12 dargestellt.

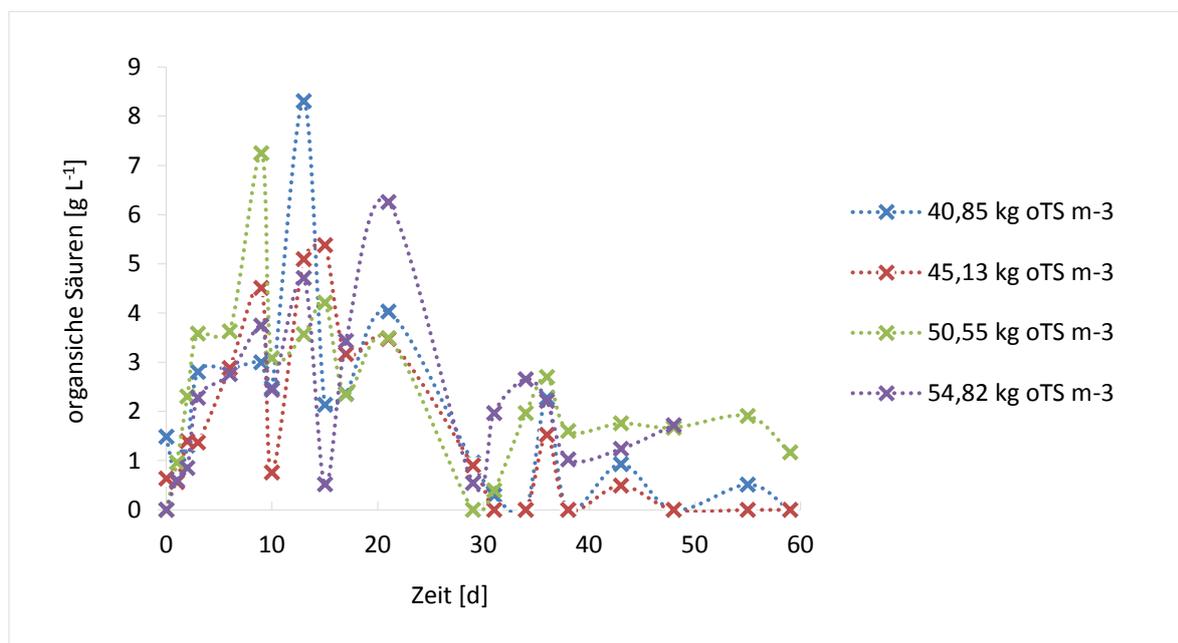


Abbildung 12: Konzentrationen der organischen Säuren zu verschiedenen Messzeitpunkten von Versuch A

Die Konzentration der Essigsäure schwankte ebenfalls über den Versuchszeitraum in allen Fermentern. Der Verlauf der Essigsäurekonzentration

aller vier Fermenter ist in Abbildung 13 dargestellt. Fermenter A1 erreichte einen maximalen Wert von  $8 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 13. Mit dem Einsetzen der Methanbildung nahm auch die Konzentration an Essigsäure wieder ab. Der pH-Wert blieb trotz der hohen Konzentration stabil. Lediglich die FOS/TAC-Werte bewegten sich zu diesem Zeitpunkt um 0,4. An Tag 21 erreichte die Konzentration nochmals einen Wert von  $4 \text{ g L}^{-1}$ . Im Anschluss waren nur noch geringe Konzentrationen an Essigsäure nachweisbar.

Fermenter A2 zeigte trotz der gleichen Menge an organischem Input deutlich niedrigere Essigsäurekonzentrationen. Bereits an Tag 9 wurden  $4 \text{ g L}^{-1}$  erreicht. Nach einem kurzen Abfall auf  $0,8 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 8 stieg die Konzentration an Tag 13 wieder auf  $5,1 \text{ g L}^{-1}$  an. Anschließend kam es erneut zu einem kurzen Abfall der Konzentration auf  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 15, verbunden mit einem erneuten Anstieg auf  $3,3 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 21. Ab Tag 21 sank die Konzentration auf unter  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

Fermenter A3 zeigte ein Maximum von  $6,2 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 9. Zu diesem Zeitpunkt war die Methanbildungsrate gering. pH- und FOS/TAC-Werte waren zu diesem Zeitpunkt auf einem niedrigen bzw. hohen Niveau. Nach diesem

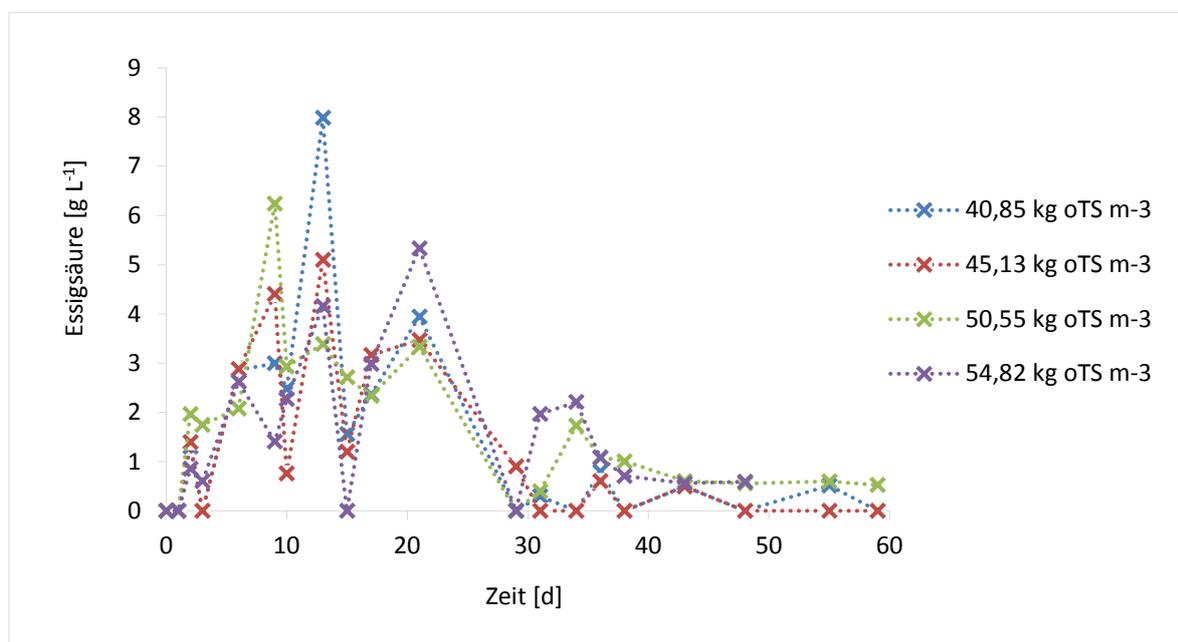


Abbildung 13: Essigsäurekonzentration zu verschiedenen Messzeitpunkten von Versuch A

Maximum hielten sich die Essigsäurekonzentrationen auf einem Niveau von  $3 \text{ g L}^{-1}$ . Erst nach Tag 21 fiel die Essigsäurekonzentration auf unter  $1 \text{ g L}^{-1}$  ab. Zu

diesem Zeitpunkt begann die Methanbildungsrate langsam zu steigen. An Tag 34 kam es nochmals zu einem kurzen Anstieg der Konzentration auf  $1,7 \text{ g L}^{-1}$ . Anschließend sank die Essigsäurekonzentration auf unter  $1 \text{ g L}^{-1}$  ab.

Fermenter A4 zeigte von allen Versuchen die größten Schwankungen in der Essigsäurekonzentration. An Tag 13 wurde ein Wert von  $4,1 \text{ g L}^{-1}$  erreicht. Bereits an Tag 15 konnte keine Essigsäure mehr nachgewiesen werden, während an Tag 21 bereits die maximale Konzentration von  $5,3 \text{ g L}^{-1}$  erreicht wurde. Im Anschluss konnte an Tag 29 wiederum keine Essigsäure mehr nachgewiesen werden. An Tag 32 konnten bereits wieder  $2 \text{ g L}^{-1}$  nachgewiesen werden. Bis zum Versuchsende fielen die Werte auf Konzentrationen um  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

Wie bereits die Essigsäurekonzentrationen schwankten auch die Propionsäurekonzentrationen über den gesamten Versuchszeitraum. Der Verlauf ist in Abbildung 14 graphisch dargestellt. Fermenter A1 erreichte bereits an Tag 2 mit  $2,2 \text{ g L}^{-1}$  den höchsten Wert aller Fermenter. An Tag 6 war keine Propionsäure mehr nachweisbar. An Tag 15 konnten wiederum  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  nachgewiesen werden. Zu Tag 17 konnte keine Propionsäure festgestellt werden. Anschließend stieg die Konzentration an Propionsäure auf  $1 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 29, wobei im Anschluss an Tag 31 keine Propionsäure nachgewiesen werden konnte. Zu Tag 36 wurde nochmals eine Konzentration von  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  gemessen werden. Ab Tag 38 konnte kein Nachweis von Propionsäure mehr erbracht werden.

Fermenter A2 zeigte bereits zu Beginn des Versuchs Propionsäurekonzentrationen von  $0,6 \text{ g L}^{-1}$ . An Tag 2 konnte kein Nachweis erbracht werden, an Tag 4 jedoch lag die gemessene Konzentration wieder bei  $0,7 \text{ g L}^{-1}$ . Zwischen Tag 6 und Tag 13 konnten keine bzw. nur sehr geringe Konzentrationen nachgewiesen werden. An Tag 15 wurde die maximale Konzentration von  $1,6 \text{ g L}^{-1}$  gemessen. Anschließend konnte von Tag 17 bis 34 kein Nachweis mehr erbracht werden. An Tag 36 wurde nochmals ein Wert von  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  gemessen. Im Anschluss war bis Versuchsende keine Propionsäurekonzentration mehr nachweisbar.

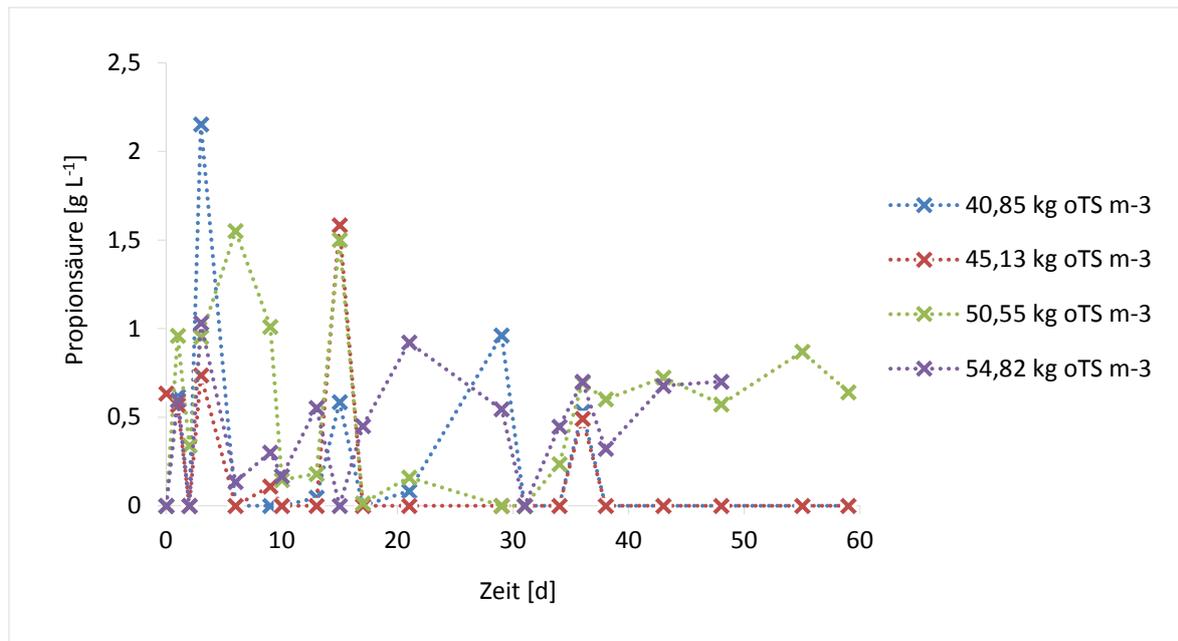


Abbildung 14: Propionsäurekonzentrationen zu verschiedenen Messzeitpunkten von Versuch A

Fermenter A3 zeigte zu Versuchsbeginn Werte von  $1 \text{ g L}^{-1}$  bis zu einem maximalen Wert von  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 6. Dazwischen kam es ebenfalls zu einem Abfall in der Propionsäurekonzentration, ebenso wie im Anschluss, wobei die Werte auf  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  fielen. An Tag 15 konnten nochmals  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  nachgewiesen werden, anschließend fiel die Konzentration wieder unter die Nachweisgrenze ab. Bis Tag 31 konnte kein Nachweis erbracht werden bzw. nur geringe Konzentrationen nachgewiesen werden. Nach Tag 31 bis zum Versuchsende stieg die Konzentration an Propionsäure im Gegensatz zu den Fermentern A1 und A2 wieder auf Werte zwischen  $0,2$  und  $0,9 \text{ g L}^{-1}$  an.

Der Fermenter A4 mit einem Input von  $54,82 \text{ kg oTS m}^{-3}$  zeigte von allen Fermentern das niedrigste Maximum mit  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  an Tag 3. Wie bereits in den anderen Fermentern kam es auch hier zu Schwankungen in der nachgewiesenen Propionsäurekonzentration. Die Konzentration an Propionsäure erreichte an Tag 13 wieder  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  und war anschließend an Tag 15 nicht mehr nachweisbar. Zwischen Tag 15 und 31 erreichten die Konzentrationen Werte von  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  bis  $0,9 \text{ g L}^{-1}$ . An Tag 31 war kurzzeitig keine Propionsäure nachweisbar, wobei im Anschluss die Konzentration bis zum Versuchsende wieder auf Werte von bis zu  $0,7 \text{ g L}^{-1}$  anstieg.

#### 4.1.4 Beurteilung des Gärrestes

Der Gärrest zeigte eine Reduktion an TS und einen deutlichen Abbau an oTS. Der oTS-Abbau wurde bereits zu Beginn des Kapitels besprochen. Den niedrigsten Anteil an TS mit 4,1 % zeigte hier Fermenter A1, der auch den geringsten Input an TS hatte. Fermenter A3 zeigte hingegen mit 5,35 % den höchsten Wert. Der prozentuale Anteil an TS war in den Fermentern A1 und A2 deutlich geringer als in den Fermentern A3 und A4. Gleiches galt für den Anteil an oTS. Hier hatte der Fermenter A2 den niedrigsten Anteil und gleichzeitig auch den höchsten Abbau an oTS. Dem gegenüber wurde der höchste Anteil an oTS in Fermenter A4

*Tabelle 10: Parameter des Gärrestes in Versuch A*

Fermenter	TS [%]	oTS [%]	oTS-Abbau [%]	C [% TS]	N [% TS]
A1	4,10	57,81	43,38	30,66	4,21
A2	4,16	55,45	50,88	30,82	4,15
A3	5,35	62,52	38,15	34,62	4,02
A4	5,13	73,31	33,12	40,66	4,09

gemessen, wobei dieser auch den geringsten Abbau an oTS zeigte. Ebenfalls abgenommen hat der prozentuale Anteil an elementarem Kohlenstoff (Tabelle 11). Der Anteil an elementarem Kohlenstoff war in Fermenter A4 mit 41 % am höchsten. Der Anteil an elementarem Stickstoff war in Fermenter A3 mit 4 % am geringsten und in Fermenter A1 mit 4,2 % am höchsten. In Tabelle 10 sind die wichtigsten Parameter des Gärrestes dargestellt.

*Tabelle 11: Bilanzierung des Kohlenstoffanteils von Versuchsbeginn und Versuchsende*

Fermenter	C <sub>Anfang</sub> [g]	C <sub>Ende</sub> [g]	C <sub>Differenz (Anfang-Ende)</sub> [g]
A1	235,76	122,65	113,11
A2	257,33	123,28	134,05
A3	302,98	173,12	127,86
A4	324,55	188,33	136,22

## 4.2 Biogasproduktion aus Reststoffmischungen

Um die Potentiale von Schlachtabfällen zur Biogasgewinnung zu evaluieren, wurden drei Versuche mit insgesamt 11 Fermentern im Batch-Verfahren durchgeführt. Zwischen den Versuchen unterschieden sich die Raumbelastungen der einzelnen Fermenter sowie deren Laufzeit. In Versuch D wurden je zwei Fermenter jeweils mit und ohne Panseninhalt sowie Material aus der Viehwagenwäsche beschickt, um einen eventuellen Einfluss von strukturreichem Material darstellen zu können. Tabelle 2 und Tabelle 7 zeigen die eingesetzten Substratmengen, Gesamt-TS, Gesamtinput an oTS, den pH-Wert zu Beginn des Prozesses und das C/N-Verhältnis des eingesetzten Materials. Bei der Berechnung der einzubringenden Reststoffe wurde darauf geachtet, möglichst das Verhältnis der tatsächlich anfallenden Mengen an Schlachtabfällen des Betriebs abzubilden. Aus diesem Grund war die Menge an eingesetzten Flotatfetten am höchsten. Material aus der Viehwagenwäsche, Darminhalt, Panseninhalt und Blut fielen in dieser Reihenfolge abnehmend an und wurden dementsprechend eingesetzt. Der pH-Wert zu Beginn der Versuche zeigte nur unwesentliche Unterschiede, er lag in allen Fermentern zwischen 7,9 und 8,2. Im Gegensatz dazu schwankte das C/N-Verhältnis zwischen 8 und 14. Vor allem Versuch B zeigte hier die niedrigsten Werte. Die Charakteristika der einzelnen eingesetzten Komponenten sind in Tabelle 2 dargestellt.

### 4.2.1 Biogas- und Methanerträge

Tabelle 12 zeigt eine Übersicht über die Prozessparameter sowie die erzielten Erträge. Versuch B wurde im Gegensatz zu den Versuchen C und D mit nur drei Fermentern durchgeführt. Der Gesamtinput an oTS war im Vergleich zu den Versuchen C und D bei Versuch B am höchsten. Ebenso war die Laufzeit bei diesem Versuch mit 50 Tagen um einen Tag länger als in den Versuchen C und D. Der spezifische Ertrag sowohl an Biogas als auch an Methan stieg mit zunehmendem Gesamtinput an oTS und lag zwischen  $83 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$  und  $186 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$  sowie  $56 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$  und  $125 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$ . In Abbildung 15a ist der Verlauf des spezifischen Biogasertrags über den gesamten Versuchszeitraum graphisch dargestellt. Die durchschnittliche Methankonzentration bewegte sich zwischen 65 % und 70 %. Der prozentuale oTS-Abbau lag zwischen 20 % und

26 %. Der niedrigste Wert wurde in Fermenter B1 gemessen, der höchste in Fermenter B2.

In Versuch C wurde der geringste Input an oTS im Vergleich zu B und D zugegeben. Dabei wurden die höchsten Werte beim spezifischen Biogasertrag sowie beim spezifischen Methanertrag erreicht. Der spezifische Biogasertrag lag zwischen  $187 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$  und  $305 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$ . Abbildung 15b zeigt den Verlauf des spezifischen Biogasertrags von Versuch C über den gesamten Versuchszeitraum. Der spezifische Methanertrag lag zwischen  $122 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$  und  $222 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$ . Auffällig war hier die hohe durchschnittliche Methankonzentration in Fermenter C4 von 77 %. Fermenter C1 - C3 erreichten die Werte von Versuch B. Die durchschnittliche Methankonzentration lag hier zwischen 64 % und 67 %. Der Abbau an oTS lag mit 45 % bis 47 % deutlich

*Tabelle 12: Übersicht von Versuch B-D über den Gesamtinput, den spezifischen Biogasertrag, den spezifischen Methanertrag, die durchschnittliche Methankonzentration, oTS-Abbau und Laufzeit*

	Gesamtinput [kg oTS m <sup>-3</sup> ]	Spezifischer Biogasertrag [NI kg <sup>-1</sup> oTS]	Spezifischer Methanertrag [NI kg <sup>-1</sup> oTS]	durchschnittliche Methan- konzentration [%]	oTS- Abbau [%]	Laufzeit [d]
B1	36,06	82,93	56,11	65,82	19,61	50
B2	41,99	116,50	74,54	64,38	25,98	50
B3	55,27	186,54	125,25	69,63	24,09	50
C1	22,28	186,76	121,82	67,30	46,39	49
C2	26,31	287,96	188,74	65,64	45,79	49
C3	31,36	283,17	185,60	63,89	46,95	49
C4	36,41	305,47	222,14	77,10	44,71	49
D1	31,45	145,01	92,39	58,98	18,38	49
D2	34,05	160,05	102,08	64,78	26,99	49
D3	40,65	262,42	174,92	68,97	44,97	49
D4	48,45	220,98	153,08	64,87	40,06	49

höher als bei Versuch B. Vor allem Fermenter C4 mit einem Input an oTS von  $36,41 \text{ kg oTS m}^{-3}$  hatte sowohl den höchsten spezifischen Biogasertrag als auch den höchsten spezifischen Methanertrag aller Fermenter.

Bei Versuch D lag der Gesamtinput an oTS mit  $31,45 \text{ kg oTS m}^{-3}$  bis  $48,45 \text{ kg oTS m}^{-3}$  höher als in Versuch C, jedoch niedriger als in Versuch B. Der

spezifische Biogasertrag lag zwischen  $145 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$  und  $262 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$ , wobei der höchste Ertrag in Fermenter D3 mit einem Input von  $40,65 \text{ kg oTS m}^{-3}$  erreicht wurde. Abbildung 15c zeigt den Verlauf des spezifischen Biogasertrags über den gesamten Versuchszeitraum von Versuch D. Ähnliche Daten zeigte der spezifische Methanertrag. Hier lagen die Werte zwischen  $92 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$  und  $175 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$ . Die durchschnittliche Methankonzentration reichte von 59 % bis 69 %, wobei Fermenter D3 auch hier die höchste Konzentration zeigte. Bei Betrachtung des prozentualen oTS-Abbaus war der Abbau in Fermenter D3 am höchsten. Die ermittelten Werte lagen für Versuch D zwischen 18 % und 45 %. Der niedrigste Wert wurde in Fermenter D1 gemessen.

Die Verläufe des spezifischen Biogasertrags entwickelten sich in den Versuchen deutlich unterschiedlich. Abbildung 15a-c zeigen den Verlauf des spezifischen Biogasertrags über den gesamten Versuchszeitraum. Während in Versuch B bei den Fermentern B1 und B2 der spezifische Biogasertrag in den ersten Tagen anstieg, zeigte sich bei Fermenter B3 mit dem höchsten Gesamtinput an oTS erst gegen Tag 15 ein deutlicher Anstieg der Kurve.

Bei Versuch C stiegen die Kurven des spezifischen Biogasertrags gleich zu Beginn des Versuches in allen Fermentern steil an. Mit fortwährendem Versuch flachten die Kurven erwartungsgemäß ab.

Versuch D zeigte in den Fermentern D1 und D2 von Beginn an einen steilen Kurvenanstieg, während die Steigung in den Fermentern D3 und D4 erst gegen Tag 15 deutlich zunahm. Entgegen der Erwartungen zeigte Fermenter D3 den höchsten spezifischen Biogasertrag.

In Versuch B erreichte die Methanbildungsrate in den Fermentern B1 und B2 bereits in den ersten 10 Tagen nach Versuchsbeginn die höchsten Werte (Abbildung 16a). Fermenter B1 erreichte an Tag 3 eine Methanbildung von  $0,2 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ . Im weiteren Verlauf sank die Methanbildungsrate auf unter  $0,5 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  ab und blieb bis Versuchsende konstant auf diesem Niveau. Die Methanbildungsrate in Fermenter B2 stieg ebenfalls bereits kurz nach Versuchsbeginn an und erreichte an Tag 8 das Maximum von  $0,18 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ .

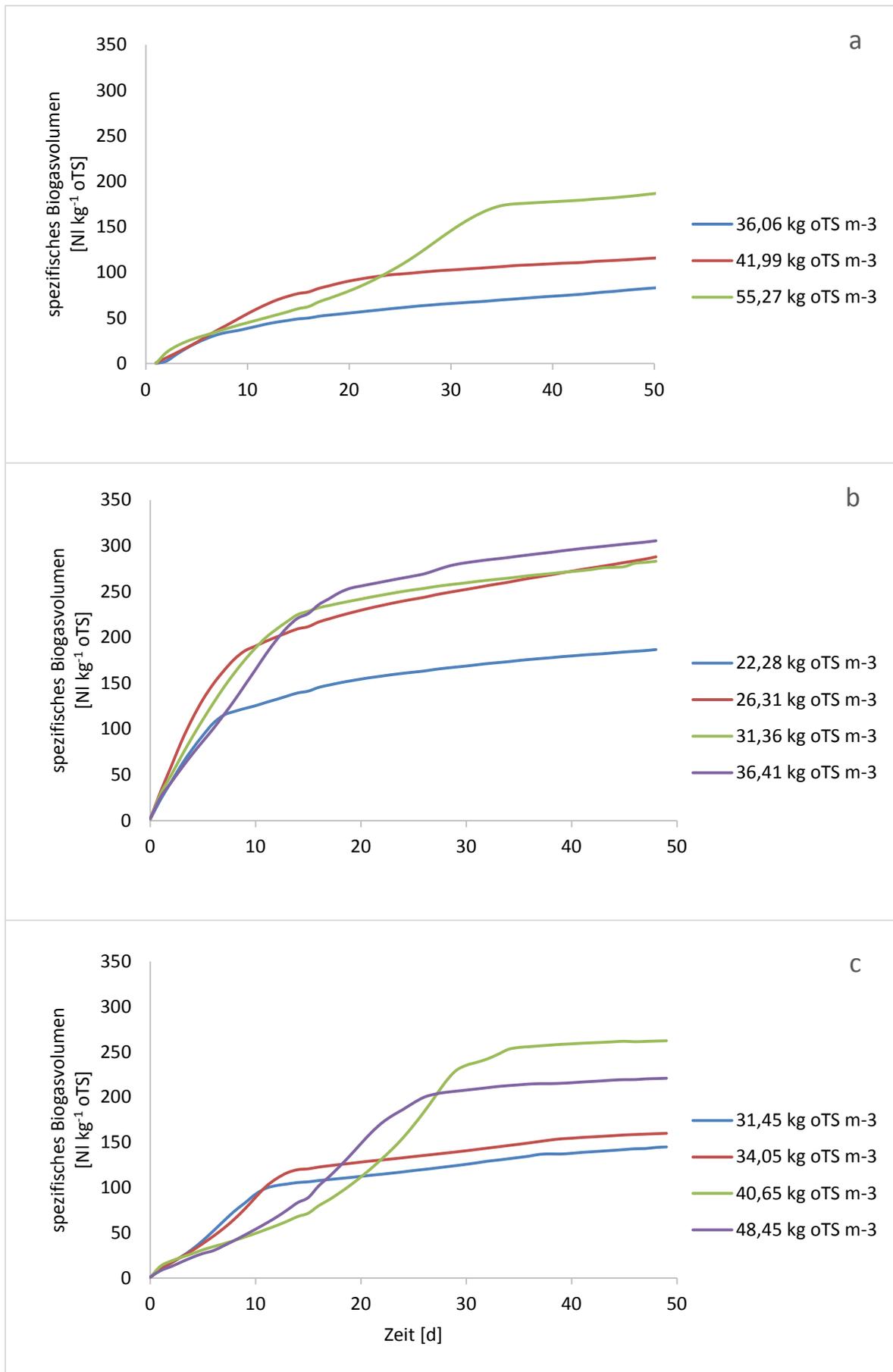


Abbildung 15a-c: spezifischer Biogasertrag bezogen auf die eingesetzte Menge an oTS; a.) Versuch B; b.) Versuch C; c.) Versuch D

Im Gegensatz zu Fermenter B1 lag die Methanbildung hier mit 12 Tagen deutlich länger über  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ . Im Anschluss an die maximale Methanbildung fiel selbige bis Versuchende kontinuierlich ab. Ab Tag 21 lag die Methanbildungsrate unter  $0,5 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ . Fermenter B3 mit dem höchsten Input von  $55,27 \text{ kg oTS m}^{-3}$  schwankte in seiner Methanbildung während des Versuchs. Zu Beginn stieg auch hier die Methanbildung kurz nach Versuchsbeginn auf  $0,2 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  an Tag 1 an. Anschließend sank die Bildungsrate wieder auf unter  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ . Ab Tag 11 stieg die Methanbildung erneut an und erreichte an Tag 27  $0,27 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ .

Versuch C zeigte eine deutlich andere Entwicklung der Methanbildung (Abbildung 16b). In allen vier Fermentern stieg die Methanbildung gleich zu Beginn des Versuchs deutlich an. 20 Tage nach Versuchsbeginn war die Methanbildung in allen vier Fermentern unter  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  abgesunken und hielt sich auf diesem Niveau stabil bis zum Versuchsende. Im Gegensatz zu Versuch B lag bei Versuch C die maximale Methanbildungsrate um den Faktor drei höher. Fermenter C1 erreicht eine maximale Methanbildungsrate von  $0,64 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  bereits an Tag 2 bei einem Input an organischem Material von  $22,28 \text{ kg oTS m}^{-3}$ . Die Methanbildungsrate sank im Anschluss an den Maximalwert kontinuierlich ab. Bereits ab Tag 10 reduzierte sich die Methanbildung auf unter  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  und blieb bis Versuchsende unter diesem Wert. Fermenter C2 mit einem organischen Input von  $26,31 \text{ kg oTS m}^{-3}$  erreichte die maximale Methanbildungsrate ebenfalls bereits an Tag 2. Mit einem maximalen Wert von  $0,86 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  war die Methanbildungsrate die höchste von allen vier Fermentern. Wie bereits in Fermenter C1 sank die Methanbildung im Anschluss kontinuierlich ab. Ab Tag 18 bis zum Versuchsende lag die Methanbildung durchgehend unter  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ . Der dritte Fermenter C3 erreichte eine maximale Methanbildungsrate von  $0,57 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  an Tag 3. Ab Tag 16 sank die Methanbildungsrate unter  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  und blieb bis zum Versuchsende unter diesem Wert. Im Vergleich zu den Fermentern C1 und C2 sank die Methanbildungsrate deutlich langsamer ab. Fermenter C4 mit dem höchsten organischen Input von  $36,41 \text{ kg oTS m}^{-3}$  erreichte eine maximale Methanbildung von  $0,63 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  an Tag 9. Wie bereits in den anderen Fermentern setzte von Beginn an eine Methanbildung ein, allerdings stieg diese im Vergleich zu den

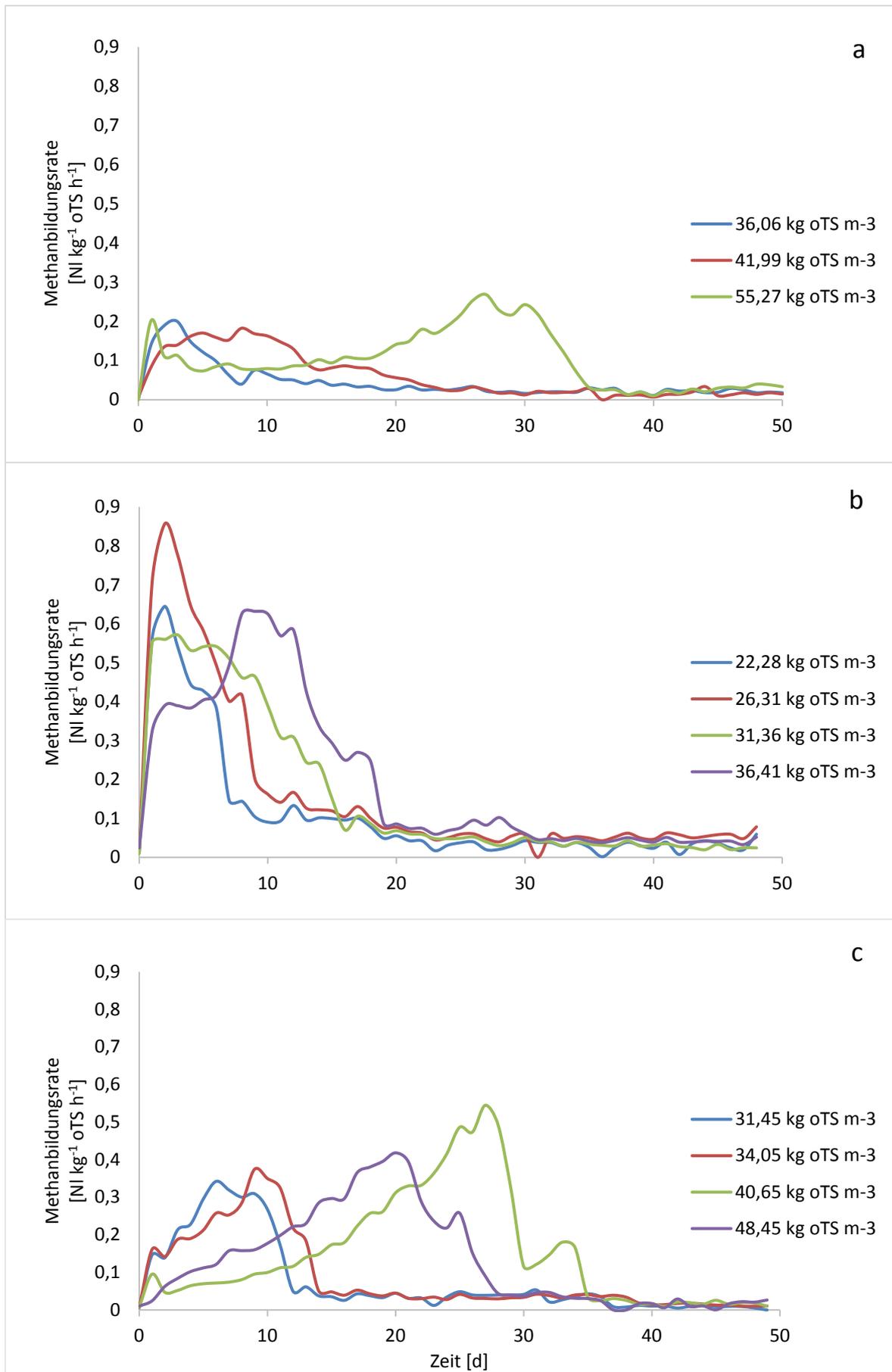


Abbildung 16a-c: Methanbildungsrate über die Zeit; a.) Versuch B; b.) Versuch C; c.) Versuch D

anderen drei Fermentern im Verlauf weiter an. Im Anschluss an den maximalen Wert sank die Methanbildung langsam ab. Zwischen Tag 19 und Tag 26 fiel die Methanbildungsrate kurzzeitig auf unter  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  ab, erreichte aber ab Tag 27 wieder Werte über  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ . Ab Tag 28 fiel die Methanbildungsrate bis zum Versuchsende unter  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ .

Versuch D erreichte im Vergleich zu Versuch C wesentlich geringere Methanbildungsraten (Abbildung 16c). Der Input an organischem Material lag im Mittel zwischen Versuch B und C. Die maximale Methanbildung setzte bei diesem Versuch ebenfalls deutlich später ein. Zusätzlich wurden hier im Gegensatz zu den anderen Versuchen Panseninhalt und Material aus der Viehwagenwäsche als potentielle Biofilmträger nur den Fermentern D2 und D4 zugegeben. Fermenter D1 erreichte eine maximale Methanbildungsrate von  $0,34 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  an Tag 6 bei einem Input an organischem Material von  $31,45 \text{ kg oTS m}^{-3}$ . Damit lag die maximale Methanbildung deutlich unter der des Fermenters C3 mit der gleichen Inputmenge an oTS. Ab Tag 12 blieb die Methanbildungsrate kontinuierlich bis zum Versuchsende unter  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ . Fermenter D2 zeigte einen ähnlichen Verlauf wie Fermenter D1. Die maximale Methanbildung konnte im Vergleich an Tag 9 mit  $0,37 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  gemessen werden. Bis Tag 14 fiel die Methanbildungsrate unter  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  ab und blieb unter diesem Wert bis zum Versuchsende konstant. Die Methanbildungsrate stieg im dritten Fermenter D3 bis Tag 27 kontinuierlich auf  $0,54 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  an. Dies stellt in Versuch D auch den höchsten gemessenen Wert dar. Bis Tag 35 fiel die Methanbildungsrate unter  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  ab und blieb bis Versuchsende auf diesem Niveau. Im Gegensatz zu D3 erreichte Fermenter D4 mit strukturreichem Material die maximale Methanbildungsrate bereits an Tag 20. Der maximal gemessene Wert lag bei  $0,42 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$ . Die Methanbildungsrate fiel im Anschluss bis Tag 27 auf  $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS h}^{-1}$  ab.

#### 4.2.2 pH- und FOS/TAC-Werte

Die gemessenen pH- und FOS/TAC-Werte werden aufgrund der kausalen Zusammenhänge im Folgenden gemeinsam besprochen. In den Abbildung 17a-c und Abbildung 18a-c sind die gemessenen Werte der Versuche B, C und D

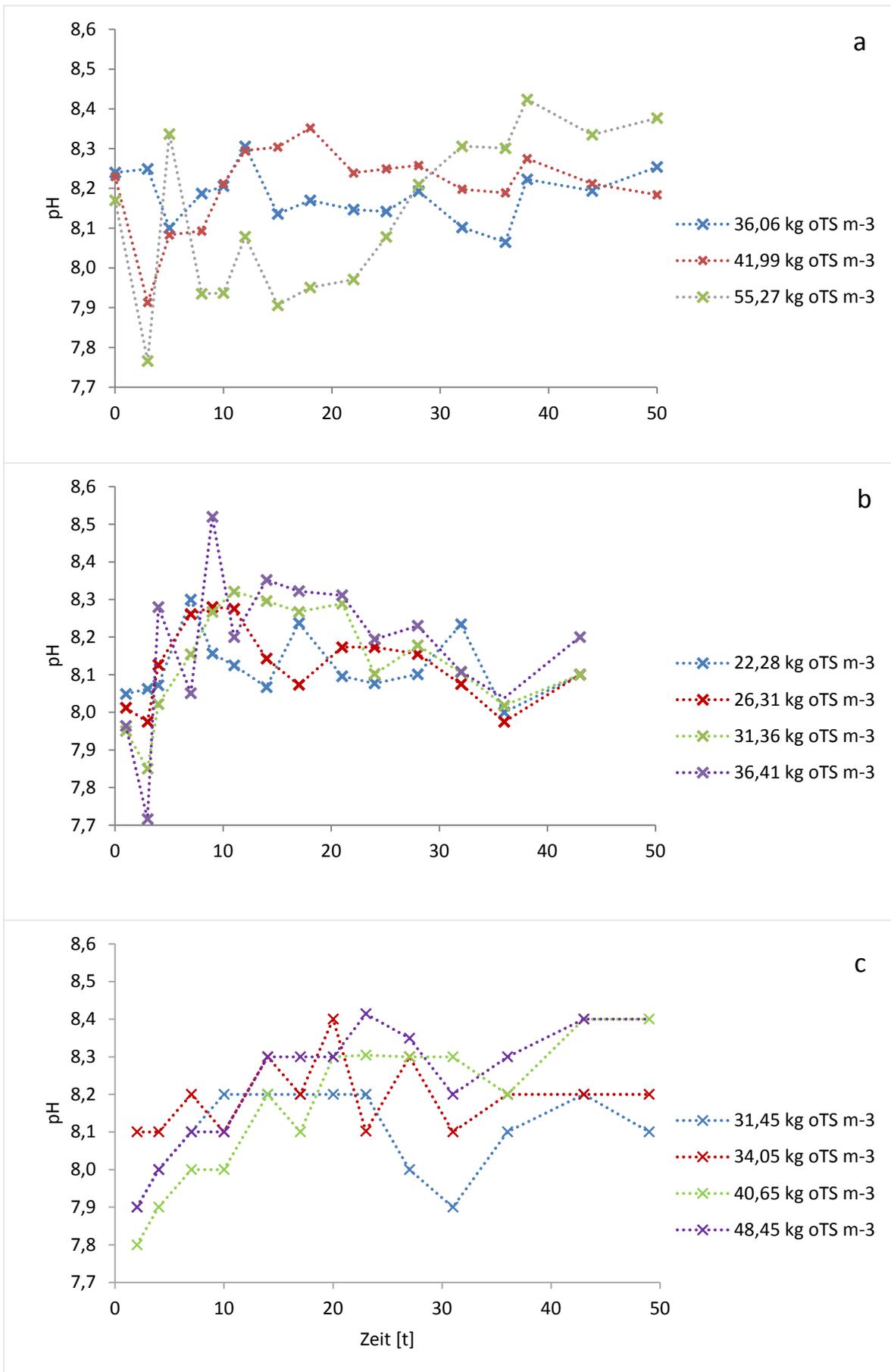


Abbildung 17a-c: pH-Messpunkte über die Zeit; a.) Versuch B; b.) Versuch C; c.) Versuch D

graphisch dargestellt. Insgesamt konnte ein starkes Schwanken der pH-Werte beobachtet werden, während die FOS/TAC-Werte konstanter verliefen. Zudem zeigten die pH-Werte insgesamt hohe Werte, was auf das eingesetzte Substrat zurückgeführt werden kann.

Fermenter B1 in Versuch B startete mit einem pH-Wert von 8,2 (Abbildung 17a) und einem FOS/TAC-Wert von 0,05 (Abbildung 18a). Über den gesamten Versuchszeitraum blieben die pH-Werte zwischen 8,1 und 8,3. Die FOS/TAC-Werte blieben hierdurch ebenfalls auf einem niedrigen Wert von unter 0,1 stabil. Fermenter B2 startete gleichermaßen mit einem pH-Wert von 8,2. Bereits kurz nach Versuchsbeginn kam es bis zum nächsten Messzeitpunkt zu einer leichten Versauerung und einem damit verbundenen Abfall des pH-Wertes auf 7,9. Der FOS/TAC-Wert stieg dadurch leicht auf über 0,1 an. Im weiteren Verlauf stiegen die pH-Werte wieder auf 8,1 bis 8,3 an und blieben bis zum Versuchsende nahezu konstant. Ebenso verhielt es sich mit den FOS/TAC-Werten, die bis Versuchsende unter einem Wert von 0,1 blieben. Größere Schwankungen des pH-Wertes zeigte Fermenter B3, der auch gleichzeitig den höchsten Input an oTS von allen Versuchen beinhaltete. Die Schwankungen reichten von 7,8 bis 8,4. Zu Beginn des Versuchs lag auch hier der pH-Wert bei 8,2 und der FOS/TAC-Wert bei 0,1. Bis Tag 3 fiel der pH-Wert unter 7,8. Gleichzeitig stieg der FOS/TAC-Wert kontinuierlich bis zu einem maximalen Wert von 0,35 an Tag 22 an. Der pH-Wert stieg bis Tag 5 wieder auf 8,3 an und fiel im Anschluss bis Tag 8 wieder auf 7,9 ab. Erst ab Tag 15 kam es wieder zu einem kontinuierlichen Anstieg des pH-Wertes auf Werte über 8,1. Mit dem Anstieg der pH-Werte sanken auch die FOS/TAC-Werte ab Tag 22 kontinuierlich bis zum Versuchsende ab.

Versuch C zeigte in Abhängigkeit vom eingebrachten organischen Material ebenfalls starke Schwankungen des pH-Wertes. Fermenter B1 startete mit einem pH-Wert von 8,0 und stieg gleich zu Beginn auf 8,3 an Tag 7 an. Nach diesem Anstieg fiel der pH-Wert nochmals auf unter 8,1, um anschließend wieder auf 8,3 anzusteigen um im Anschluss auf 8,1 abzufallen. Der FOS/TAC-Wert lag zu Beginn bei 0,1 und blieb auch bis zum Versuchsende konstant unter diesem Wert. Fermenter B2 startete ebenfalls mit 8,0 und stieg im Folgenden kontinuierlich an. An Tag 11 konnte ein Wert von 8,3 gemessen werden. Bis Tag 17 fiel der pH-Wert wieder auf 8,0. Nach einem erneuten kurzen Anstieg sank der pH-Wert nochmals

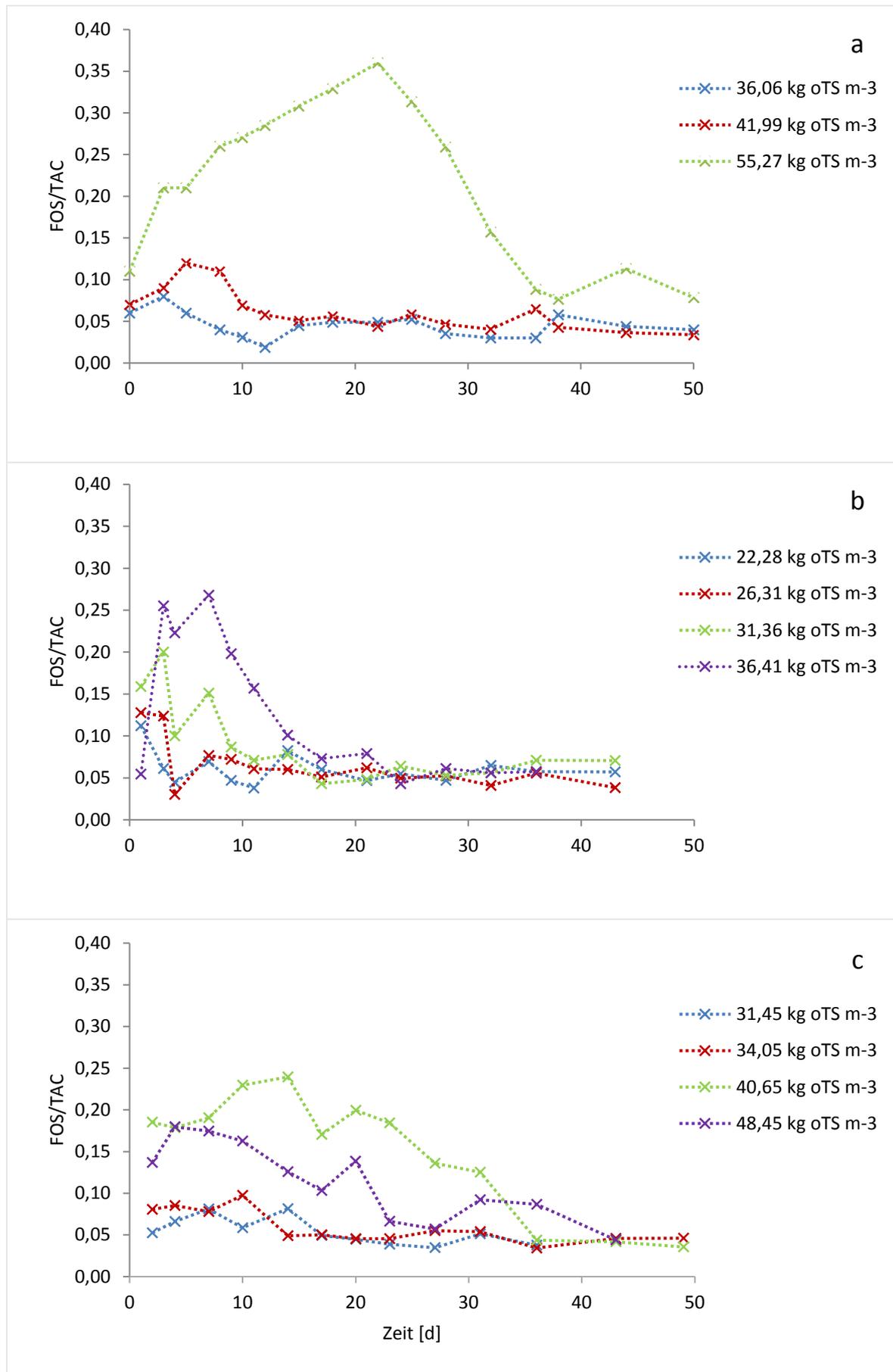


Abbildung 18a-c: FOS/TAC-Messpunkte über die Zeit; a.) Versuch B; b.) Versuch C; c.) Versuch D

auf 8,0 ab. Die FOS/TAC-Werte lagen über den gesamten Versuchszeitraum nicht über 0,1. Der pH-Wert von Fermenter B3 sank zu Beginn des Versuchs von 8,0 auf 7,85 ab. Parallel stieg der FOS/TAC-Wert auf 0,2 an. Im weiteren Verlauf stieg der pH-Wert auf 8,3 an und die FOS/TAC-Werte fielen auf unter 0,1. Bis Tag 36 fiel der pH-Wert nochmals auf 8,0 ab.

Der pH-Wert von Fermenter C4 schwankte über den Versuchszeitraum zwischen 7,7 und 8,5. Obwohl der pH-Wert in Fermenter C4 bis auf 7,7 abfiel und einen geringeren Input an oTS als Fermenter B3 enthielt, stieg der FOS/TAC-Wert lediglich auf 0,25 an. Zu Beginn des Versuchs lag der pH-Wert bei 8,0 und sank bereits in den ersten Tagen auf 7,7 ab. Mit den niedrigen pH-Werten ging eine Erhöhung der FOS/TAC-Werte einher. Nach einem maximalen FOS/TAC-Wert von 0,25 sank selbiger kontinuierlich bis zum Versuchende ab. Der pH-Wert stieg im Anschluss auf 8,3 an und schwankte im weiteren Verlauf zwischen den einzelnen Messungen zwischen 8,0 und 8,5.

Der dritte Versuch D zeigte die geringsten Schwankungen der pH-Werte aller Versuche. Zu Beginn des Versuchs lag der pH-Wert von Fermenter D1 bei 7,9. Dieser Wert stieg bis Tag 23 auf 8,2 an. Im weiteren Verlauf sank der pH-Wert erneut auf 7,9 an Tag 31 ab und stieg anschließend wieder auf 8,2 an. Der FOS/TAC-Wert lag den gesamten Versuchszeitraum unter 0,1. Fermenter D2 mit strukturreichem Material lag zu Beginn bei einem pH-Wert von 8,1. Über den gesamten Versuchszeitraum schwankten die Werte lediglich zwischen 8,1 und 8,4. Die FOS/TAC-Werte blieben ebenfalls über den gesamten Versuchszeitraum unter 0,1. Fermenter D3 startete mit einem pH-Wert von 7,8 und stieg anschließend mit kleinen Schwankungen kontinuierlich auf 8,4 an. Der FOS/TAC-Wert lag bereits zu Beginn des Versuchs bei 0,2 und stieg im weiteren Verlauf auf 0,25 an. Bis Tag 36 sank der FOS/TAC-Wert langsam auf unter 0,1 ab. Bei Fermenter D4 mit zusätzlichem strukturreichem Material lag der Anfangs-pH-Wert bei 7,9 und damit höher als in Fermenter D3 trotz des höheren Inputs an organischem Material. Bis Tag 24 stieg der pH-Wert kontinuierlich auf 8,4 an. Bis Tag 31 sank der pH-Wert nochmals auf 8,2 ab, um bis zum Versuchsende wieder auf 8,4 anzusteigen. Der FOS/TAC-Wert lag bereits zu Beginn bei 0,14 und stieg lediglich auf 0,18 an. Im weiteren Versuchsverlauf sank der FOS/TAC-Wert kontinuierlich bis zum Versuchsende auf unter 0,1 ab.

### 4.2.3 Organische Säuren

Die organischen Säuren wurden lediglich in den Versuchen B und C bestimmt. Folgende Säuren wurden in beiden Versuchen bestimmt: Essigsäure, Buttersäure, Ethanol, Aceton, Acetoin und Propionsäure. Die Konzentration aller gemessenen organischen Säuren ist in Abbildung 19 graphisch dargestellt. In Abbildung 20 und Abbildung 21 sind zusätzlich der Verlauf der Essigsäurekonzentration sowie der Propionsäurekonzentration dargestellt, da es sich hierbei um für den Prozessverlauf besonders relevante Abbauprodukte handelt.

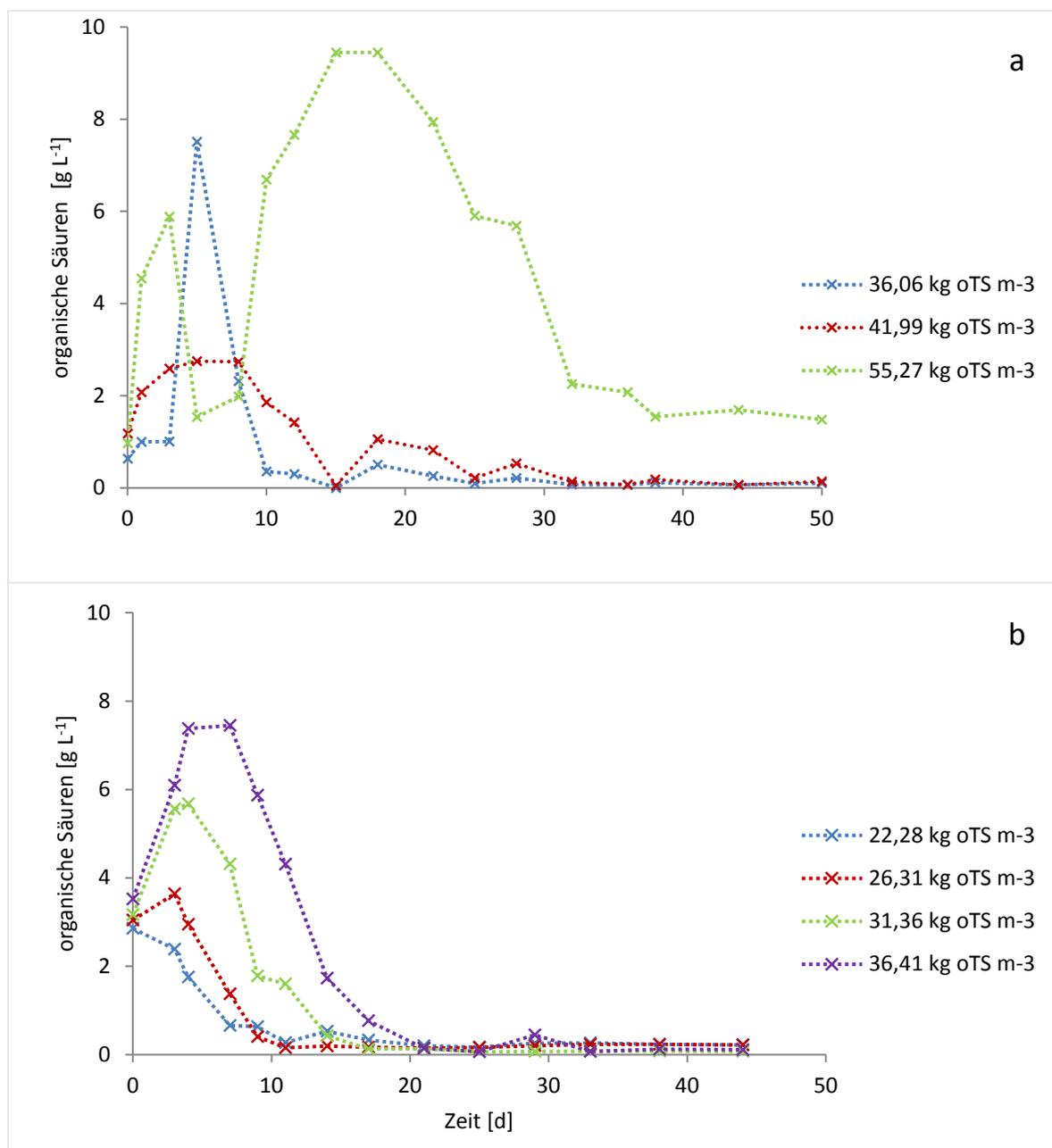


Abbildung 19: Konzentrationen der organische Säuren zu verschiedenen Messzeitpunkten; a.) Versuch B; b.) Versuch C

Bei Versuch B konnten vor allem in Fermenter B3 mit dem größten Input an organischem Material Konzentrationsschwankungen der organischen Säuren beobachtet werden. Während in Fermenter B1 die Konzentration nach Versuchsbeginn bis auf  $8,0 \text{ g L}^{-1}$  zunahm, lag die maximale Gesamtkonzentration von Fermenter B2 lediglich bei  $2,7 \text{ g L}^{-1}$ . Bei Fermenter B3 stieg die Konzentration an organischen Säuren zu Versuchsbeginn auf  $5,9 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 3 an. Anschließend fiel die Konzentration auf  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 5 und  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 8 ab. Ab Tag 8 stieg die Konzentration an organischen Säuren wieder auf den maximalen Wert von  $9,4 \text{ g L}^{-1}$  an. Bis zum Versuchsende sank die Konzentration auf  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  ab.

Die in Versuch C gemessenen Werte waren niedriger als in Versuch B. Der höchste Wert, der in Fermenter C1 gemessen werden konnte, lag bei  $2,9 \text{ g L}^{-1}$ . Die Konzentration fiel im Anschluss bis zum Versuchsende auf 0 ab. Fermenter C2 lag zu Beginn des Versuchs bei  $3,6 \text{ g L}^{-1}$  und sank bis Versuchsende auf  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  ab. Bei Fermenter C3 lag die maximale Konzentration bei  $5,7 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 4. Auch hier sank im Anschluss die Konzentration an organischen Säuren auf unter  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  ab Tag 17 ab. Die höchsten maximalen Konzentrationen in Versuch C konnten in Fermenter C4 gemessen werden. An Tag 4 wurde ein Wert von  $7,4 \text{ g L}^{-1}$  gemessen. Bis Tag 21 sank auch hier die Konzentration auf unter  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  ab.

Die Konzentration der Essigsäure als Vorstufe für die Methanproduktion folgte im Wesentlichen dem Verlauf der gesamten organischen Säuren, da ein signifikanter Teil der Gesamtkonzentration durch die Essigsäure geliefert wurde. Die gemessenen Konzentrationen der Essigsäure schwankten in Versuch B deutlich stärker als in Versuch C und lagen dort auch erheblich höher.

In Versuch B erreichte der Fermenter B1 mit  $6 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 5 die höchste gemessene Konzentration. Im Versuchsverlauf fiel die Essigsäurekonzentration wieder ab und blieb bis zum Versuchsende konstant unter  $1 \text{ mg ml}^{-1}$ . Bei Fermenter B2 lag die Essigsäurekonzentration trotz des höheren Inputs an oTS deutlich niedriger als in Fermenter B1. Es wurde hier eine maximale Konzentration von  $2,2 \text{ g L}^{-1}$  ebenfalls an Tag 5 gemessen. Diese Konzentration fiel im Versuchsverlauf bis auf  $0,05 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 15 ab und stieg anschließend erneut auf  $1 \text{ g L}^{-1}$  an. Bis zum Versuchsende nahm die Konzentration wieder auf unter  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  ab. Die Essigsäurekonzentration in Fermenter B3 stieg ebenfalls zu

Beginn des Versuchs auf  $4,6 \text{ g L}^{-1}$  bis Tag 3 an und fiel anschließend auf  $1,1 \text{ g L}^{-1}$  ab. Ab Tag 8 nahm die Essigsäurekonzentration erneut deutlich zu und erreichte an Tag 18 ein Maximum von  $7,8 \text{ g L}^{-1}$ . Im weiteren Verlauf sank die Konzentration bis Tag 36 auf unter  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  ab und blieb bis zum Versuchende darunter.

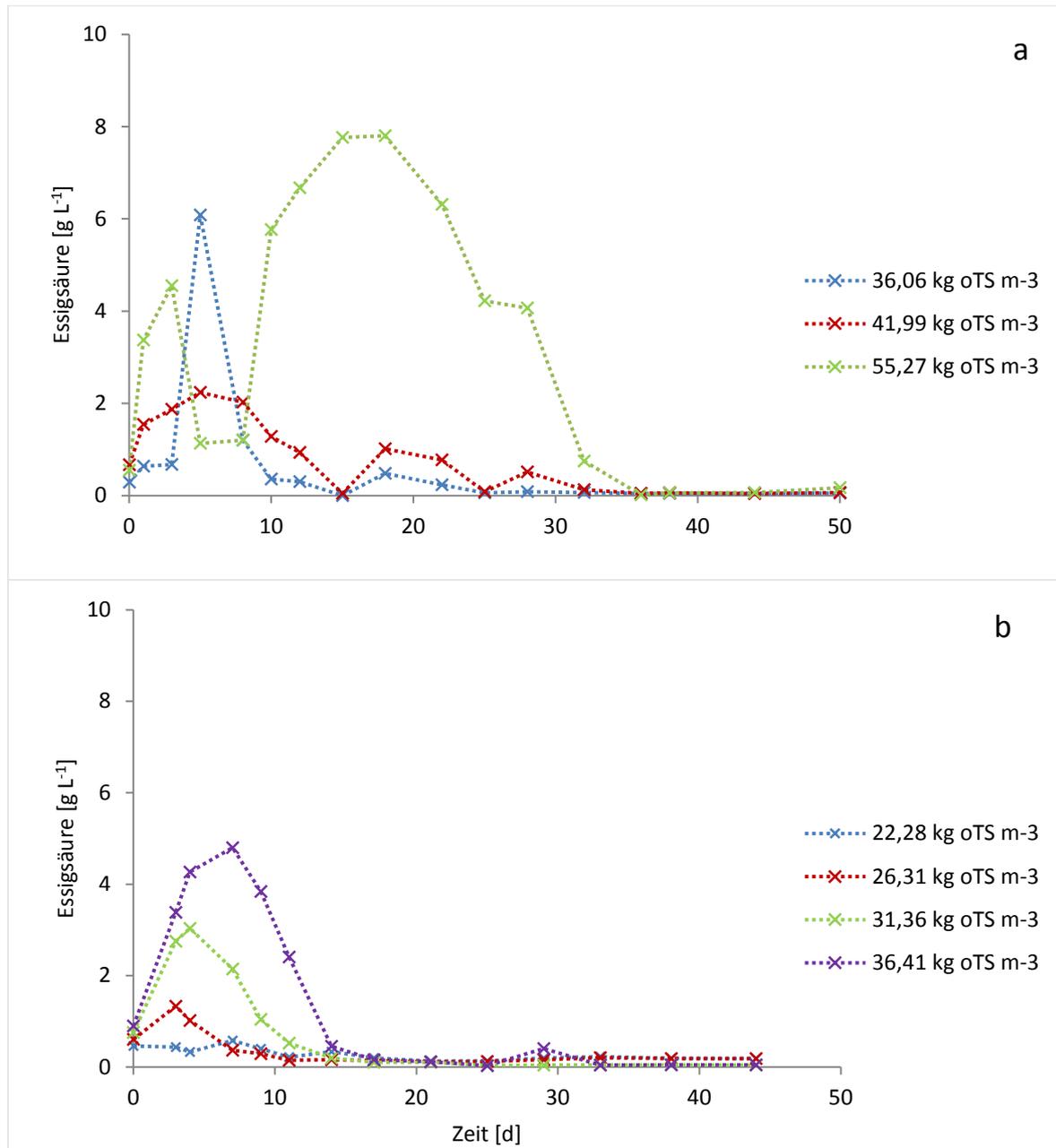


Abbildung 20: Essigsäurekonzentration zu verschiedenen Messzeitpunkten; a.) Versuch B; b.) Versuch C

Die Essigsäurekonzentrationen von Versuch C lagen insgesamt deutlich niedriger als in Versuch B. Zudem kam es in allen Fermentern zu einem Anstieg der Konzentration zu Beginn. Im weiteren Verlauf nahm die Konzentration in allen

Fermentern wieder ab. In Fermenter C1 mit dem geringsten Input an oTS aller Versuche lag die Essigsäurekonzentration über den gesamten Versuchszeitraum hinweg unter  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ . Fermenter C2 erreichte eine maximale Essigsäurekonzentration von  $1,3 \text{ g L}^{-1}$ . Anschließend blieb die Konzentration bis zum Versuchsende unter  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ . Die Konzentration von Fermenter C3 stieg bis Tag 3 auf  $3,4 \text{ g L}^{-1}$  und sank im Anschluss bis Versuchstag 11 unter  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  ab. Bei dem in diesem Versuch mit dem höchsten Input an oTS beladene Fermenter C4 konnte auch die höchste Essigsäurekonzentration gemessen werden. Bis Tag 7 stieg die Konzentration auf  $4,8 \text{ g L}^{-1}$  an und fiel im Anschluss bis Tag 14 unter  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ . Ab diesem Zeitpunkt blieb die Essigsäurekonzentration bis zum Versuchsende konstant.

In Abbildung 21 sind die gemessenen Propionsäurekonzentrationen graphisch dargestellt. Während die Werte in Versuch C zu Beginn deutlich höher lagen als in Versuch B zeigte der Verlauf vor allem in Fermenter B3 über den gesamten Versuchszeitraum hohe Konzentrationen.

Die Propionsäurekonzentration stieg bei Fermenter B1 von Beginn an auf  $1,1 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 8 an. Ab Tag 10 konnte bis zum Versuchsende keine Propionsäure mehr nachgewiesen werden. Ähnlich verhielt es sich auch mit Fermenter B2. Die maximale Konzentration wurde hier an Tag 10 mit  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  erreicht. Im Anschluss konnte auch hier ab Tag 15 keine Propionsäure mehr nachgewiesen werden. Bei Fermenter B3 stieg die Propionsäurekonzentration zunächst auf  $0,9 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 3 an. Im Anschluss fiel die Konzentration bis Tag 5 auf  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  ab und stieg anschließend wieder bis auf  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  an Tag 15 an. Bis zum Versuchsende blieb die Konzentration zwischen Werten von  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  und  $1,8 \text{ g L}^{-1}$  konstant hoch.

Bei Versuch C lagen die Propionsäurekonzentrationen bereits zu Beginn des Versuchs mit  $2,1 \text{ g L}^{-1}$  bis  $2,4 \text{ g L}^{-1}$  deutlich höher als in Versuch B. Bei Fermenter C1 fiel die Konzentration an Propionsäure gleich zu Beginn ab und konnte an Tag 7 nicht mehr nachgewiesen werden. An Tag 9 stieg die Konzentration nochmals leicht auf  $0,2 \text{ mg ml}^{-1}$  an. Bis zum Versuchsende blieb die Konzentration unter diesem Wert. Die Konzentration in Fermenter C2 fiel ebenfalls nach Versuchsbeginn von  $2,2 \text{ g L}^{-1}$  bis Tag 11 unter die Nachweisgrenze ab und konnte bis Versuchsende nicht mehr nachgewiesen werden. Die Konzentration in

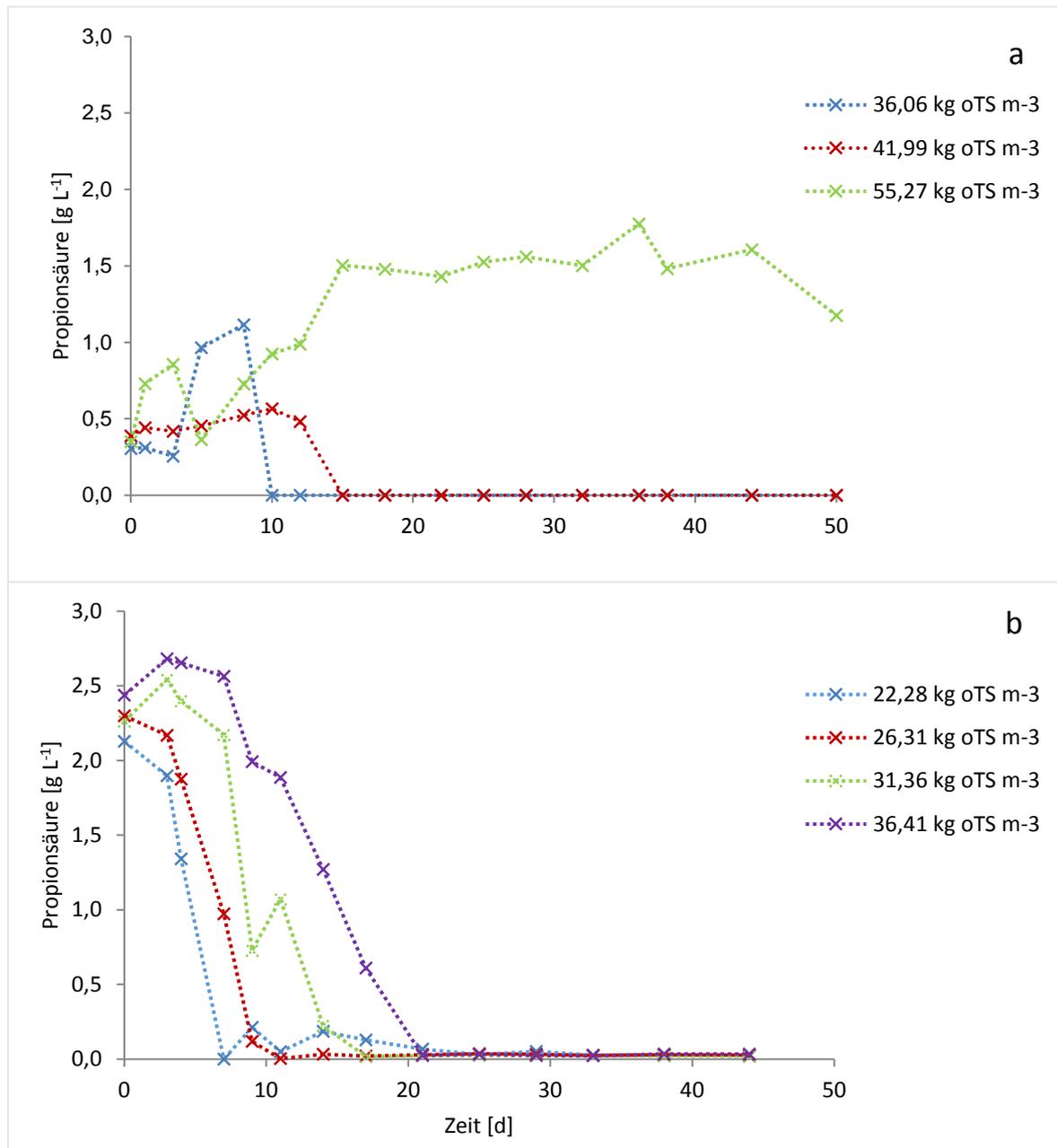


Abbildung 21: Propionsäurekonzentrationen zu verschiedenen Messzeitpunkten; a.) Versuch B; b.) Versuch C

Fermenter C3 stieg nach Versuchsbeginn noch leicht auf  $2,3 \text{ g L}^{-1}$  bzw.  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  an. Im Anschluss fiel die Konzentration bis Tag 9 auf  $0,7 \text{ g L}^{-1}$  ab, stieg im Anschluss bis Tag 11 auf  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  und fiel abschließend bis zum Versuchsende unter die Nachweisgrenze. Die Konzentration an Propionsäure stieg in Fermenter C4, ähnlich wie schon bei Fermenter C3, zu Beginn des Versuchs von  $2,4 \text{ g L}^{-1}$  auf  $2,7 \text{ g L}^{-1}$  bis Tag 3 an. Anschließend nahm die Konzentration an Propionsäure bis Tag 21 kontinuierlich ab und lag dann bis zum Versuchsende unter der Nachweisgrenze.

#### 4.2.4 Ammonium- und Ammoniakkonzentrationen

Die Bestimmung der Konzentration an Ammonium im Fermenterinhalt wurde bereits in Kapitel 3.3.4 Ammoniumbestimmung beschrieben und ist in Abbildung 22 dargestellt. Aus den gemessenen Ammoniumwerten wurde mittel Formel (iii) und (iv) die Konzentration an freiem Ammoniak berechnet, wie in Abbildung 23 dargestellt. Aufgrund der direkten Abhängigkeit von Ammonium- und Ammoniakkonzentration werden die Werte in diesem Kapitel gemeinsam besprochen.

Die gemessenen Werte zeigten starke Schwankungen in der Ammoniumkonzentration in allen drei Versuchen. Zudem zeigte Versuch B die höchsten Ammonium- und Ammoniakwerte. Bereits zu Beginn des Versuchs lagen die Werte von Ammonium zwischen  $4 \text{ g L}^{-1}$  und  $6 \text{ g L}^{-1}$ . Die Ammoniakwerte lagen für alle drei Fermenter zur gleichen Zeit bei  $0,8 \text{ g L}^{-1}$  und  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ . Gegen Versuchsende stieg die Ammoniakkonzentration auf Werte von  $2,6 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter B1,  $2,3 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter B2 und  $3,6 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter B3. Zwischen Versuchsbeginn und Versuchsende wurden maximale Konzentrationen von  $2,4 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter B2 und  $2,7 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter B3 gemessen.

Versuch C zeigte geringere Schwankungen als Versuch B. Die Ammoniumwerte lagen zu Beginn des Versuchs zwischen  $6,2 \text{ g L}^{-1}$  und  $8,7 \text{ g L}^{-1}$  (Abbildung 22b). Fermenter C1 zeigte dabei den höchsten und C3 den niedrigsten Wert. Die Fermenter C2 und C4 lagen jeweils bei  $7,8 \text{ g L}^{-1}$  und  $6,8 \text{ g L}^{-1}$ . Die Konzentration von freiem Ammoniak lag bei  $0,7 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter C3 und  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter C1 (Abbildung 23b). Die Fermenter C2 und C4 lagen jeweils bei  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  und  $0,8 \text{ g L}^{-1}$ . Ab Tag 7 sank die Ammoniumkonzentration in allen vier Fermentern deutlich ab. So lag die Ammoniumkonzentration in Fermenter B2 an Tag 9 bei lediglich  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ . Die errechneten Ammoniakwerte fielen ab Tag 9 ebenfalls ab. In Fermenter C2 sank die Konzentration am stärksten auf  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  ab. Die Fermenter C1 und C3 erreichten ihre geringste Konzentration an Tag 14 mit  $0,3 \text{ g L}^{-1}$  und an Tag 11 mit  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ . Fermenter C4 lag an Tag 21 bei  $0,6 \text{ g L}^{-1}$ . Ab Tag 21 bis Tag 29 stiegen die Ammoniumkonzentrationen in allen vier Fermentern wieder auf das

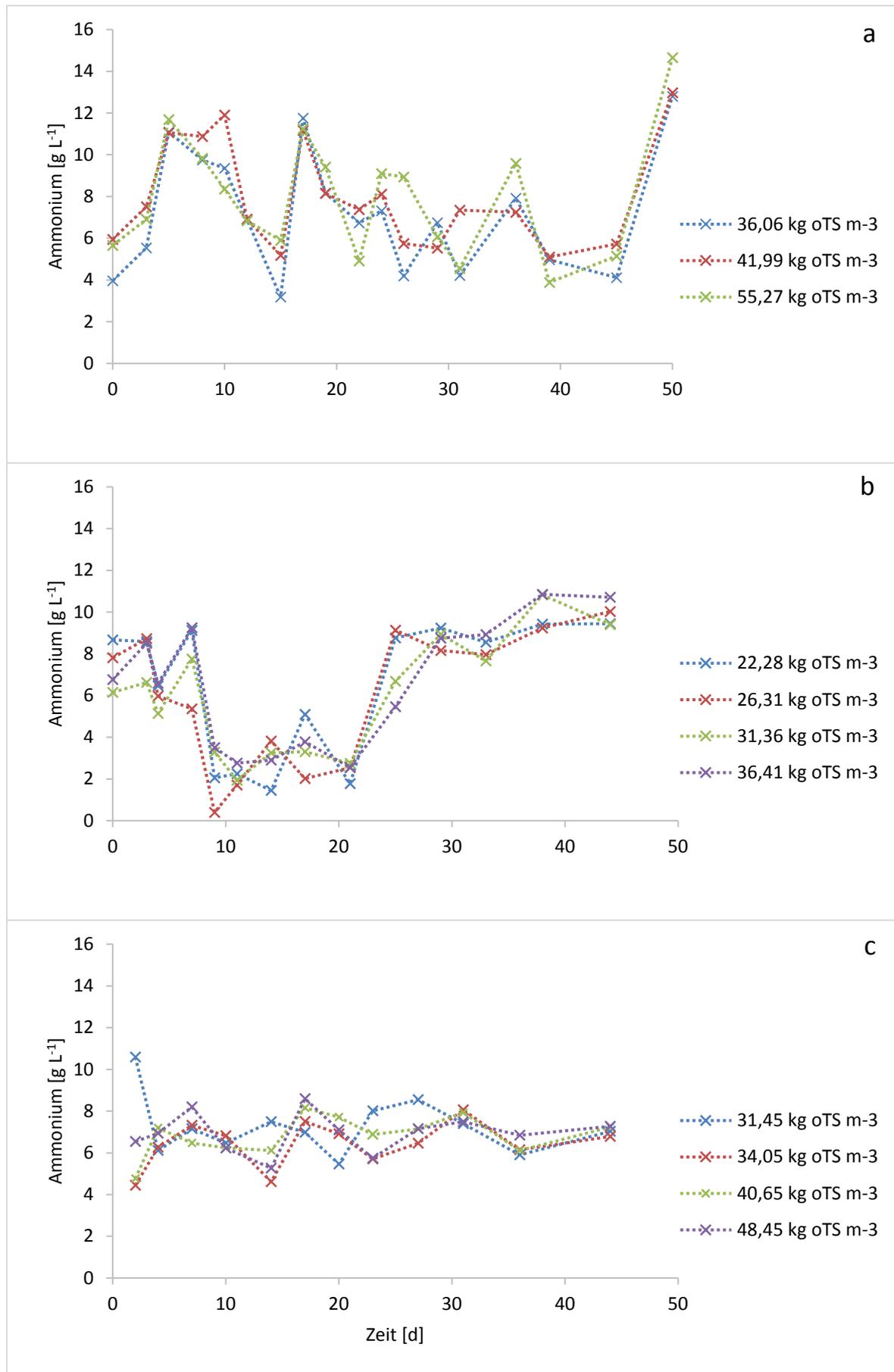


Abbildung 22a-c: gemessene Ammoniumwerte über den Versuchszeitraum; a.) Versuch B; b.) Versuch C; c.) Versuch D

Ausgangsniveau an. Bis zum Versuchsende bewegten sich die gemessenen Werte zwischen  $7,7 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter C3 und  $11 \text{ g L}^{-1}$  bei Fermenter C4. Die Konzentrationen an freiem Ammoniak stiegen ebenfalls bis zum Versuchsende wieder an. Die höchste Konzentration lag bei  $1,9 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter C4. Die Ammoniakkonzentrationen der Fermenter C1, C2 und C3 stiegen bis zum Versuchsende auf  $1,4 \text{ g L}^{-1}$ .

Versuch D zeigte den stabilsten Verlauf der Ammonium- und Ammoniakkonzentration aller drei Versuche (Abbildung 22c und Abbildung 23c). Wiederum zeigte zu Beginn des Versuchs der Fermenter D1 mit dem geringsten Input an oTS die höchste Konzentration an Ammonium. Diese lag an Tag 2 bei  $10,6 \text{ g L}^{-1}$ . Die Konzentration bei den Fermentern D2 und D3 betrug zu Beginn  $4,4 \text{ g L}^{-1}$  und  $4,8 \text{ g L}^{-1}$ . Die Ammoniakkonzentration lag bei  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter D1,  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter D2,  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter D3 und  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  in Fermenter D4. Bis zum Versuchsende blieben die Ammoniumkonzentrationen  $\pm 1 \text{ g L}^{-1}$  konstant. Am Versuchsende lagen die Konzentrationen zwischen  $6,8 \text{ g L}^{-1}$  und  $7,3 \text{ g L}^{-1}$  und somit zum Versuchsende deutlich niedriger als in den anderen beiden Versuchen. Der höchste Wert zum Versuchsende wurde in Fermenter D4 gemessen. Auch die maximale gemessene Konzentration war mit  $8,6 \text{ g L}^{-1}$  deutlich niedriger als in den Versuchen B und C. Dieser Wert wurde ebenfalls in Fermenter D4 gemessen. Die Ammoniakkonzentrationen stiegen im Gegensatz zu den Ammoniumwerten im gesamten Versuchsverlauf leicht an. Gegen Versuchsende wurden in den Fermentern D3 und D4 Ammoniakkonzentrationen von jeweils  $1,8 \text{ g L}^{-1}$  berechnet. Die Konzentrationen in den Fermentern D1 und D2 lagen zum Versuchsende jeweils bei  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  und  $1,2 \text{ g L}^{-1}$ . Während des Versuchs wurde die höchste Konzentration an freiem Ammoniak in Fermenter D4 an Tag 14 mit  $1,9 \text{ g L}^{-1}$  berechnet. In Fermenter D2 konnte an Tag 17 ein Maximum von  $1,7 \text{ g L}^{-1}$  errechnet werden. Wie bereits in Kapitel 4.2 zu Beginn beschrieben wurde beiden Fermentern im Gegensatz zu den Fermentern D1 und D3 strukturreiches Material in Form von Panseninhalt sowie Material aus der Viehwagenwäsche zugegeben.

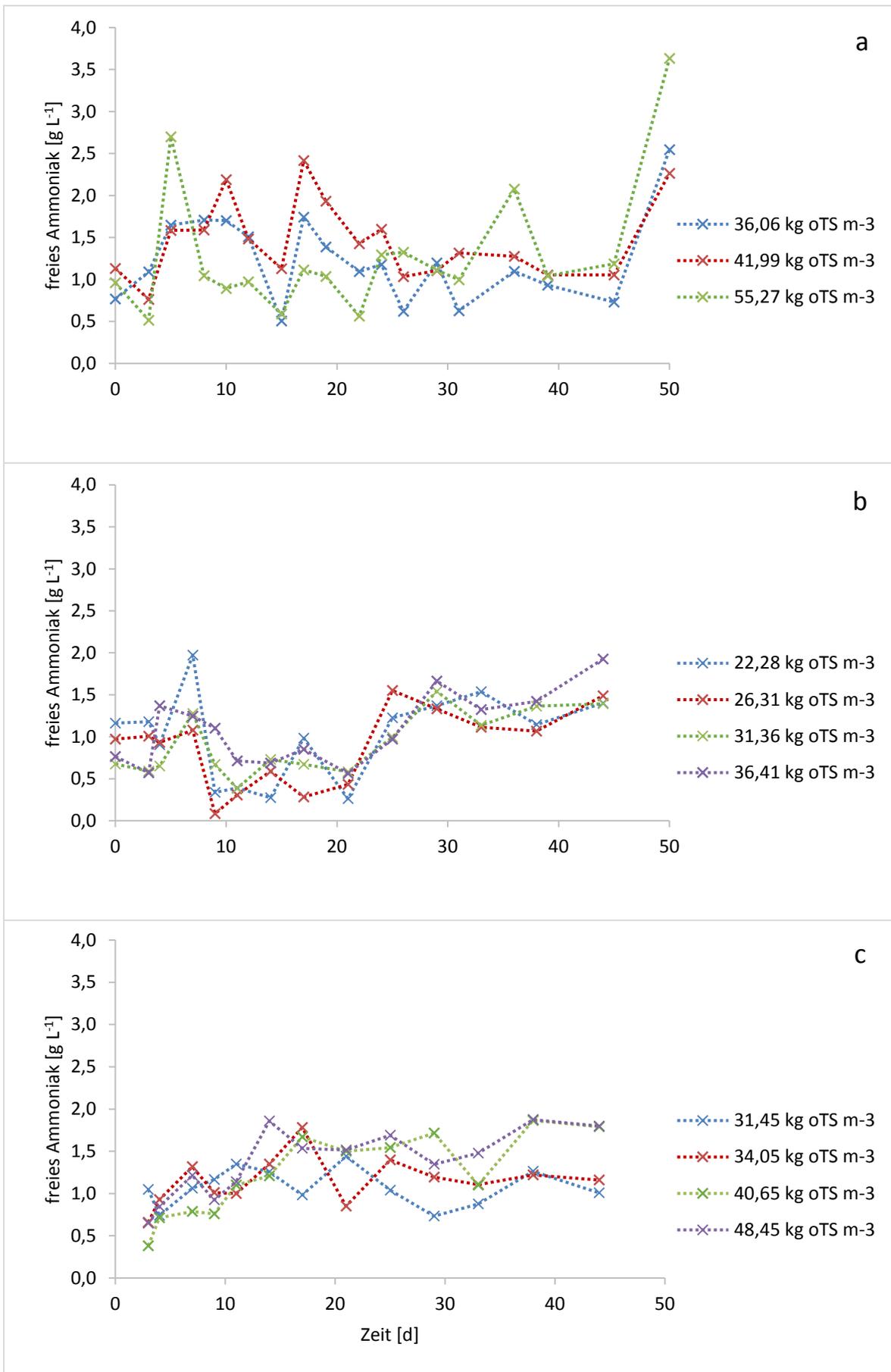


Abbildung 23a-c: freies Ammoniak berechnet nach Formel (iii) und (iv) aus den gemessenen Ammoniumwerten; a.) Versuch B; b.) Versuch C; c.) Versuch D

Wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben wurde bei Versuch D mit dem Biogas entweichender Stickstoff quantifiziert. 18 Tage nach Versuchsbeginn erfolgte eine Auswertung des entwichenen Stickstoffs. In Tabelle 13 sind die gemessenen Werte dargestellt. Während aus den Fermentern D1 und D3 jeweils 0,28 mg und 0,29 mg Stickstoff entwichen, lag der Verlust aus den Fermentern D2 und D4 bei 1,01 mg und 1,27 mg.

*Tabelle 13: Menge an mit dem Biogas entwichenem Stickstoff von Versuch D, die Ermittlung der Werte erfolgte mittels Titrationsverfahren*

Fermenter	D1	D2	D3	D4
verbrauchte HCl [ml]	0,197	0,719	0,209	0,91
Stickstoff [mg]	0,28	1,01	0,29	1,27
Stickstoff [g]	0,0028	0,0101	0,0029	0,0127

#### 4.2.5 Nährstoffpotential der Substrate

Die Substrate der einzelnen Versuche wurden auf ihren Nährstoffgehalt hin überprüft. An Nährstoffen wurden Kohlenstoffanteil, Stickstoffanteil, Phosphorgehalt und Kaliumgehalt bestimmt. Zudem wurde der prozentuale Anteil an Trockensubstanz (TS) und organischer Trockensubstanz (oTS) ermittelt. Über die einzelnen Versuche variierte die Zusammensetzung der Substrate deutlich. Im Folgenden werden jeweils die gemessenen TS, oTS und Nährstoffgehalte der eingesetzten Substrate miteinander verglichen. In den Tabellen 14, 15, 16 und 17 sind die TS und oTS sowie die Nährstoffgehalte der Substrate in den jeweiligen Versuchen sowie des Gärrestes dargestellt.

Die TS variierte in den drei Versuchen zwischen den einzelnen Substraten teils deutlich (Abbildung 24). Das eingesetzte Blut zeigte große Unterschiede im TS-Anteil. So wurde bei Versuch C lediglich ein TS-Anteil von 6,7 % gemessen. Bei den Versuchen B und D lag der Anteil bei 14,5 % und 17,4 %. Im Inhalt des Pansens wurden 22,2 % bei Versuch B gemessen. Die Versuche C und D wiesen einen TS-Anteil von 17,9 % und 16,8 % auf. Der TS-Anteil von Darminhalt in den Proben war hingegen bei Versuch C am höchsten. Hier wurde ein Wert von 13,1 % ermittelt. Der TS-Anteil von Versuch B bewegte sich mit 11,9 % ebenfalls in dieser Größenordnung. In Versuch D wurde mit 8,3% der geringste TS-Anteil gemessen. Die maximalen Werte lagen hier deutlich niedriger als in den anderen

Substraten mit Ausnahme des Inoculums. Deutlich höhere Werte wurden bezüglich des TS-Anteils des Flotatfettes gemessen. Während in den Versuchen B und D Werte von 20,0 % und 18,6 % gemessen wurden, lag der TS-Anteil von Versuch C lediglich bei 9,8 %. Der TS-Anteil im Material aus der Viehwagenwäsche lag deutlich höher als in den anderen Substraten. In den Versuchen B, C und D wurden Werte von 19,1%, 28,1% und 26,1 % gemessen.

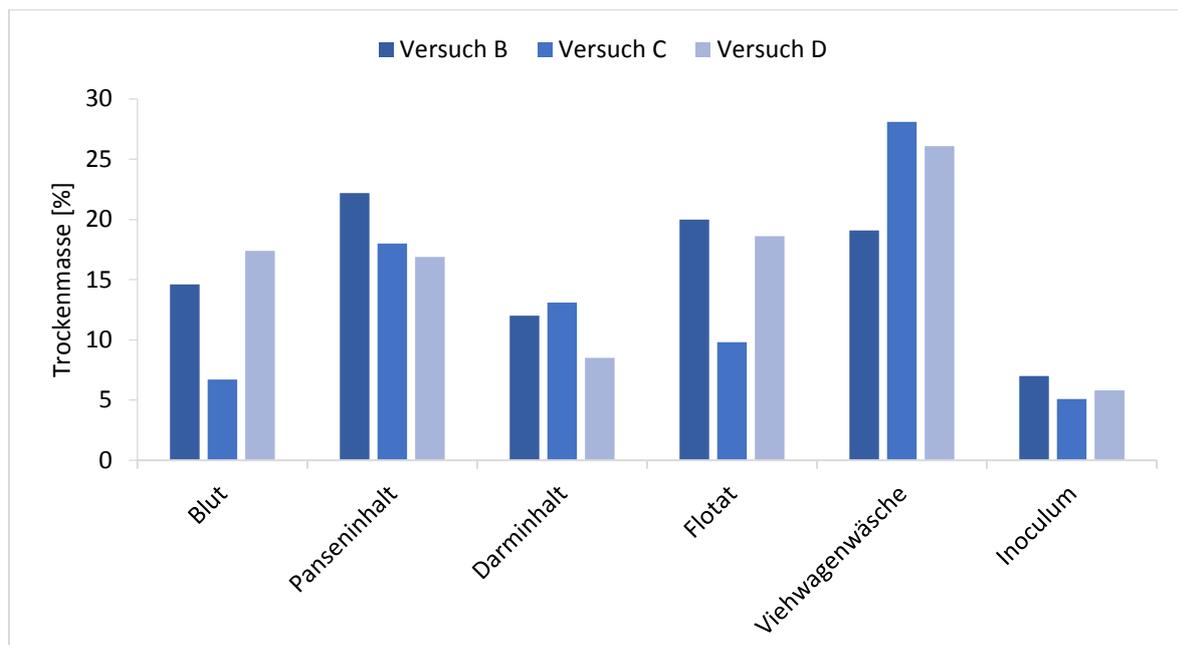


Abbildung 24: Gehalt an Trockensubstanz [%] der eingesetzten Substrate in den Versuchen B-D

Insgesamt war der Anteil an TS im Inoculum am geringsten und im Vergleich zu den anderen Substraten auch nahezu gleich. Bei Versuch B zeigte sich ein TS-Anteil des Inoculums von 7 %. Der TS-Anteil des Inoculums bei Versuch C und D lag bei 5,1 und 5,8 %.

Der Anteil an oTS in den einzelnen Substraten variierte ebenfalls deutlich (Abbildung 25). Die oTS des eingesetzten Blutes war in den Versuchen B, C und D mit 95,1 % TS, 92,5 % TS und 93,0 % TS in etwa gleich hoch. Der Panseninhalt zeigte ebenfalls in allen Versuchen ähnliche Anteile. Bezüglich des Darminhalts konnte das gleiche beobachtet werden. Der oTS-Anteil im Darminhalt lag in Versuch C mit 94,9 % deutlich höher als in den Versuchen B und D. Hier wurden

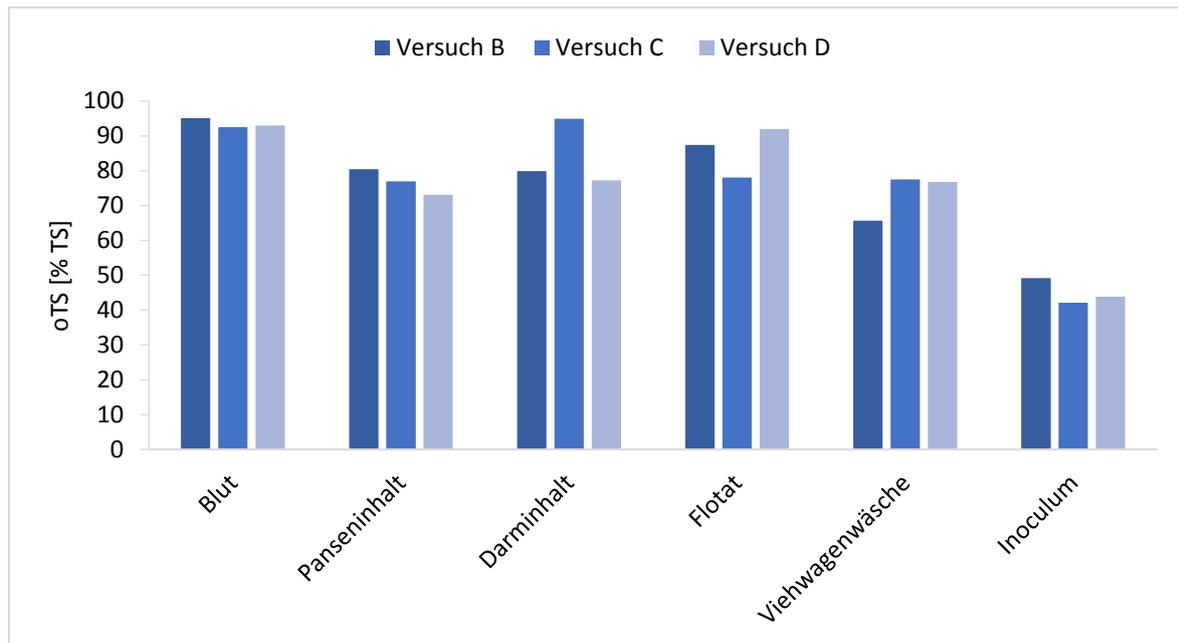


Abbildung 25: Anteil an organischer Trockensubstanz [% TS] der eingesetzten Substrate in den Versuchen B-D

Werte von 79,9 % TS und 77,2 % TS gemessen. In den Versuchen B und D war der Anteil an oTS im Flotat in etwa gleich. Die Werte lagen hier bei 87,4 % TS und 92,0 % TS. Bei Versuch C lag der Anteil mit 78,1 % TS niedriger. Im Material der Viehwagenwäsche wurde bei Versuch C mit 77,5 % TS der höchste Anteil an oTS aller eingesetzten Substrate gemessen. Der oTS-Anteil bei den Versuchen B und D war deutlich geringer. Die Werte lagen hier bei 65,7 % TS und 76,8 % TS. Die geringste Varianz konnte in den verschiedenen Proben des Inoculums gemessen werden. Die Werte lagen bei 49,2 % TS für Versuch B und 42,1 % TS und 43,9 % TS für die Versuche C und D.

Die geringsten Werte an Kohlenstoff wurden im Inoculum gemessen (Abbildung 26). Hier lagen die Werte bei lediglich zwischen  $378,2 \text{ g kg}^{-1} \text{ TS}$  und  $332 \text{ g kg}^{-1} \text{ TS}$ . Der höchste Gehalt an C wurde im Darminhalt gemessen und lag bei  $639,3 \text{ g kg}^{-1} \text{ TS}$ . Insgesamt betragen die C-Gehalte der eingesetzten Substrate abgesehen vom Inoculum über  $412,3 \text{ g kg}^{-1} \text{ TS}$ .

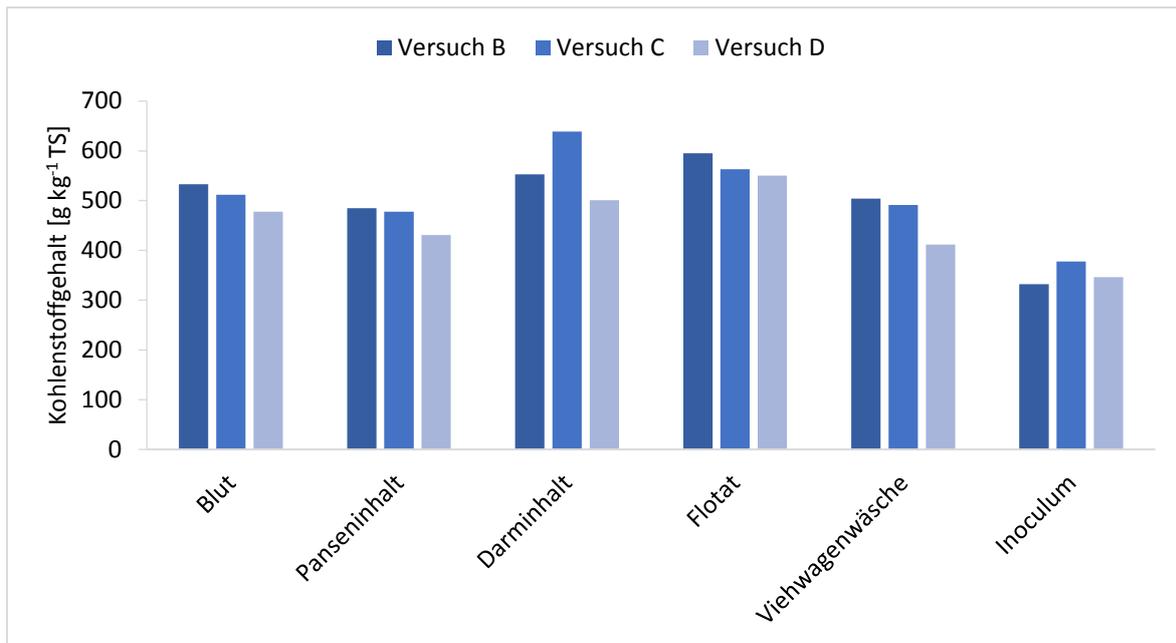


Abbildung 26: Kohlenstoffanteil [g kg<sup>-1</sup> TS] der eingesetzten Substrate in den Versuchen B-D

Die gemessenen Werte des Anteils an Stickstoff (N) schwankten vor allem im Darminhalt und im Panseninhalt deutlich (Abbildung 27). Die mit Abstand höchsten Werte wurden im Blut gemessen. Hier betrug der N-Gehalt bis zu 143,6 g kg<sup>-1</sup> TS. Die N-Gehalte der anderen Substrate lagen zwischen 6,2 g kg<sup>-1</sup> TS und 53,4 g kg<sup>-1</sup> TS wobei der niedrigste Wert im Material aus der Viehwagenwäsche gemessen wurde.

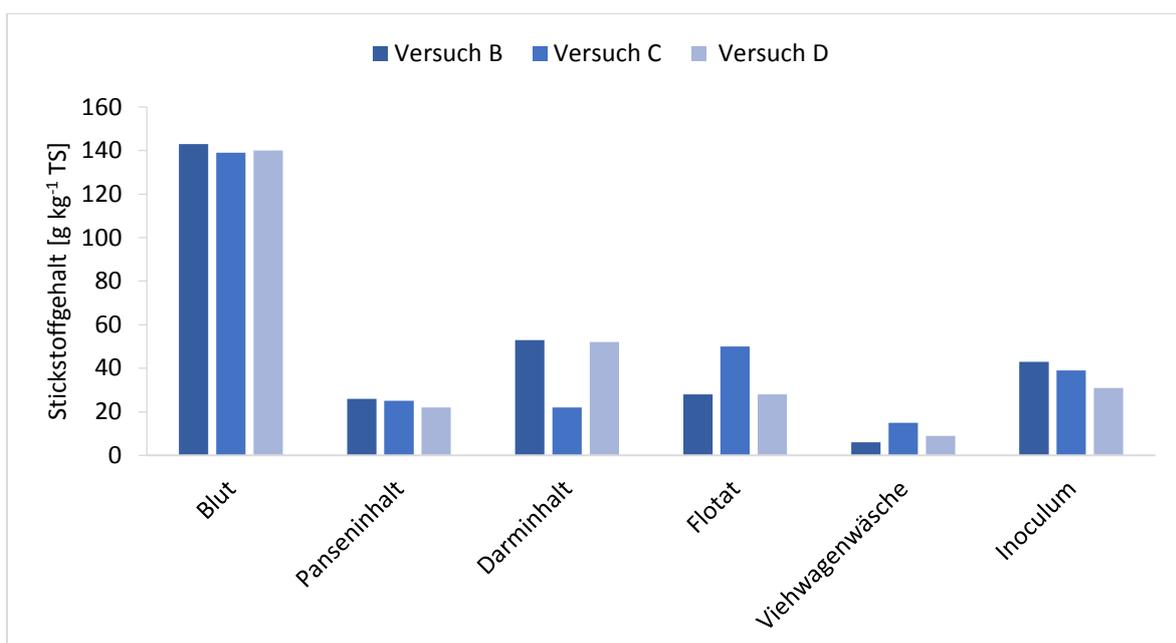


Abbildung 27: Stickstoffgehalt [g kg<sup>-1</sup> TS] der eingesetzten Substrate in den Versuchen B-D

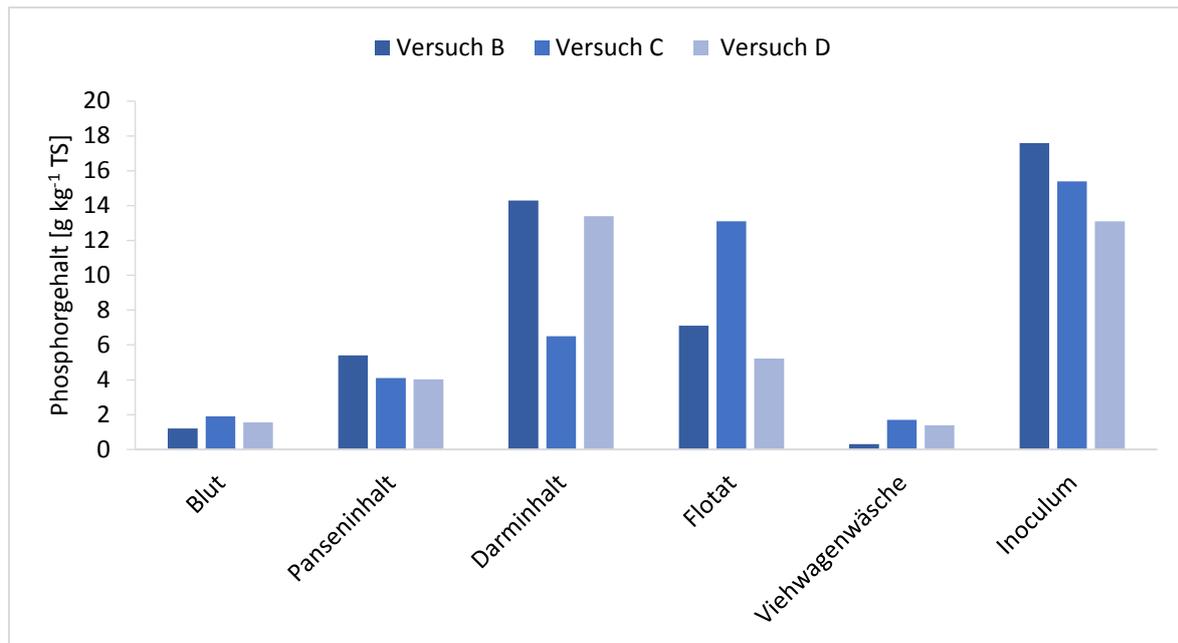


Abbildung 28: Phosphorgehalt [ $\text{g kg}^{-1} \text{TS}$ ] der eingesetzten Substrate in den Versuchen B-D

Die Messung des P-Gehalts ergab vor allem im Inoculum hohe Werte bis zu  $17,6 \text{ g kg}^{-1} \text{TS}$  (Abbildung 28). Die Gehalte schwankten vor allem im Darminhalt und im Flotat deutlich. Die geringsten Werte wurden im Material aus der Viehwagenwäsche sowie im Blut gemessen. Hier lag der P-Gehalt unter  $2 \text{ g kg}^{-1} \text{TS}$ .

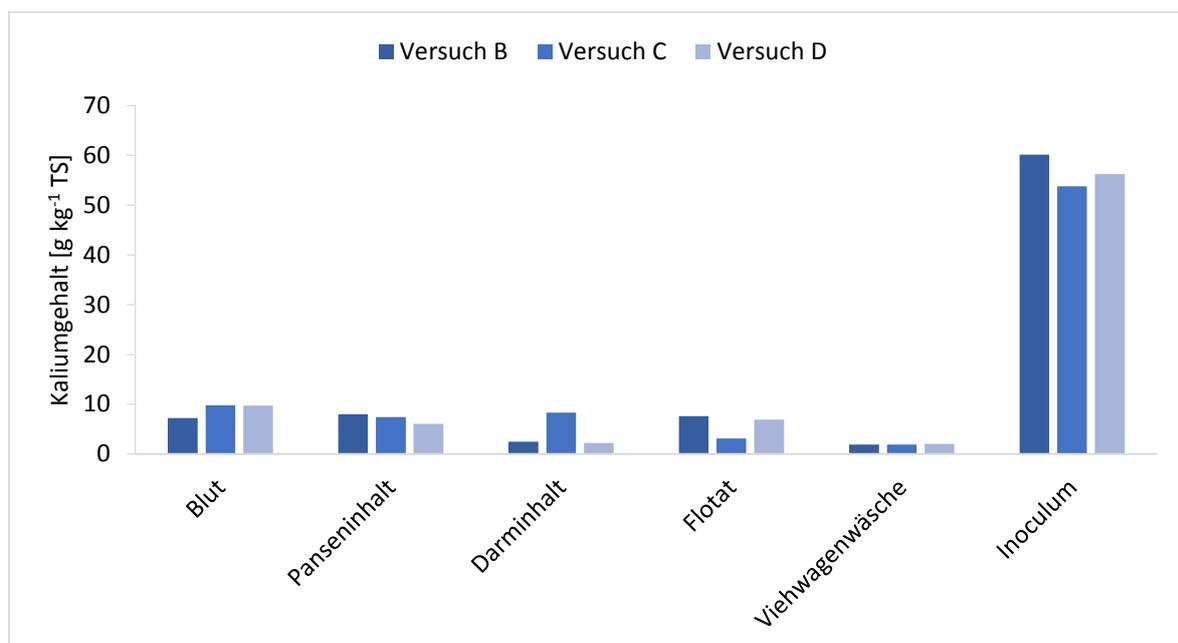


Abbildung 29: Kaliumgehalt [ $\text{g kg}^{-1} \text{TS}$ ] der eingesetzten Substrate in den Versuchen B-D

In Bezug auf den Gehalt von K konnten die höchsten Werte wie bereits im Phosphat im Inoculum gemessen werden (Abbildung 29). Die Werte lagen im Inoculum zwischen 60,2 g kg<sup>-1</sup> TS und 53,8 g kg<sup>-1</sup> TS. Für die restlichen Substrate wurden Werte zwischen 1,9 g kg<sup>-1</sup> TS im Material der Viehwagenwäsche und 9,8 g kg<sup>-1</sup> TS im Blut gemessen.

*Tabelle 14: TS-, oTS-, C-, N-, P-, K-Werte der einzelnen Substrate aus Versuch B*

Substrat	TS [%]	oTS [% TS]	C [g kg <sup>-1</sup> TS]	N [g kg <sup>-1</sup> TS]	P [g kg <sup>-1</sup> TS]	K [g kg <sup>-1</sup> TS]
Blut	14,6	95,1	533,2	143,6	1,2	7,2
Panseninhalt	22,2	80,4	485,6	26,3	5,4	8
Darminhalt	12,1	79,9	553,2	53,4	14,3	2,5
Flotat	20,3	87,4	595,4	28,7	7,1	7,6
Viehwagenwäsche	19,1	65,7	504,5	6,2	0,3	1,9
Inoculum	7,3	49,2	332,2	43,4	17,6	60,2

*Tabelle 15: TS-, oTS-, C-, N-, P-, K-Werte der einzelnen Substrate aus Versuch C*

Substrat	TS [%]	oTS [% TS]	C [g kg <sup>-1</sup> TS]	N [g kg <sup>-1</sup> TS]	P [g kg <sup>-1</sup> TS]	K [g kg <sup>-1</sup> TS]
Blut	6,7	92,5	512,4	139,2	1,9	9,8
Panseninhalt	18,3	77,4	478,1	25,4	4,1	7,4
Darminhalt	13,1	94,9	639,3	22,3	6,5	8,3
Flotat	9,8	78,1	563,2	50,7	13,1	3,1
Viehwagenwäsche	28,1	77,5	491,9	15,4	1,7	1,9
Inoculum	5,1	42,1	378,2	38,9	15,4	53,8

*Tabelle 16: TS-, oTS-, C-, N-, P-, K-Werte der einzelnen Substrate aus Versuch D*

Substrat	TS [%]	oTS [% TS]	C [g kg <sup>-1</sup> TS]	N [g kg <sup>-1</sup> TS]	P [g kg <sup>-1</sup> TS]	K [g kg <sup>-1</sup> TS]
Blut	17,4	93,1	478,2	140,3	1,6	9,7
Panseninhalt	16,9	73,1	431,7	22,6	4,0	6,1
Darminhalt	8,5	77,2	501,1	52,4	13,4	2,2
Flotat	18,6	92,0	550,8	28,6	5,2	6,9
Viehwagenwäsche	26,1	76,8	412,3	9,4	1,4	2,0
Inoculum	5,8	43,9	346,3	31,6	13,1	56,3

#### 4.2.6 Nährstoffpotential des Gärrestes

In Abbildung 30 und Tabelle 17 sind die TS- und oTS-Anteile graphisch dargestellt. Der TS-Anteil lag in allen Fermentern zum Ende der Fermentation unter 7,5 %. Versuch B zeigte die höchsten TS-Werte und oTS-Werte. Im Gegensatz hierzu lagen sowohl die TS- als auch die oTS-Werte bei Versuch C am niedrigsten. Der TS-Anteil schwankte hier zwischen 4,5 % und 5,2 % und der Anteil an oTS zwischen 24,2 % TS und 29,1 % TS. Bei Versuch D lagen die Werte zwischen denen der Versuche B und C. Der TS-Anteil lag bei diesem Versuch zwischen 5,0 % und 6,7 %, der oTS-Anteil zwischen 42,8 % TS und 46,7 % TS.

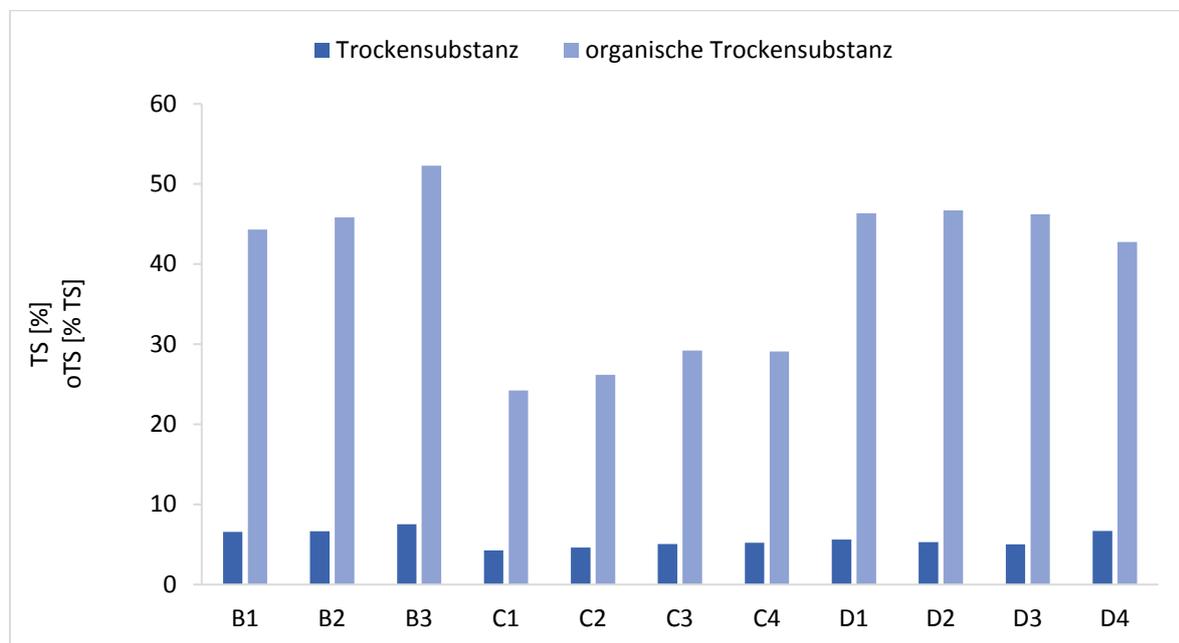


Abbildung 30: TS-, oTS-Werte des Gärrestes

Die C-Gehalte schwankten am Ende der Versuche zwischen 290,1 g kg<sup>-1</sup> TS und 388,6 g kg<sup>-1</sup> TS (Abbildung 31), wobei in Versuch C die höchsten C-Gehalte gemessen wurden und in Versuch B die niedrigsten. In allen drei Versuchen nahmen die C-Gehalte jeweils von Fermenter zu Fermenter zu. Auch hier lagen die Werte von Versuch D wieder zwischen denen der Versuche B und C.

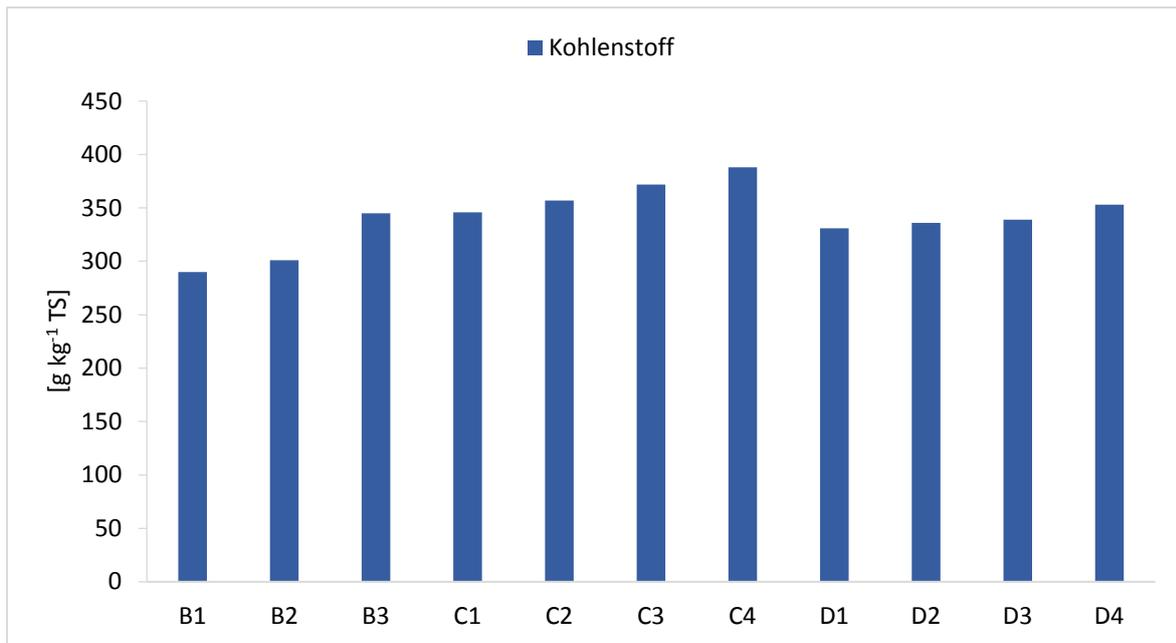


Abbildung 31: C-Gehalte des Gärrestes

Die gemessenen N-, P- und K-Werte sind in Abbildung 32 dargestellt. In Versuch B konnten die höchsten N-Werte gemessen werden. In Versuch D lagen diese am niedrigsten. Insgesamt lagen die Werte zwischen 23,6 g kg<sup>-1</sup> TS und 29,4 g kg<sup>-1</sup> TS. Die P-Gehalte schwankten zwischen 14,3 g kg<sup>-1</sup> TS und 20,3 g kg<sup>-1</sup> TS und

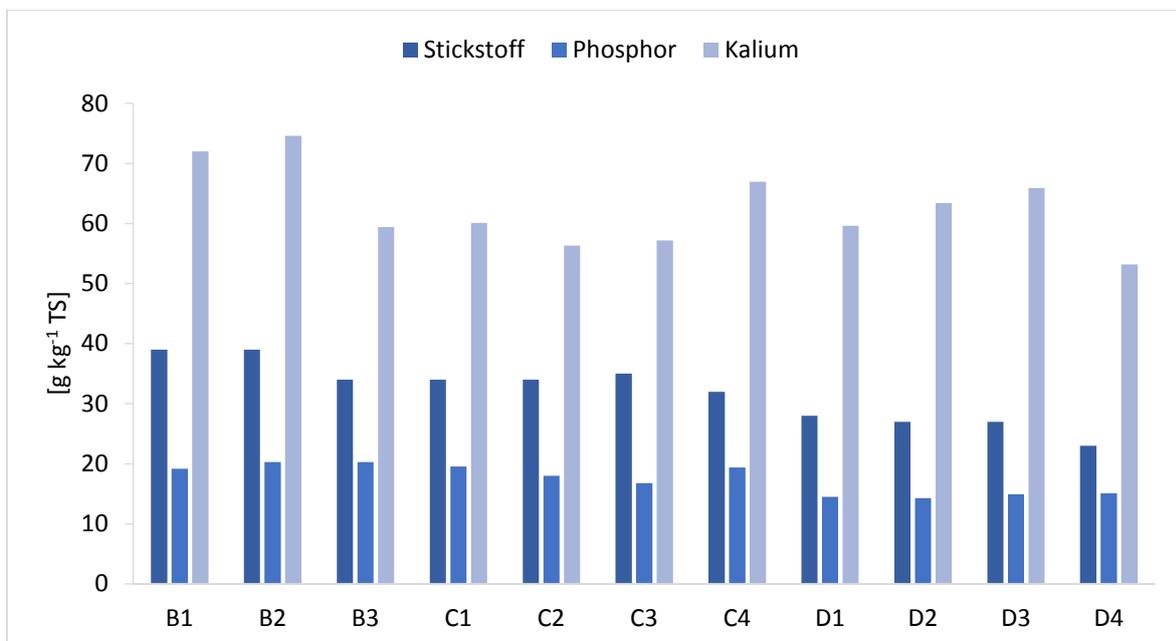


Abbildung 32: N-, P- und K-Gehalte des Gärrestes

waren damit deutlich geringer als die N-Werte. Die höchsten Werte wurden auch hier in Versuch B gemessen und die niedrigsten in Versuch D. Die P-Werte von Versuch C lagen dabei in einem gleichen Bereich wie von Versuch B. Die K-Werte schwankten dagegen deutlicher. Hier lagen die Werte zwischen 53,2 g kg<sup>-1</sup> TS und 74,6 g kg<sup>-1</sup> TS. Wiederum wurde der höchste Wert in Versuch B und der niedrigste in Versuch D gemessen. Die K-Werte der Versuche C und D lagen dabei deutlich enger beieinander. Vor allem die Fermenter B1 und B2 fielen sowohl durch ihre hohen N-Gehalte als auch durch die hohen K-Gehalte auf.

*Tabelle 17: TS-, oTS-, C-, N-, P-, K-Werte des Gärrestes in den Versuchen B, C und D.*

Fermenter	TS [%]	oTS [% TS]	C [g kg <sup>-1</sup> TS]	N [g kg <sup>-1</sup> TS]	P [g kg <sup>-1</sup> TS]	K [g kg <sup>-1</sup> TS]
B1	6,6	44,3	290,1	39,4	19,2	72,0
B2	6,6	45,8	301,5	38,7	20,3	74,6
B3	7,5	52,3	345,9	34,2	20,3	59,4
C1	4,3	24,2	346,4	34,2	19,6	60,1
C2	4,6	26,2	357,8	34,8	18,0	56,3
C3	5,0	29,2	372,2	35,3	16,8	57,2
C4	5,2	29,1	388,6	32,7	19,4	67,0
D1	5,6	46,3	331,2	28,1	14,5	59,6
D2	5,3	46,7	336,5	27,4	14,3	63,4
D3	5,0	46,2	339,3	27,3	14,9	65,9
D4	6,7	42,8	353,4	23,6	15,1	53,2

#### 4.2.7 Beurteilung und Korrelation der Prozessparameter

Für die Beurteilung der Prozesseffizienz sind unter anderem der spezifische Methanertrag sowie der Abbaugrad an oTS von großer Bedeutung. In Abbildung 33 sind der spezifische Methanertrag sowie der Abbaugrad an oTS in Bezug zur eingesetzten Menge an oTS graphisch dargestellt. Tabelle 18 zeigt die Werte aufgeschlüsselt nach den einzelnen Versuchen. Der spezifische Methanertrag schwankte unabhängig von der eingesetzten Menge an oTS sehr stark. Im Gesamten betrachtet nahm der spezifische Methanertrag, wie aus Tabelle 12 ersichtlich wird, in allen Versuchen mit steigendem oTS-Input zu. Allerdings konnte beobachtet werden, dass trotz des gleichen Inputs an oTS deutlich unterschiedliche spezifische Methanerträge ermittelt werden konnten.

*Tabelle 18: Übersicht des spezifischen Methanertrags, des oTS-Abbaus, der Laufzeit und der durchschnittlichen Ammoniumkonzentration der Versuche B-D aufsteigend nach oTS-Input geordnet*

Gesamtinput [kg oTS m <sup>-3</sup> ]	Spezifischer Methanertrag [NI kg <sup>-1</sup> oTS]	oTS-Abbau [%]	C/N- Verhältnis	durchschnittliche	
				Ammonium- konzentration [g L <sup>-1</sup> ]	Fermenter
22,28	121,82	46,39	9	6,49	C1
26,31	188,74	45,79	10	5,92	C2
31,36	185,60	46,95	11	5,98	C3
31,45	92,39	18,38	11	7,23	D1
34,05	102,08	26,99	12	6,42	D2
36,06	56,11	19,61	8	7,15	B1
36,41	222,14	44,71	11	6,52	C4
40,65	174,92	44,97	14	6,84	D3
41,99	74,54	25,98	8	7,99	B2
48,45	153,08	40,06	14	6,95	D4
55,27	125,25	24,09	10	7,93	B3

Vor allem bei Versuch C zeigte sich eine kontinuierliche Zunahme des spezifischen Methanertrags mit einem zunehmenden Input an oTS. So wurde der höchste spezifische Methanertrag von 222,14 NI kg<sup>-1</sup> oTS bei einem Input an oTS von 36,06 kg oTS m<sup>-3</sup> bei Versuch C ermittelt. Gleichzeitig lag der niedrigste spezifische Methanertrag von 56,11 NI kg<sup>-1</sup> oTS ebenfalls bei einem Input von 36,06 kg oTS m<sup>-3</sup>. Dieser Wert wurde in Versuch B bestimmt. Die spezifischen Methanerträge von Versuch B lagen hingegen alle deutlich niedriger bei teilweise demselben Input an oTS. Bei Versuch D lagen die beiden Fermenter D1 und D2 ebenfalls deutlich niedriger als Versuch C bei einem ähnlichen Input an oTS. Wie bereits beschrieben, wurde der höchste Methanertrag bei einem oTS-Input von 36,06 kg oTS m<sup>-3</sup> gemessen. Bei einem größeren Input an oTS nahm der spezifische Methanertrag nicht weiter zu, sondern ab. So wurde bei Versuch B bei einem oTS-Input von 55,27 kg oTS m<sup>-3</sup> ein spezifischer Methanertrag von 125,25 NI kg<sup>-1</sup> oTS gemessen.

Bei Betrachtung des oTS-Abbaus zeigte sich das gleiche Phänomen. Der höchste Abbaugrad an oTS lag bei 46,95 % bei einem Input an oTS von 31,36 kg oTS m<sup>-3</sup>

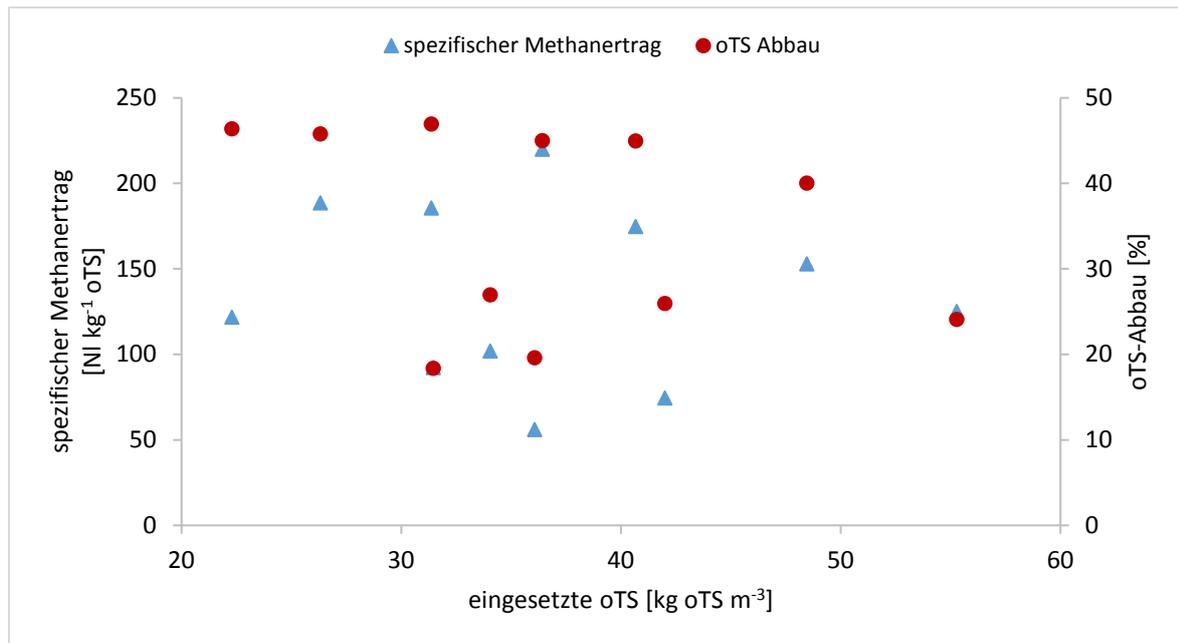


Abbildung 33: Prozesseffektivität anhand des spezifischen Methanertrags und des oTS-Abbaus in Bezug auf die Menge an eingesetzter oTS [kg oTS m<sup>-3</sup>]

und wurde in Versuch C gemessen. Versuch D wies wiederum mit 18,38 % den niedrigsten Abbaugrad bei einem Input von ebenfalls 31,45 kg oTS m<sup>-3</sup> auf. Bis zu einem Input an oTS von 48,45 kg oTS m<sup>-3</sup> wurde ein prozentualer oTS-Abbau von über 40 % ermittelt, wobei in den Fermentern mit 48,45 kg oTS m<sup>-3</sup> und

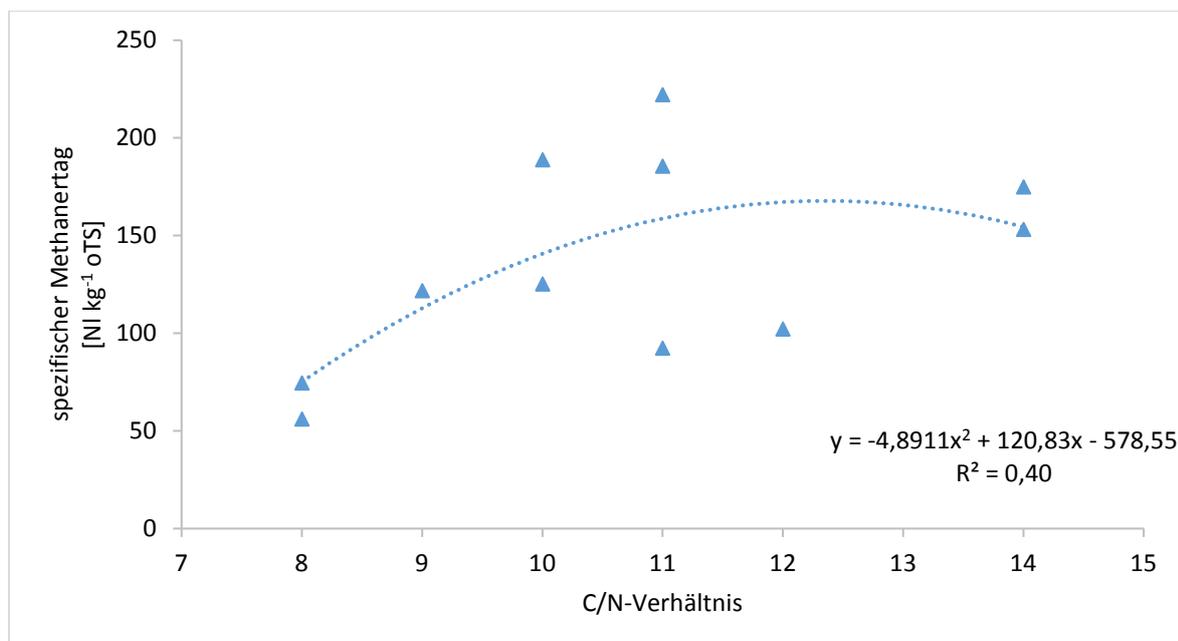


Abbildung 34: Darstellung des spezifischen Methanertrags in Abhängigkeit zum C/N-Verhältnis zu Versuchsbeginn

55,27 kg oTS m<sup>-3</sup> der Abbau an oTS wieder abnahm. In den Versuchen B konnte lediglich ein Abbaugrad von unter 30 % erreicht werden. Bei Versuch D lag der Abbaugrad in den Fermentern D1 und D2 ebenfalls unter 30 %.

Abbildung 34 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Methanertrags vom jeweiligen C/N-Verhältnis zu Versuchsbeginn. Der spezifische Methanertrag stieg bis zu einem C/N-Verhältnis von 11 an. Ab einem C/N-Verhältnis über 11 war keine Zunahme des spezifischen Methanertrags mehr zu beobachten. Die polynomische Regression auf Basis der Daten war mittelmäßig ( $R^2=0,40$ ,  $p<0,01$ ).

Die Abhängigkeit des spezifischen Methanertrags sowie des oTS-Abbaus von der durchschnittlichen Ammoniumkonzentration (Tabelle 18) ist in Abbildung 35 dargestellt. Der spezifische Methanertrag sank dabei in allen Fermentern mit zunehmender Ammoniumkonzentration. Allerdings konnte beobachtet werden, dass der spezifische Methanertrag zwar mit steigender Ammoniumkonzentration abnahm, allerdings unterschiedlich stark ( $R^2=0,37$ ,  $p<0,01$ ). Bei einer durchschnittlichen Ammoniumkonzentration von 7,15 g L<sup>-1</sup> wurde ein spezifischer Methanertrag von 56,11 NI kg<sup>-1</sup> oTS ermittelt. Demgegenüber konnte bei einer durchschnittlichen Ammoniumkonzentration von 7,93 g L<sup>-1</sup> und 7,99 g L<sup>-1</sup> jedoch ein höherer spezifischer Methanertrag von 125,25 NI kg<sup>-1</sup> oTS und 74,54 NI kg<sup>-1</sup> oTS gemessen werden. Die genannten Werte wurden in Versuch B gemessen und zeigten die höchsten durchschnittlichen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentrationen aller drei Versuche. Innerhalb der einzelnen Versuche konnte zwar kein einheitlicher Verlauf beobachtet werden, über die Versuche hinaus jedoch ein klarer Zusammenhang zwischen steigender Ammoniumkonzentration und sinkendem spezifischem Methanertrag.

Bezüglich des prozentualen oTS-Abbaus konnte ein ähnlicher Verlauf beobachtet werden. Mit zunehmender durchschnittlicher Ammoniumkonzentration nahm der prozentuale oTS-Abbau ab ( $R^2 = 0,49$ ,  $p<0,01$ ). Allerdings konnte wie schon bei der Korrelation von spezifischem Methanertrag und der durchschnittlichen Ammoniumkonzentration eine unterschiedliche Ausprägung beobachtet werden. Beispielsweise lag bei einer durchschnittlichen Ammoniumkonzentration von 7,93 g L<sup>-1</sup> und 7,99 g L<sup>-1</sup> ein oTS-Abbau von 24,08 % bzw. 25,98 % vor. Es zeigte sich allerdings auch ein deutlich niedrigerer prozentualer Abbau von unter 20 %

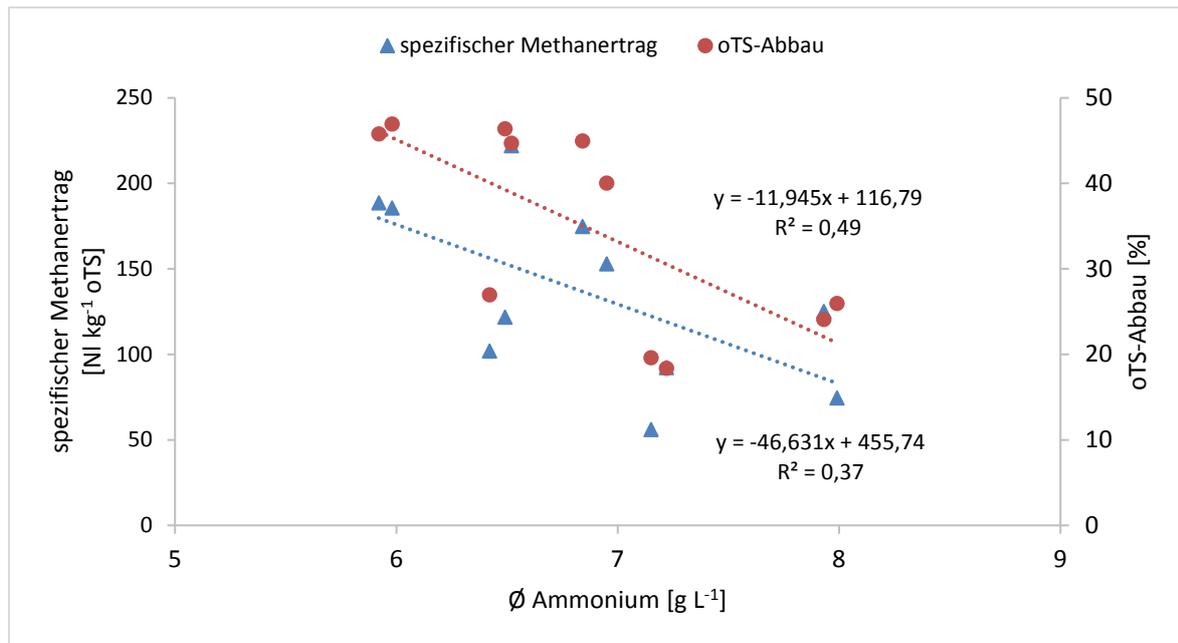


Abbildung 35: Zusammenhang zwischen der durchschnittlichen Ammoniumkonzentration und dem spezifischen Methanertrag und oTS-Abbau für die Versuche B-

bei einer geringeren Ammoniumkonzentration von 7,20 g L<sup>-1</sup>. Auch konnte hier wieder eine Gruppierung der einzelnen Versuche beobachtet werden, wobei der oTS-Abbau, wie bereits in Abbildung 33 gezeigt, keine Abhängigkeit vom oTS-Input aufwies. Wie bereits zu Beginn des Abschnitts erwähnt, zeigte sich mit zunehmender Ammoniumkonzentration eine Abnahme des prozentualen oTS-Abbaus, welcher wiederum den einzelnen Versuchen zugeordnet werden kann.

### 4.3 Biogasproduktion mit Speiseresten

Tabelle 19 zeigt eine Übersicht über die wichtigsten Kennzahlen des Versuchs E mit Speiseresten.

Tabelle 19: Übersicht von Versuch E mit Speiseabfällen über den Gesamtinput, spezifischem Methanertrag, durchschnittlicher Methankonzentration, prozentualem oTS-Abbau und Laufzeit

	Gesamtinput [kg oTS m <sup>-3</sup> ]	Spezifischer Methanertrag [NI kg <sup>-1</sup> oTS m <sup>-3</sup> ]	durchschnittliche Methan- konzentration [%]	oTS-Abbau [%]	Laufzeit [d]
E1	56,71	194.38	58	59,41	35
E2	58,82	223.34	60	61,04	35
E3	58,82	209.81	60	61,43	35
E4	58,82	220.15	59	59,62	35
E5	68,24	205.02	57	64,32	31
E6	74,12	110.83	53	68,23	44

Die Versuche E1 - E5 zeigten einen stabilen Verlauf bezogen auf das spezifische Biogasvolumen, die Methanbildungsrate sowie den pH-Wert und die Konzentration an Essigsäure (Abbildung 36 - Abbildung 39). Bei den Fermentern E1 - E5 konnte

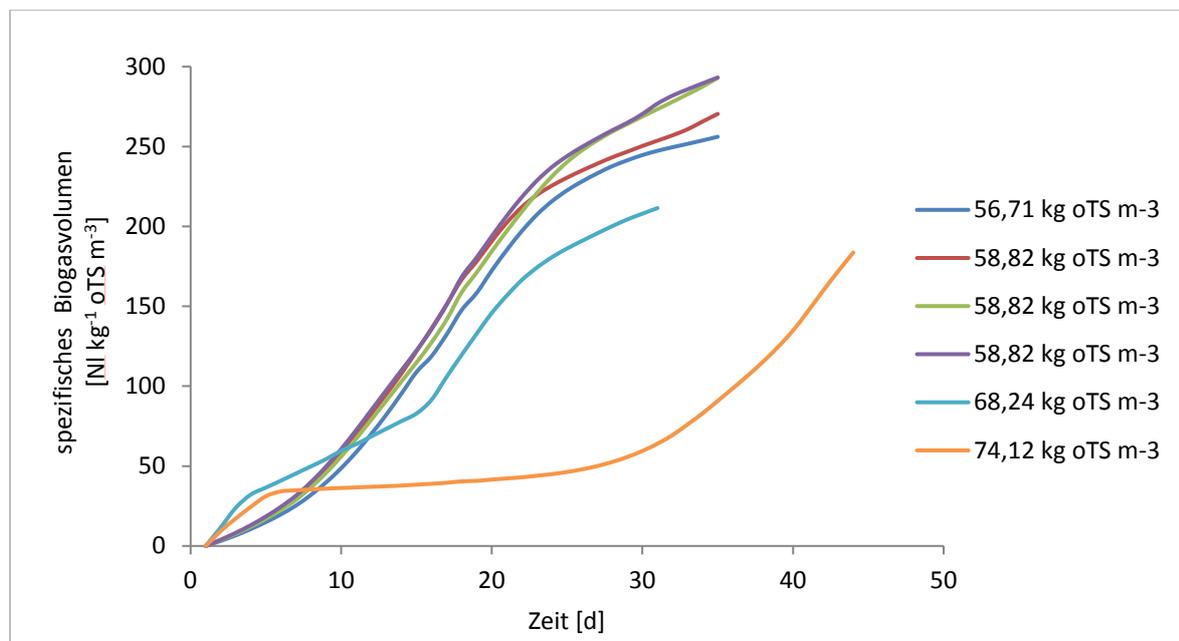


Abbildung 36: Biogasvolumen bezogen auf die eingesetzte Menge an oTS von Versuch E

eine identische lag-Phase von vier Tagen beobachtet werden, bevor die Methanbildung begann. Während die Fermenter E1 - E5 ein spezifisches Biogasvolumen von bis zu  $293 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS m}^{-3}$  erreichte, lag das Volumen bei Fermenter E6 bei lediglich  $184 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS m}^{-3}$  (Abbildung 36). Der spezifische Methanertrag lag zwischen  $194 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS m}^{-3}$  und  $223 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS m}^{-3}$ . Die Methanbildungsrate erreichte in den ersten 20 Tagen nach Versuchsbeginn ein Maximum zwischen  $0,44 \text{ NI h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  und  $0,52 \text{ NI h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$ . Im Anschluss sank die Methanbildungsrate kontinuierlich auf unter  $0,15 \text{ NI h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  bis Tag 25 ab (Abbildung 37). Die Methankonzentration stieg in den Fermentern E1 - E5 von Beginn des Versuchs bis auf 84 % an Tag 20 in Fermenter E3 an. Fermenter E6 hatte den höchsten Input an oTS aller Fermenter und war daher deutlich überlastet. Die Methankonzentrationen schwankten in diesem Fermenter im Gegensatz zu den Fermentern E1 - E5. Die Methanbildungsrate zeigte zudem eine verlängerte lag-Phase von 29 Tagen. Als sich der Fermenter stabilisierte, konnte an Tag 40 eine Methankonzentration von 80 % und eine Methanbildungsrate von  $0,41 \text{ NI h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  gemessen werden. Der spezifische Methanertrag lag bei  $121 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$  und damit deutlich niedriger als die Versuche E1 – E5.

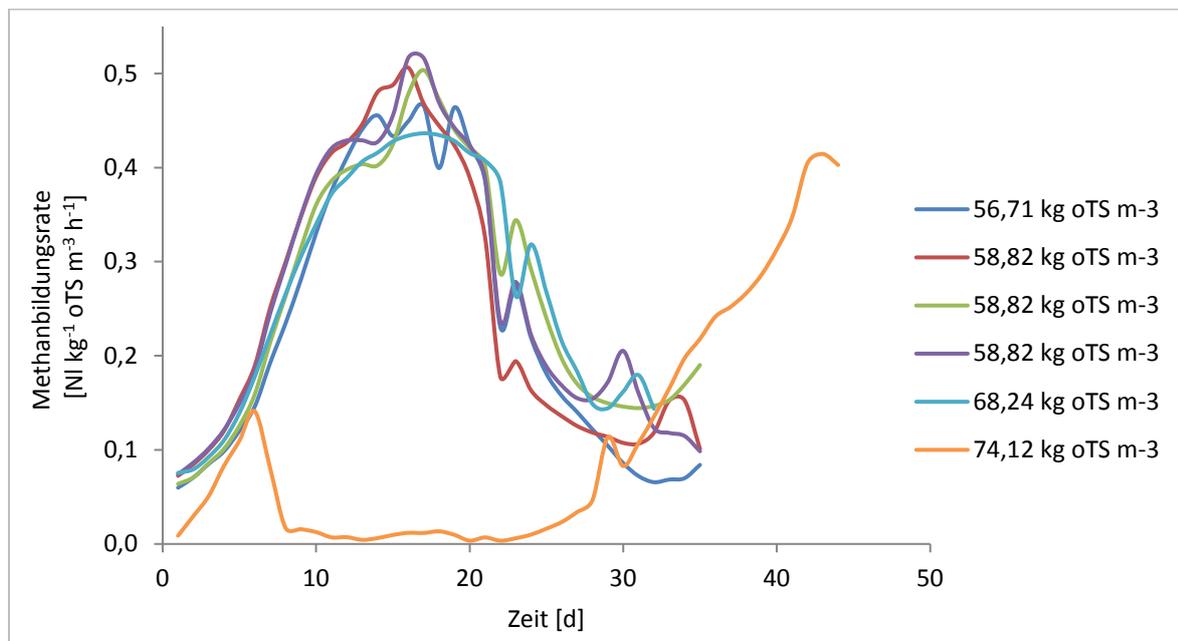


Abbildung 37: Methanbildungsrate über die Zeit von Versuch E

Die pH-Werte der Fermenter E1 – E5 stiegen nach Beginn des Versuch kontinuierlich auf Werte zwischen 7,7 und 7,9 an (Abbildung 38). Der pH-Wert von Fermenter E6 fiel in den ersten 10 Tagen von 7,0 auf 6,1 ab. Als sich der Prozess erholte, stieg der pH-Wert auf 7,9 bis zum Ende des Prozesses an. Allerdings schwankten die pH-Werte sowie die Essigsäurekonzentrationen während des gesamten Versuchsverlaufs in diesem Fermenter sehr stark.

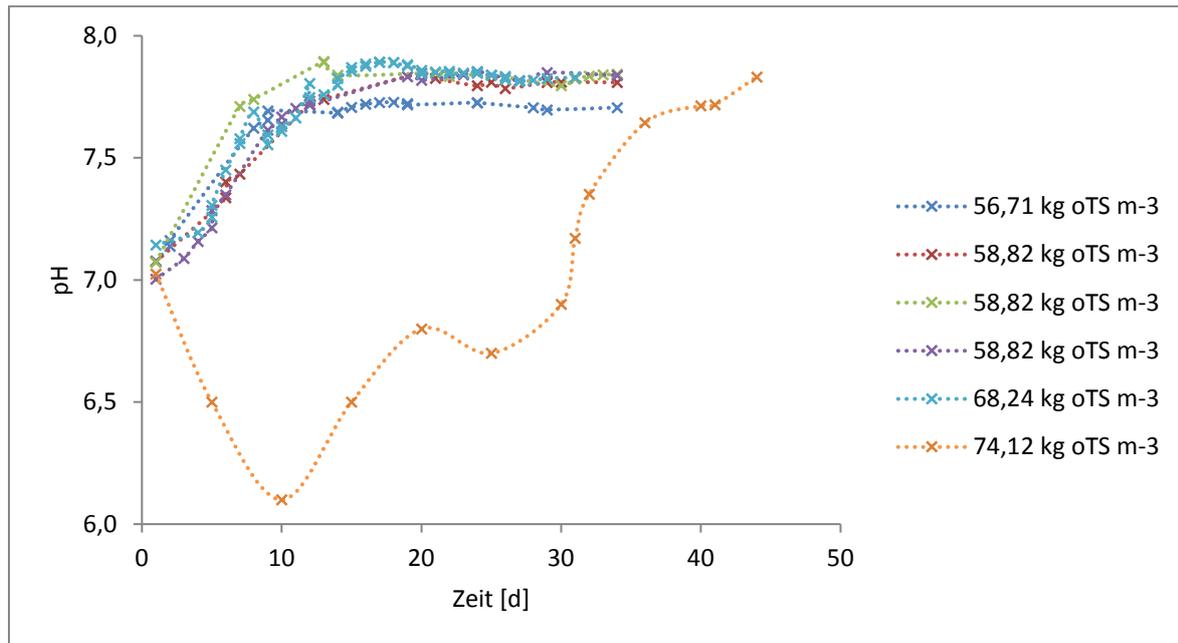


Abbildung 38: pH-Messpunkte über die Zeit von Versuch E

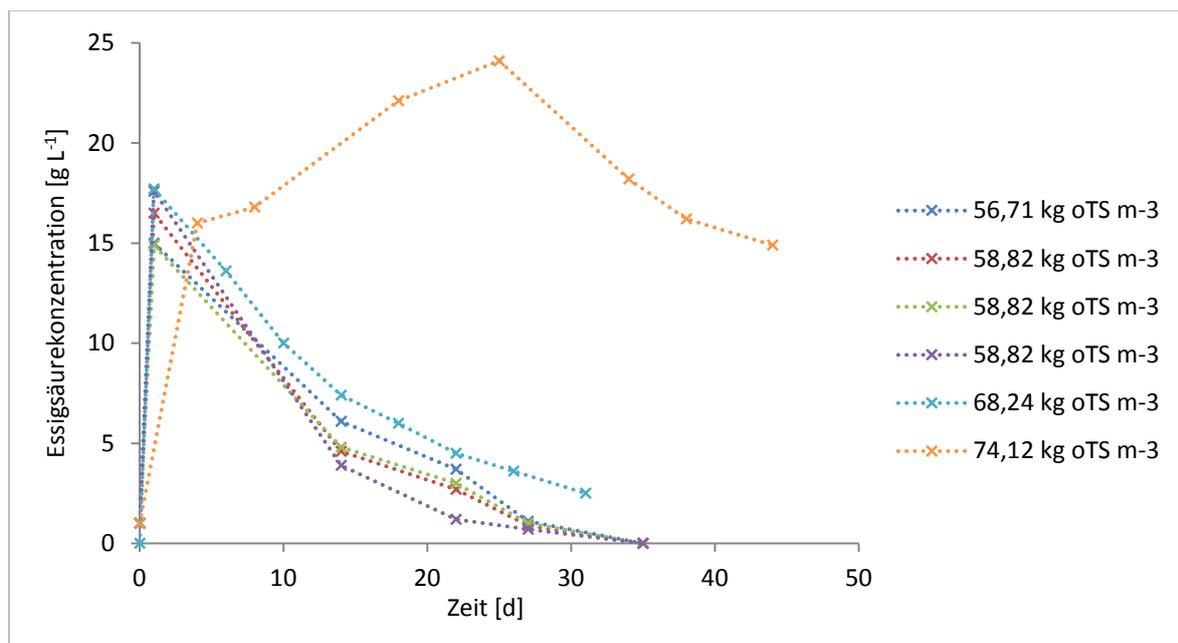


Abbildung 39: Essigsäurekonzentration zu verschiedenen Messzeitpunkten von Versuch E

Die Konzentration an Essigsäure stieg zu Beginn des Versuchs in den Fermentern E1 - E5 bis auf  $17,5 \text{ g L}^{-1}$  an (Abbildung 39). Nachdem die maximale Konzentration erreicht war, fiel diese über den Versuchszeitraum wieder ab. Gleichzeitig stieg der pH-Wert wieder, als die Essigsäure verstoffwechselt wurde. Die Essigsäurekonzentration von Fermenter E6 stieg bis auf eine maximale Konzentration von  $25 \text{ g L}^{-1}$  bis Tag 25 an. Im Anschluss daran fiel die Essigsäurekonzentration wieder langsam ab.

## 4.4 CO<sub>2</sub>-Partialdrücke

Um den Stellenwert und die Aussagekraft von Messungen der pCO<sub>2</sub>-Werte für die Biogasproduktion aufzuzeigen, wurden pCO<sub>2</sub>-Messungen aus Versuchen mit Speiseresten und Flotatfetten ausgewertet. Die pCO<sub>2</sub>-Werte wurden kontinuierlich über den gesamten Prozess in Versuch A mit Flotatfetten in Fermenter A4 gemessen. Die Ergebnisse des Prozessverlaufs dieses Versuches wurde bereits unter Punkt 4.1 ausführlich dargestellt. Des Weiteren erfolgten Messungen der pCO<sub>2</sub>-Werte in Versuch E mit Speiseresten in sechs Fermentern. Hierzu ist der Prozessverlauf in Kapitel 4,3 dargestellt.

### 4.4.1 pCO<sub>2</sub> im Fermenterinhalt

Die pCO<sub>2</sub>-Messungen in Versuch A im Fermenter A4 zeigte eine Abnahme der pCO<sub>2</sub>-Werte bereits in den ersten Stunden des Versuchs von 247 hPa auf Werte unter 200 hPa (Abbildung 40). 250 hPa entsprechen dem maximalen Messbereich des optischen Sensors. Nach dem Mischen von Inoculum und Substrat kann es auch zu deutlich höheren pCO<sub>2</sub>-Konzentrationen kommen, die dann allerdings außerhalb des Messbereichs lagen. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn frisches und saures Substrat wie Speisereste mit dem Fermenterinhalt gemischt wird. Die

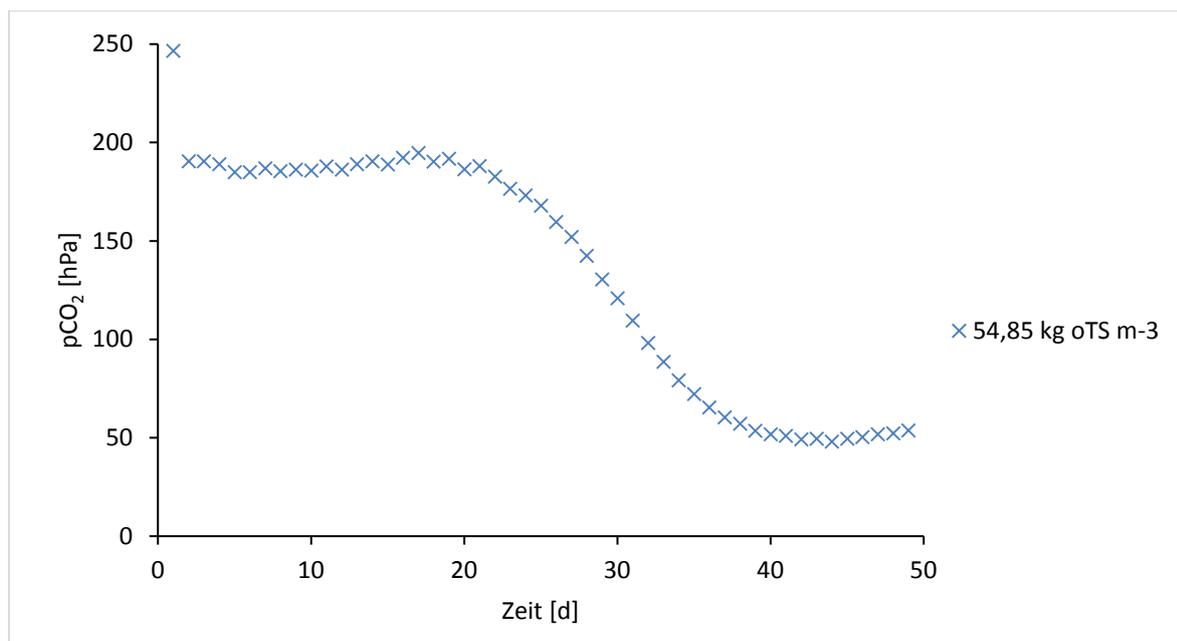


Abbildung 40: Verlauf der CO<sub>2</sub>-Werte über den Fermentationszeitraum von Fermenter A4

Werte blieben bis Tag 22 weitgehend stabil und sanken dann exponentiell auf Werte um 50 hPa bis zum Versuchsende ab.

Der Prozess von Versuch E begann ebenfalls mit pCO<sub>2</sub>-Werten von 250 hPa (Abbildung 41). Im Prozessverlauf dauerte es bis Tag 5, ehe es zu einem Absinken des pCO<sub>2</sub>-wertes kam. Der pCO<sub>2</sub>-Wert fiel ab diesem Zeitpunkt exponentiell in den Fermentern E1 - E5 auf Werte unter 50 hPa ab. In Fermenter E6 mit dem höchsten Input an oTS verblieben die hohen pCO<sub>2</sub>-Werte für 30 Tage stabil. Hier fielen die pCO<sub>2</sub>-Werte erst, als sich der Fermentationsprozess von Fermenter E6 nach 30 - 40 Tagen wieder stabilisierte. Danach fielen die pCO<sub>2</sub>-Werte ebenfalls auf 50 hPa ab.

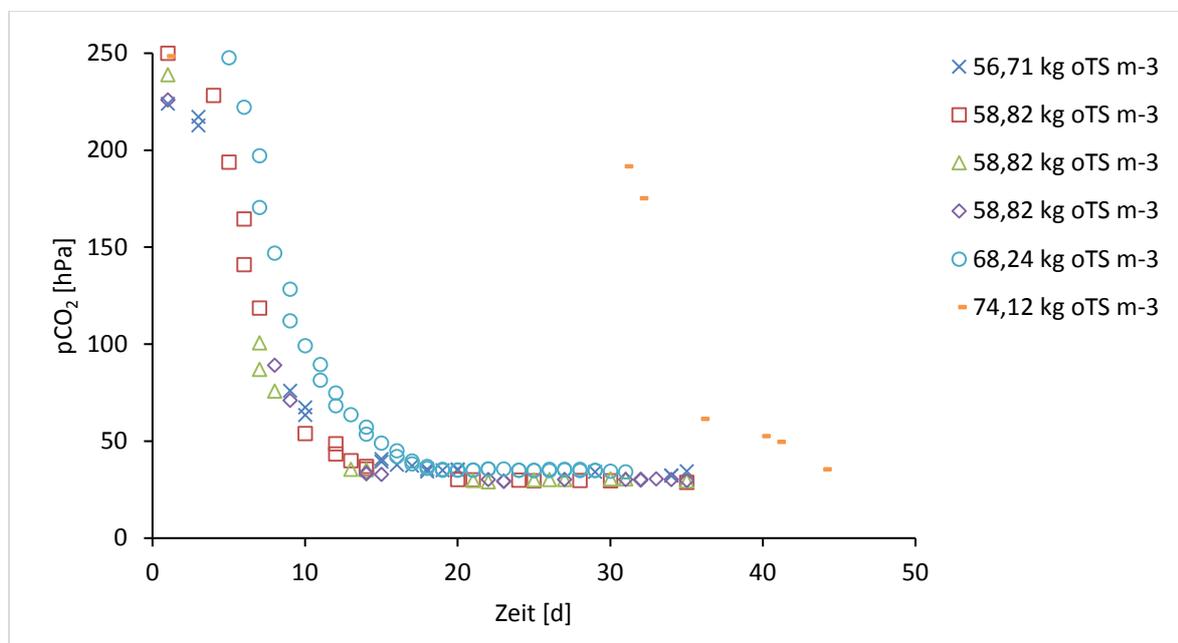


Abbildung 41: Verlauf der CO<sub>2</sub>-Werte über den Fermentationszeitraum von Versuch E1 - E6

Für die pCO<sub>2</sub>-Messungen von Fermenter A4 in Versuch A ergab sich eine signifikant positive Korrelation zwischen dem pH-Wert und den logarithmisch aufgetragenen pCO<sub>2</sub>-Werten ( $R^2 = 0,93$ ,  $p < 0,01$ ) (Abbildung 42). Dabei befanden sich alle Werte oberhalb des Dissoziationsgleichgewichts von CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom pH-Wert nach Henderson-Hasselbalch.

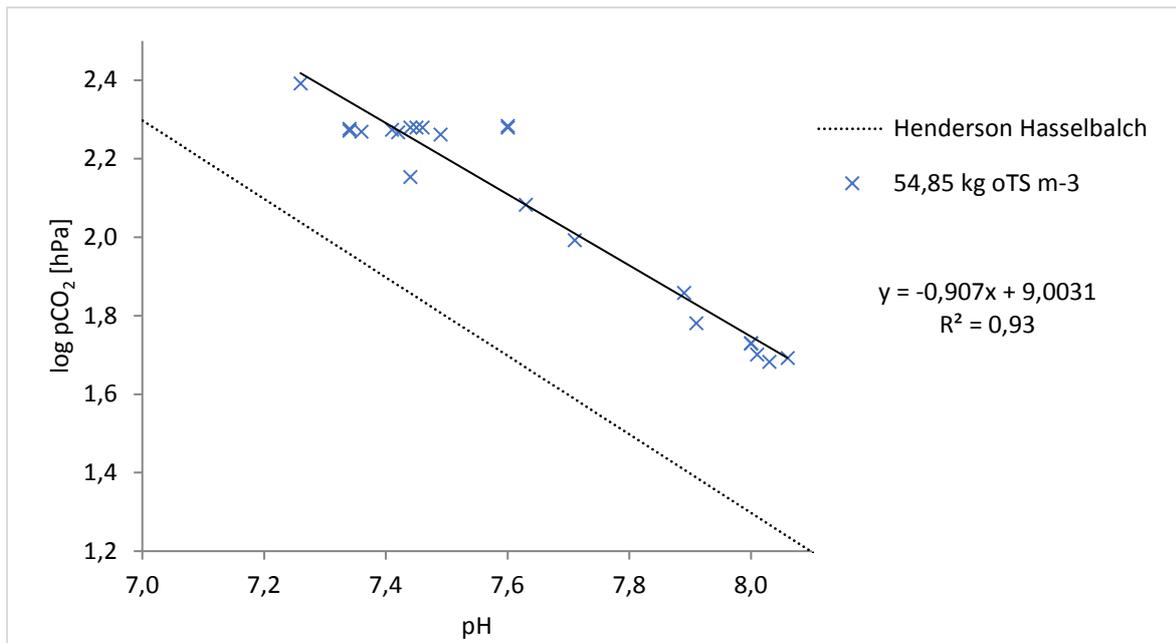


Abbildung 42:  $\log p\text{CO}_2$  [hPa] skaliert in Beziehung zum pH-Wert. Die gestrichelte Linie zeigt die log/log-Beziehung zwischen Henderson-Hasselbalch und den gemessenen Werten Fermenter A4

Ungeachtet der unterschiedlichen  $p\text{CO}_2$ -Werte der sechs Fermenter gab es eine signifikant positive Korrelation zwischen dem pH-Wert und den logarithmischen aufgetragenen  $p\text{CO}_2$ -Werten ( $R^2=0.89$ ,  $p<0,01$ ) (Abbildung 43). Die meisten pH-Werte befanden sich oberhalb des Dissoziationsgleichgewichts von  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit vom pH-Wert nach Henderson-Hasselbalch. Dies galt nicht für die Fermenter E1 - E4 mit einem niedrigen Input an oTS. Der pH-Wert lag gegen Ende der Versuche in einem Bereich von 7,7 bis 7,9. Zu diesem Zeitpunkt war ein Mangel an  $\text{CO}_2$  im Fermenterinhalt vorhanden.

Während des Fermentationsprozesses, sowohl in den Fermenter A4 als auch in den Fermentern E1 - E6 lag im Fermenterinhalt ein Überschuss an  $\text{CO}_2$  vor. Der  $p\text{CO}_2$ -Wert verdoppelt sich dabei zwischen einem  $\log p\text{CO}_2$  von 2,0 (100 hPa) und einem  $\log p\text{CO}_2$  von 2,3 (200 hPa), was dem Bereich des  $p\text{CO}_2$  bei einem pH-Wert zwischen 7,0 und 7,3 entspricht. Der Überschuss an  $\text{CO}_2$  betrug in Fermenter A4 im Durchschnitt 42 hPa. In Versuch E lag dieser im Durchschnitt bei 12 hPa. Der Überschuss wurde berechnet aus der Differenz zwischen den gemessenen  $p\text{CO}_2$ -Werten und den theoretischen Werten nach Henderson-Hasselbalch.

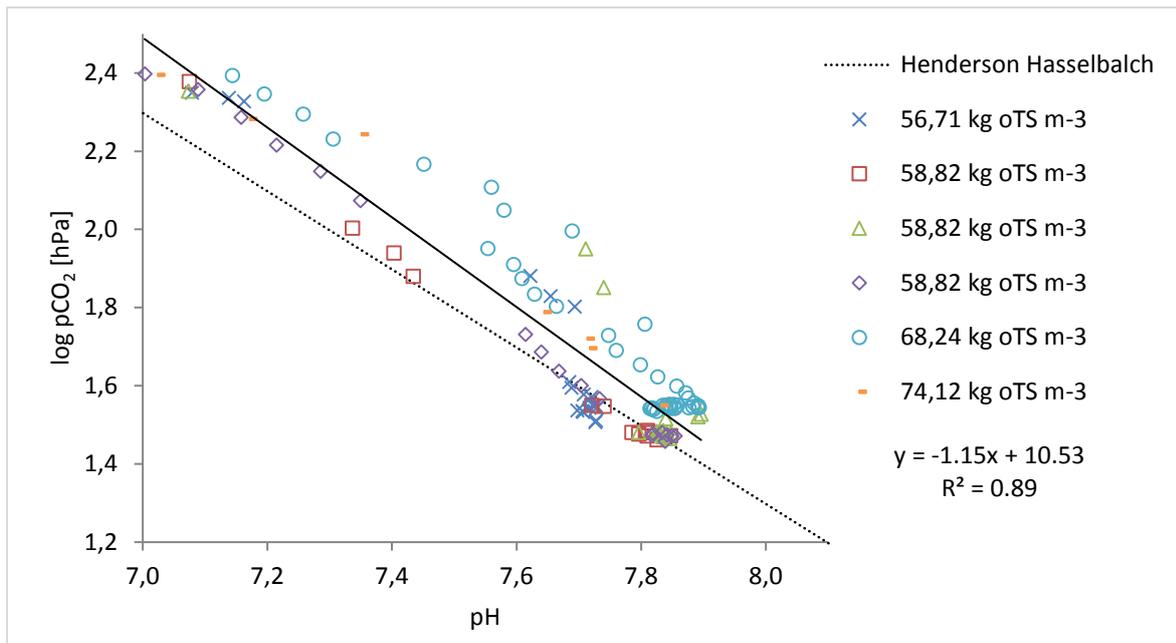


Abbildung 43:  $\log pCO_2$  [hPa] skaliert in Beziehung zum pH-Wert. Die gestrichelte Linie zeigt die  $\log/\log$ -Beziehung zwischen Henderson-Hasselbalch und den gemessenen Werten Fermenter E1 - E6.

#### 4.4.2 Zusammenhang von $pCO_2$ und Methanbildungsrate

In Fermenter A4 zeigte sich zu Beginn eine niedrige Methanbildungsrate bei  $pCO_2$ -Werten um 200 hPa (Abbildung 44). Die Methanbildung setzte erst mit fallenden  $pCO_2$ -Werten ein. Die höchsten Methanbildungsraten wurden bei  $pCO_2$ -

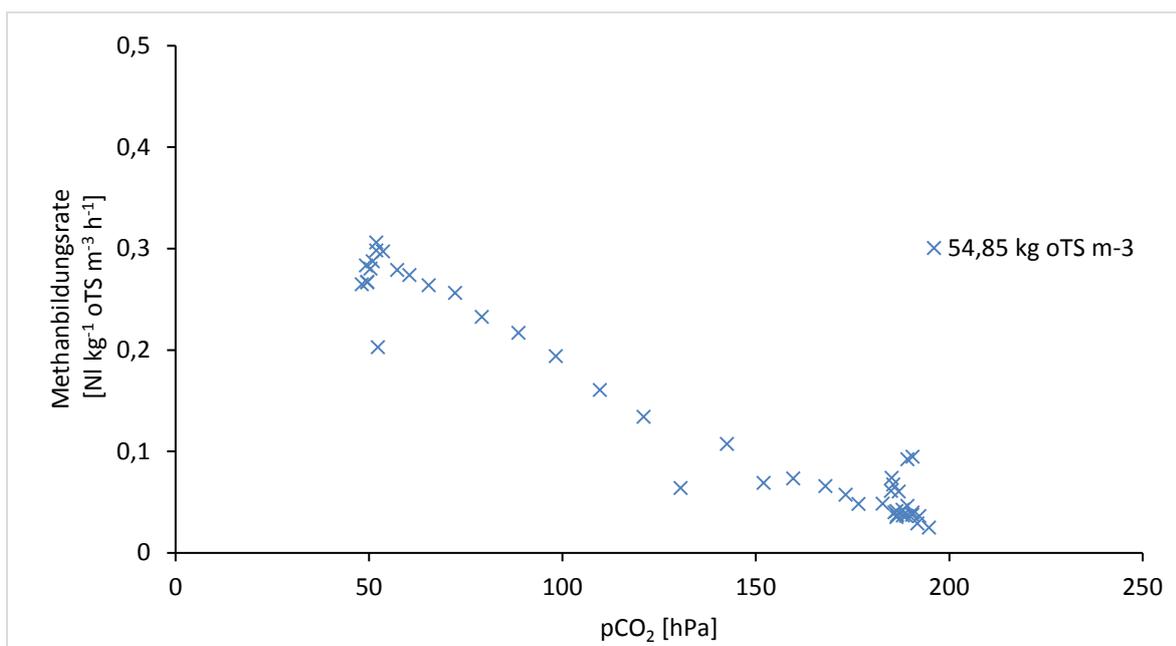


Abbildung 44: Korrelation zwischen Methanbildungsrate und  $pCO_2$  in logarithmischer Skalierung von Fermenter A4

Werten um 50 hPa gemessen. Es ergab sich eine hohe lineare Korrelation zwischen den  $p\text{CO}_2$ -Werten und der Methanbildungsrate ( $R^2$  0,95,  $p < 0,01$ ). Die Methanbildungsrate war in allen Fermentern von Versuch E zu Beginn des Versuchs niedrig bei gleichzeitig hohen  $p\text{CO}_2$ -Werten. Die Methanbildung setzte langsam mit einem Absinken des  $p\text{CO}_2$  ein (Abbildung 37 und Abbildung 41). Die höchste Methanbildungsrate wurde beobachtet, als der  $p\text{CO}_2$ -Wert unter 100 hPa abfiel. Bei einem  $p\text{CO}_2$ -Wert von unter 50 hPa sank die Methanbildungsrate wieder ab. Die lineare Korrelation zwischen dem  $p\text{CO}_2$  und der spezifischen Methanbildungsrate auf Basis der gesamten Daten war niedrig ( $R^2=0,18$ ,  $p < 0,01$ ) (Abbildung 45). Dies lag vor allem an dem starken Absinken der Methanbildungsrate bei  $p\text{CO}_2$ -Werten unter 40 hPa. Bevor die Methanbildung abnahm korrelierten die  $p\text{CO}_2$ -Werte in einem Bereich von 40 hPa und 250 hPa mit der Methanbildungsrate ( $R^2=0,40$ ,  $p < 0,01$ ).

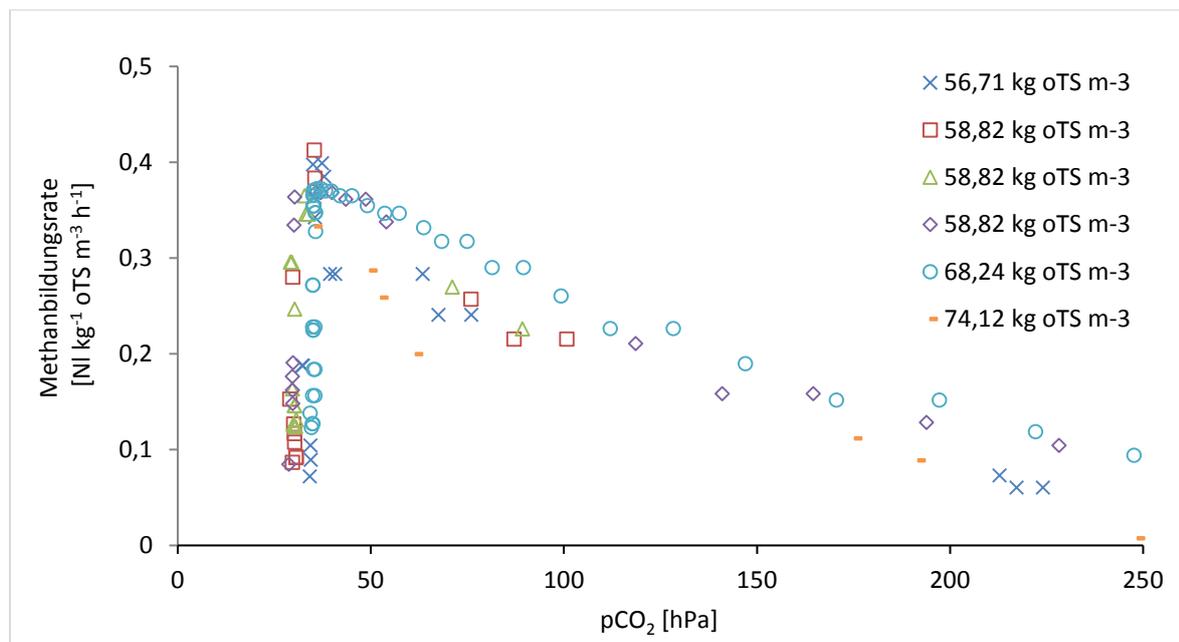


Abbildung 45: Korrelation zwischen Methanbildungsrate und  $p\text{CO}_2$  in logarithmischer Skalierung in den Fermentern E1 - E6

In allen ausgewerteten Fermentern könnte gegen Ende der Versuche ein Mangel an  $\text{CO}_2$  die Methanbildung limitiert haben. Zu diesem Zeitpunkt stand nur wenig  $\text{CO}_2$  für die Methanbildung zur Verfügung. Dies wird durch die niedrigen  $p\text{CO}_2$ -Werte deutlich. Im Gegensatz zur Methanbildungsrate war die  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate in beiden Versuchen deutlich stabiler (Abbildung 46 und Abbildung 47). In Fermenter

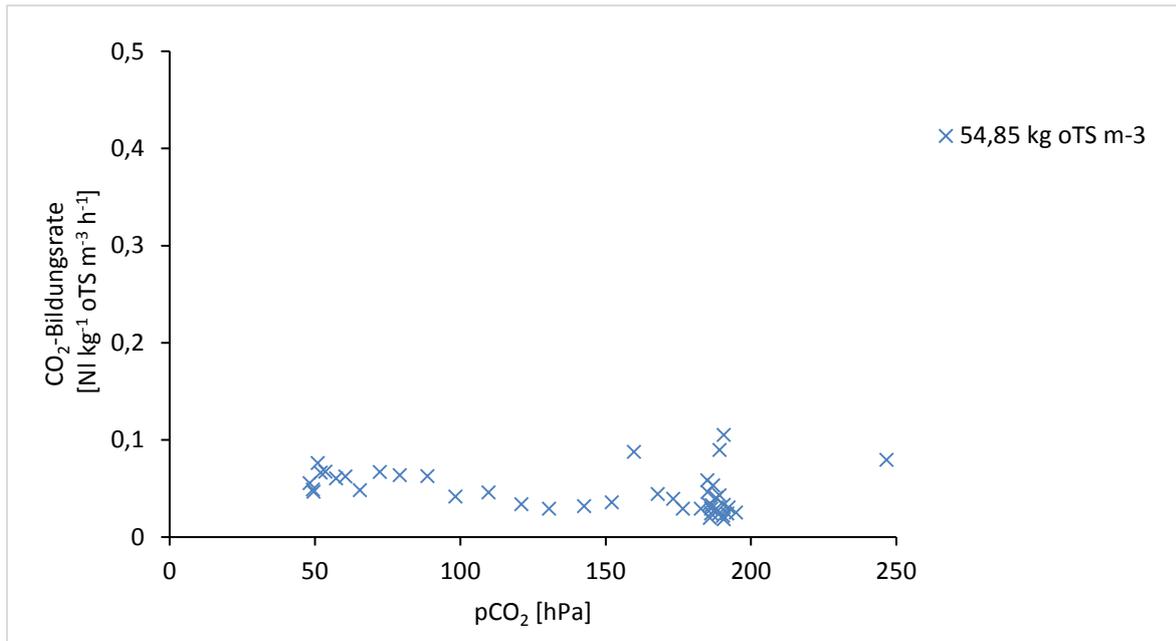


Abbildung 46: Korrelation zwischen  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate und  $p\text{CO}_2$  in logarithmischer Skalierung von Fermenter A4

A4 wurden zu Beginn des Versuchs  $\text{CO}_2$ -Bildungsraten von über  $0,1 \text{ NI h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  gemessen bei einem  $p\text{CO}_2$  von 191 hPa. Bei einem  $p\text{CO}_2$  von 247 hPa lag die  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate bei lediglich  $0,08 \text{ NI h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$ . Im weiteren Verlauf blieb der  $p\text{CO}_2$  konstant unter  $0,1 \text{ NI h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  bei fallenden  $p\text{CO}_2$ -Werten. Auch bei  $p\text{CO}_2$ -Werten von 50 hPa und darunter blieben die  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate stabil.

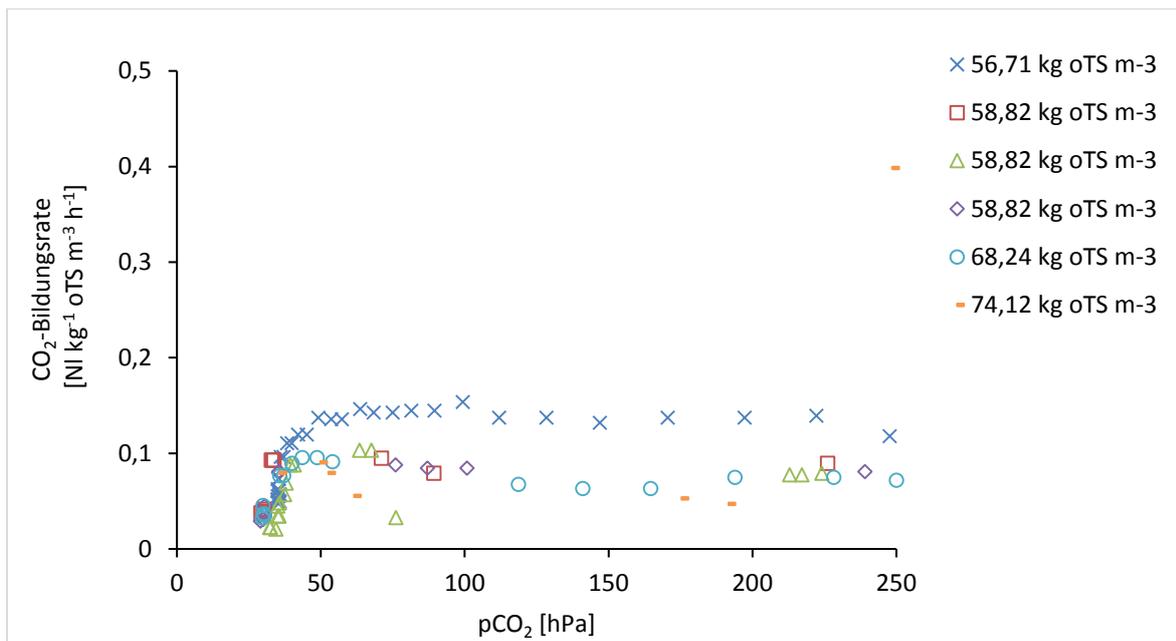


Abbildung 47: Korrelation zwischen  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate und  $p\text{CO}_2$  in logarithmischer Skalierung von Versuch E1 - E6

In Versuch E lag der höchste gemessene Wert bei  $0,15 \text{ NI h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$ . Dies war deutlich niedriger als die maximale Methanbildungsrate. Wie bereits bei der Methanbildungsrate gezeigt werden konnte, zeigte sich gleichzeitig ein Rückgang der  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate unter einem  $\text{pCO}_2$ -Wert von 40 hPa. Nur der stark versauerte Fermenter E6 zeigte eine hohe  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate von  $0,40 \text{ NI h}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$  bei einem  $\text{pCO}_2$ -Wert von 250 hPa.

## 5. Diskussion

### 5.1 Versuche mit Flotatfetten

Ziel des Versuches war es zum einen, die Möglichkeiten eines Einsatzes von Flotatfetten zur Biogaserzeugung nachzuweisen und hinsichtlich des Potentials erste Aussagen zu treffen. Zum anderen sollte der Zusammenhang zwischen der Zugabe von strukturreichem Material, wie beispielsweise Stroh, hinsichtlich der Prozessstabilität und Prozesseffektivität auch bei Schlachtabfällen nachgewiesen werden. Zak (2012) wies hier bereits eine Steigerung der Prozessstabilität sowie des Methanertrags durch die Zugabe von strukturreichem Material nach. Zudem konnte von Langer et al. (2014) positive Effekte auf die mikrobielle Lebensgemeinschaft durch die Ausbildung von Biofilmen auf dem strukturreichen Material nachgewiesen werden. Um hier einen Nachweis erbringen zu können, wurden zwei Gruppen gebildet. Die Fermenter A1 und A2 sowie A3 und A4 enthielten jeweils die gleiche Menge an Inoculum und Flotat. Den Fermentern A2 und A4 wurde zusätzlich Stroh als strukturreiches Material zugegeben. Der Input an organischem Material orientierte sich an den Erfahrungen aus der Vergärung mit Speiseresten, da es sich bei Speiseresten ebenfalls um ein fettreiches, saures Material handelt.

#### 5.1.1 Prozessparameter

Der spezifische Methanertrag war in Fermenter A1 mit dem geringsten Input an oTS am höchsten. Den geringsten Methanertrag zeigte Fermenter A4 mit dem höchsten Anteil an oTS. Die generierten spezifischen Methan- bzw. Biogaserträge lagen deutlich unter den in der Literatur beschriebenen Werten. Für Flotatfette wird ein spezifischer Biogasertrag von  $1000 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$  angegeben (Lfl, 2016). Der höchste gemessene spezifische Biogasertrag im Versuch lag bei  $419,75 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$  in Fermenter A1 und damit deutlich niedriger als in der Literatur berichtet. Die durchschnittliche Methankonzentration wird in der Literatur mit 68 % angegeben (Lfl, 2016). Die im Versuch gemessenen Konzentrationen lagen in den Fermentern A1 und A2 über 68 % und in den Fermentern A3 und A4 darunter. Insgesamt bewegten sich die erreichten Methankonzentrationen im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte.

Bei Betrachtung der Methanbildungsrate sowie der Verlaufskurve des spezifischen Biogasvolumens fiel bei den Fermentern A3 und A4 eine verlängerte lag-Phase auf (Abbildung 48). Während in den Fermentern A1 und A2 die Biogas- bzw. Methanbildung bereits in den ersten Tagen einsetzte und die Methanbildungsrate ebenfalls in den ersten Tagen die höchsten Werte erreichte, dauerte dies in den Fermentern A3 und A4 deutlich länger. Zwar wird in der Literatur bei Reststoffen aus der Lebensmittelindustrie ein Methanertrag von bis zu 70 % innerhalb der ersten 15 Tage beschrieben (Neves et al., 2008; Siddiqui et al., 2011). Allerdings schildern Neves et al. (2008) auch, dass dieser Zeitraum bei einem hohen Fettgehalt des Substrats verlängert sein kann. Eine verlängerte lag-Phase bei dem Einsatz von lipidreichen Substraten wurde bereits auch in anderen Versuchen beobachtet (Cirne et al., 2007; Nielsen, 2006).

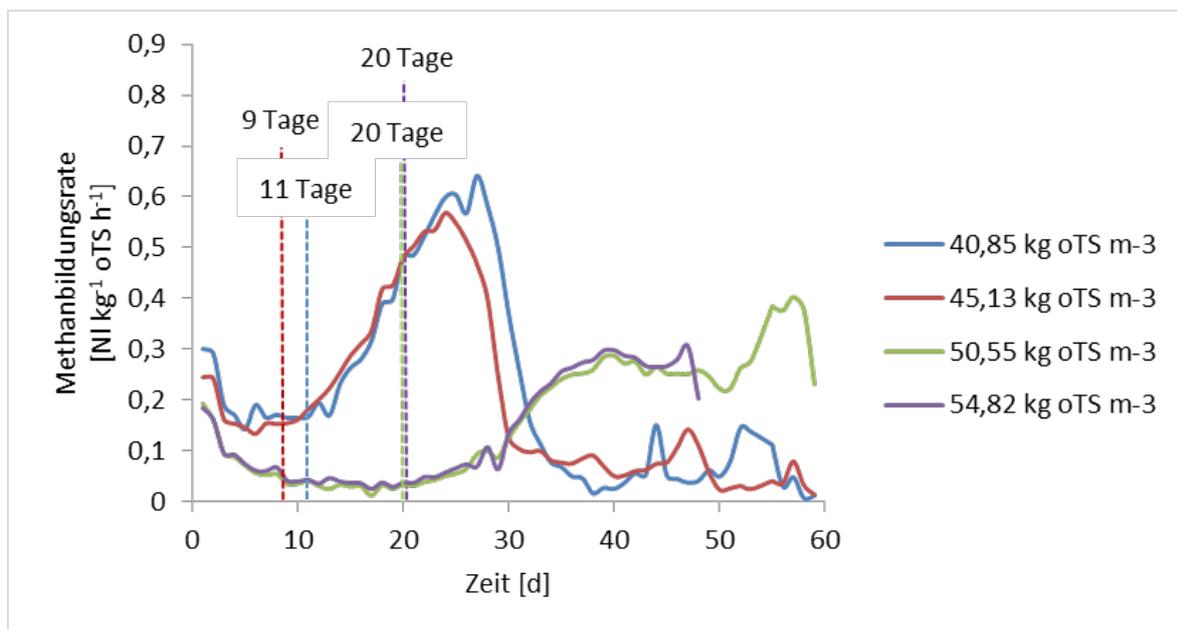


Abbildung 48: Länge der lag-Phase anhand der Methanbildungsrate in Versuch A

Da im Anschluss an die lag-Phase die Methanbildung wieder anstieg, kann von einer reversiblen Hemmung ausgegangen werden, von der sich der Prozess nach anfänglicher Akkumulation wieder vollständig erholt. Dieses Phänomen wurde auch von Palatsi et al. (2010) beschrieben. Bei der Betrachtung des spezifischen Biogasvolumens zeigte sich, dass der Fermenter A4 mit dem höchsten Input an oTS und dem strukturreichen Material leicht höher lag als Fermenter A3 mit der gleichen Menge an Flotat. Da das spezifische Biogasvolumen der Fermenter A3

und A4 am Versuchsende nach wie vor eine Steigung zeigte, kann darauf geschlossen werden, dass hier auch nach 60 Tagen ein Potential zur Biogasbildung vorhanden war, während bei den Fermentern A1 und A2 bereits nur noch ein minimaler Zuwachs an Biogasvolumen zu sehen war. Allerdings sank die Methanbildungsrate kurz vor Versuchsende in den Fermentern A3 und A4 ab. Fermenter A4 musste, wie bereits beschrieben, aufgrund vermehrter Schaumbildung aus Sicherheitsgründen vorzeitig aus dem Versuch genommen werden. Vor allem die verlängerte lag-Phase der Fermenter A3 und A4 lässt auf eine Prozesshemmung schließen. Aber auch der spezifische Biogasertrag, der deutlich unter den in der Literatur beschriebenen Werten lag, deutet ebenfalls auf eine Prozesshemmung hin. Dabei scheint die Menge an zugegebenem Flotatfett eine entscheidende Rolle zu spielen. Eine Hemmung des Prozesses kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden.

Betrachtet man die Entwicklung der pH-Werte, so ist in allen Fermentern ein Absinken erkennbar. Die Versauerung des Prozesses durch Hydrolyse und der dadurch bedingte Anstieg der Fettsäuren führten zu einem Absinken des pH-Wertes und zu einem Anstieg der FOS/TAC-Werte (Abbildung 49). In Versuch A sank der pH-Wert zeitweise auf 7,3 zu Beginn des Versuches ab. Für methanbildende Archaeen wird in der Literatur ein pH-Optimum von 6,6 bis 7,8 beschrieben (Bauer et al., 2009; Gronauer et al., 2010; Hecht, 2008; Liu et al., 2008; McCarty, 1964). Dieses Optimum wurde auch zu Beginn der Versuche nicht unterschritten, somit lag der pH-Wert im optimalen Bereich und war aus diesem Grund nicht direkt für die Hemmung verantwortlich.

Zieht man die FOS/TAC-Werte hinzu wird jedoch deutlich, dass der Prozess der Fermenter A3 und A4 deutlich höher belastet sind als die Fermenter A1 und A2. Der FOS/TAC-Wert drückt das Potential des Carbonat-Puffersystems im Fermenter aus (Hecht, 2008). Schwankungen des pH-Wertes, beispielsweise durch eine Akkumulation von Säuren, können so ausgeglichen werden. Das Carbonat-Puffersystem stellt das entscheidendste Puffersystem im Fermenter dar (McCarty, 1964; Switzenbaum et al., 1990). Das Verhältnis von flüchtigen organischen Säuren (FOS) und dem gesamten anorganischen Kohlenstoff (TAC) kann somit Aufschluss über die Prozessstabilität geben. Zudem ist ein stabiles Puffersystem wichtig bei der Vergärung von Abwasser aus Schlachthöfen (Padilla-Gasca et al., 2011). In den Fermentern A3 und A4 stiegen die FOS/TAC-Werte

deutlich stärker an als in den Fermentern A1 und A2. In den Fermentern A3 und A4 wurden FOS/TAC-Werte von über 0,8 erreicht (Tabelle 20). Bis zu einem FOS/TAC-Wert von 0,4 gilt der Fermentationsprozess als stabil (Rieger and Weiland, 2006; Voß et al., 2009). Ab einem FOS/TAC-Wert zwischen 0,4 und 0,8 können Prozessstörungen beobachtet werden und ab einem Wert von 0,8 kann mit Prozessversagen gerechnet werden (Callaghan et al., 1999; Kaiser et al., 2008; Lili et al., 2011). Daher deuten die gemessenen FOS/TAC-Werte vor allem in den Fermentern A3 und A4 auf eine Prozessstörung hin. Die Schwankungen der FOS/TAC-Werte in den Fermentern A3 und A4 im Fermentationszeitraum sind darauf zurückzuführen, dass im Verlauf Säuren durch die Methanbildung abgebaut und anschließend bei besseren Prozesskonditionen wieder gebildet wurden. Gleiches gilt für die Schwankungen der pH-Werte. Aus diesem Grund kann sich der Prozess immer wieder erholen solange eine Methanbildung stattfindet. Dies konnte auch im vorliegenden Versuch beobachtet werden. Vor allem in den Fermentern A3 und A4 fand über den gesamten Versuchszeitraum eine Methanbildung statt (Abbildung 9).

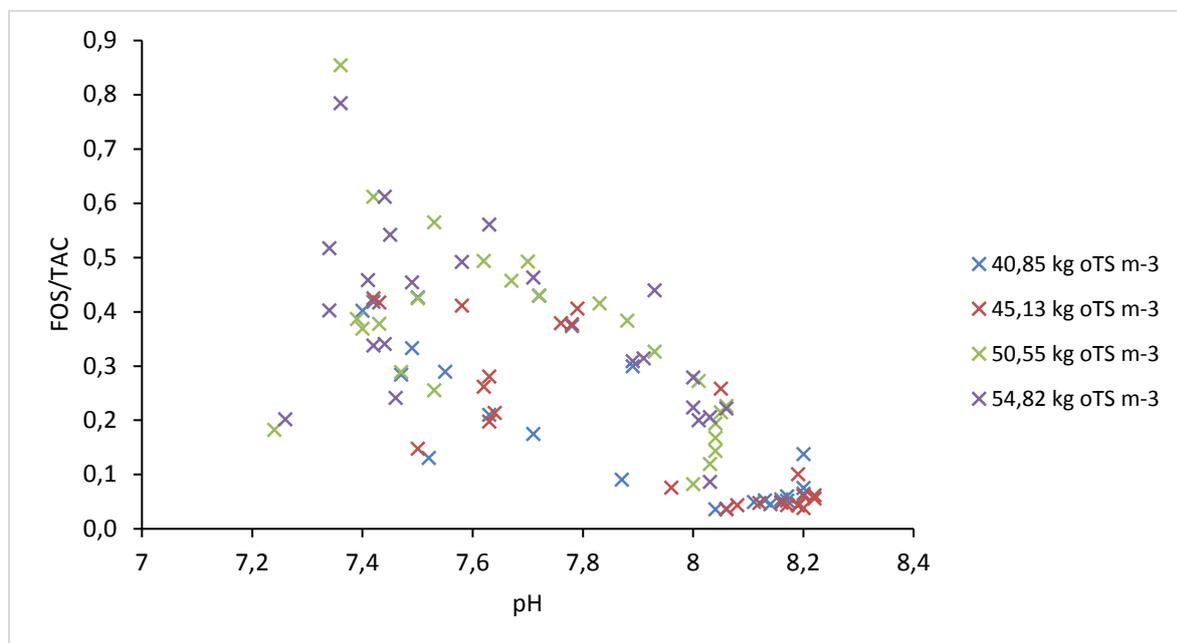


Abbildung 49: FOS/TAC-Werte von Versuch A in Abhängigkeit von den jeweiligen pH-Werten

Die pH- und FOS/TAC-Werte werden vor allem maßgeblich durch die Konzentration der organischen Säuren im Fermenterinhalt bestimmt. Organische Säuren entstehen bei der Hydrolyse von organischem Material und der

anschließenden Acidogenese (Gerardi, 2003; Gronauer et al., 2010; Thauer et al., 2008; Wagner, 2011). Vor allem lipidreiche Substrate, wie im vorliegenden Versuch Flotatfette, werden zu Beginn des Prozesses durch Hydrolyse zu langkettigen Fettsäuren abgebaut, was zu einer Inhibierung der mikrobiellen Aktivität führen kann (Angelidaki and Ahring, 1992; Hanaki et al., 1981). Dabei sind jedoch thermophile Archaeen empfindlicher gegenüber langkettigen Fettsäuren als mesophile (Hwu und Lettinga, 1997). Aus diesem Grund dürfte in den vorliegenden, im mesophilen Temperaturbereich betriebenen Versuchen eine Hemmung durch langkettige Fettsäuren eher eine untergeordnete Rolle spielen. Eine Hemmung des Biogasprozesses kann allerdings auch durch hohe Konzentrationen kurzkettiger bzw. flüchtiger organischer Säuren zustande kommen (Nielsen, 2006). Die Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren stellt ein wichtiges Instrument dar, um eine Instabilität des Prozesses erkennen zu können (Ahring et al., 1995; Hill et al., 1987).

Betrachtet man die Gesamtsäurekonzentration so wird ersichtlich, dass es vor allem in den Fermentern A1 und A3 zu einer deutlichen Akkumulation von organischen Säuren kam. Interessanterweise waren dies die beiden Fermenter, denen keine zusätzlichen Biofilmträger in Form von Stroh zugegeben wurden. Eine Akkumulation an organischen Säuren ist oft einem zu hohen Input an organischem Material geschuldet (Nielsen, 2006). Die höchste Akkumulation an organischen Säuren betrug  $8,3 \text{ g L}^{-1}$ . Eder und Schulz (2006) beschreiben eine beginnende Prozesshemmung bereits ab einer Konzentration von  $2 \text{ g L}^{-1}$ , während Kaiser et al., (2008) erst ab einer Gesamtkonzentration von  $4 \text{ g L}^{-1}$  von einer Prozesshemmung spricht. Beide Werte wurden in allen Fermentern überschritten. Viéitez et al. (2000) beschreiben ein komplettes Prozessversagen bei einer Konzentration von  $13 \text{ g L}^{-1}$ , allerdings bei einem pH-Wert von 5. Im vorliegenden Versuch konnte kein komplettes Prozessversagen beobachtet werden, da die pH-Werte aufgrund der ausreichenden Pufferkapazität nicht unter 7,1 abfielen. Auch aus diesem Grund führte die hohe Akkumulation an organischen Säuren zu keinem kompletten Prozessversagen. Allerdings kann eine beginnende Hemmung aufgrund der Konzentrationen angenommen werden.

Um eine detailliertere Aussage treffen zu können, ist zusätzlich die Betrachtung der Konzentration an Essigsäure und Propionsäure notwendig. Bei Betrachtung der Essigsäurekonzentrationen wird deutlich, dass diese den größten Anteil an der

Gesamtsäurekonzentration ausmacht (Abbildung 13). Die großen Schwankungen über den Versuchszeitraum in Kombination mit Essigsäure-Werten bis zu einem Wert von  $8 \text{ g L}^{-1}$  deuten auf eine Störung der syntrophen Interaktion der Mikroorganismen hin (Ahring et al., 1995). Die Schwankungen konnten in allen Fermentern beobachtet werden, allerdings waren sie in den Fermentern mit Stroh als zusätzlichem Biofilmträger deutlich geringer. Innerhalb der Biofilme kommt es zu einer Vergesellschaftung verschiedener Mikroorganismen und einem Austausch von Stoffwechselprodukten untereinander (McDougald et al., 2011; Schink und Stams, 2012). Zudem führt die Ausbildung von Biofilmen zu einer höheren Zelldichte (Langer et al., 2014) vor allem syntropher Mikroorganismen (Bengelsdorf, 2011). Dadurch sind die methanbildenden Archaeen im Biofilm besser vor Prozessstörungen wie beispielsweise pH-Wert-Schwankungen geschützt (Lazarova und Manem, 1995). Durch die höhere Zelldichte wird auch die Kapazität für den Abbau der Zwischenprodukte erhöht. Dies hatte wiederum zur Folge, dass ein besserer Abbau der Essigsäure in den Fermentern mit zugesetztem Stroh als Biofilmträger möglich war.

Die Propionsäure-Werte (Abbildung 14) sind ebenfalls von Bedeutung, wenn es um das Erkennen von Prozessstörungen geht. Die Angaben über Grenzwerte der Propionsäure und einer daraus resultierenden Hemmung schwanken in der Literatur erheblich. Gourdon und Vermande (1987) beschreiben Konzentrationen bis  $6 \text{ g L}^{-1}$  als unbedenklich. Barredo und Evison (1991) hingegen beschreiben bereits Auswirkungen ab einer Konzentration von  $2,2 \text{ g L}^{-1}$ . Nach Eder und Schulz (2006) sowie Kaiser et al. (2008) sollte eine Konzentration von  $1 \text{ g L}^{-1}$  nicht überschritten werden. Im vorliegenden Versuch stieg die Konzentration an Propionsäure bis auf  $2,2 \text{ g L}^{-1}$  an. Zudem schwankten die Konzentrationen im Versuchsverlauf in allen Fermentern sehr stark. Bei Prozessstörungen wird die Propionsäure als eine der letzten flüchtigen organischen Säuren abgebaut (Nielsen, 2006; Pind et al., 2003). Die Bestimmung der Konzentration an Propionsäure kann als Hinweis auf eine Stabilisierung des Fermentationsprozesses dienen (Nielsen, 2006). Diese Erkenntnis konnte in diesem Versuch bestätigt werden. Der langsame Abbau ist auf den Umstand zurückzuführen, dass die Propionsäure oxidierenden Mikroorganismen sich nur sehr langsam vermehren (Pind et al., 2003). Zusätzlich kann eine Hemmung der Propionsäure Oxidierer durch eine Akkumulation organischer Säuren induziert

sein (Banks et al., 2012). In den Fermentern A3 und A4 konnte bis zum Versuchsende Propionsäure nachgewiesen werden, während in den Fermentern A1 und A2 kein Nachweis an Propionsäure zum Versuchsende mehr erbracht werden konnte. Allerdings wird von Pullammanappallil et al. (2001) eine Akkumulation an Propionsäure als Folge einer Prozessstörung beschrieben und nicht als deren Ursache. Trotzdem kann festgestellt werden, dass die gemessenen Propionsäurewerte auf eine Prozessstörung hindeuten, diese aber vermutlich nicht direkt verursacht haben, da die Werte unter den in den meisten Publikationen festgestellten Grenzwerten lagen.

Als weiterer Indikator für einen stabilen Prozess kann das Verhältnis von Propion- zu Essigsäure herangezogen werden (Hill, 1982; Marchaim and Krause, 1993). Das optimale Verhältnis sollte bei 1,4 (Hill et al., 1987) bzw. 1:2 liegen (Kaiser et al., 2008). Im vorliegenden Versuch lag das Verhältnis zwischen 0 und 1,7 und somit innerhalb des stabilen Bereichs, obwohl Parameter wie eine verlängerte lag-Phase oder die Konzentrationen an Essigsäure auf eine Prozessstörung hinweisen. Daher scheint das Propion-/Essigsäureverhältnis nur bedingt geeignet, um Störungen zu erkennen (Ahring et al., 1995).

Die TS-Gehalte nahmen im Versuchszeitraum deutlich ab. Der am Ende im Gärrest gemessene Anteil lag im normalen Bereich von 4 %. Der oTS-Abbau war insgesamt vor allem in den Fermentern A3 und A4 deutlich zu niedrig, was wiederum in der beobachteten Hemmung begründet ist. Bei den Fermentern A1 und A2 konnte eine höhere prozentuale Abbaurate im Fermenter mit Stroh beobachtet werden, die sich jedoch nicht in einer höheren Methanausbeute äußerte. Vermutlich wurde hier etwas mehr Kohlenstoff in Form von CO<sub>2</sub> verloren als in Fermenter A1. Darauf deutet auch der etwas niedrigere durchschnittliche Methangehalt hin.

### 5.1.2 Gesamtbeurteilung des Versuchs

Unter Einbeziehung der diskutierten Prozessparameter ist insgesamt von einer deutlichen Störung des Fermentationsprozesses auszugehen (Tabelle 20). Sowohl die Essigsäurekonzentrationen als auch die Propionsäurekonzentration legen jedoch eine Stabilisierung des Fermentationsprozesses in den Fermentern A1 und A2 nahe. Möglicherweise wäre bei einer längeren Versuchsdauer der

gleiche Effekt in den Fermentern A3 und A4 zu beobachten gewesen. Dies war allerdings vor allem in Fermenter A4 nicht möglich. Ein Effekt des zugesetzten Strohs als Biofilmträger konnte vor allem in Bezug auf die Akkumulation von organischen Säuren gezeigt werden. Ein Einfluss auf den spezifischen Methanertrag wurde nicht deutlich. Bezüglich des prozentualen oTS-Abbaus lag dieser in Fermenter A2 deutlich höher als in Fermenter A1 ohne Stroh, jedoch mit dem gleichen Input an organischem Material. Bei den Fermentern A3 und A4 konnte dies nicht beobachtet werden, was jedoch zum einen an dem vorzeitigen Abbruch des Versuchs in Fermenter A4 lag, zum anderen an der deutlichen Prozesshemmung in diesen beiden Fermentern. Die vom Landesamt für Landwirtschaft Bayern ausgegebenen spezifischen Methanerträge wurden bei weitem nicht erreicht. Über mögliche Ursachen für die Prozesshemmung kann hier nur spekuliert werden da keine Messungen zu hemmenden Substanzen vorliegen.

*Tabelle 20: gemessener pH-Bereich sowie maximal gemessene FOS/TAC-Werte, Konzentration an organischen Säuren und Propionsäure und das Propion-/Essigsäureverhältnis von Versuch A*

	gemessene Werte				Grenzwert lt.
	A1	A2	A3	A4	Literatur
pH	7,4 - 8,2	7,5 - 8,2	7,2 - 8,1	7,3 - 8,1	6,6 – 7,8
FOS/TAC	0,43	0,43	0,85	0,78	Prozessstörungen: 0,4 – 0,8 Prozessversagen: ab 0,8
Organische Säuren [g L <sup>-1</sup> ]	8,3	5,3	7,3	4,7	2,0 – 13,0
Propionsäure [g L <sup>-1</sup> ]	2,2	1,6	1,6	1,0	0,9 – 6,0
Propion-/Essigsäure-Verhältnis	0,7	1,3	1,5	1,7	1:2 – 1:4

Zum einen legen die Messwerte eine Hemmung durch hohe Ammoniumkonzentrationen nahe. Ammonium entsteht im Biogasprozess durch den Abbau von stickstoffreichen Substraten wie Proteinen (Drosg, 2013; Gerardi, 2003). Dies trifft im Falle des Flotatfetts zu. Dazu würde auch die verlängerte lag-Phase passen, die bei einem Anstieg der Ammoniumkonzentration auftreten kann (Van Velsen, 1979). Allerdings wurden die Ammoniumkonzentrationen bei diesem Versuch nicht bestimmt.

Die zweite Ursache für eine Prozesshemmung ist dem Umstand geschuldet, dass das Flotatfett Teil des anfallenden Abwassers ist. Über das Abwasser gelangen auch Substanzen in den Fermenter die den Biogasprozess hemmen können. So wirken z.B. Desinfektionsmittel, wie sie im Reinigungsprozess von Industriebetrieben verwendet werden, hemmend auf die mikrobielle Lebensgemeinschaft (Vitz et al., 2008). Auch andere Schadstoffe können im Flotatfett enthalten sein (Knappe et al., 2006).

Der vorliegende Versuch hat gezeigt, dass eine Monovergärung von Flotatfetten grundsätzlich möglich ist. Um mit den beschriebenen Prozessparametern in einem stabilen Bereich zu bleiben sollte der Input an oTS unter  $40,00 \text{ kg oTS m}^{-3}$  liegen. Der Prozessablauf, der zu der Entstehung des Flotatfetts führt, sollte genau analysiert werden, um eventuell hemmende Stoffe wie Desinfektionsmittel im Flotatfett möglichst gering zu halten. Zudem wird der Einsatz von zusätzlichen Biofilmträgern empfohlen, um einen stabileren Prozess zu erreichen. Allerdings konnte im Versuch mit den zusätzlich zugesetzten Biofilmträgern weder eine Steigerung des oTS-Abbaus noch eine Steigerung des Methanertrags nachgewiesen werden. Die Stichprobe mit nur vier Fermentern war hierzu allerdings auch zu gering, um verlässliche Aussagen treffen zu können.

## 5.2 Versuche mit verschiedenen Reststoffmischungen

Die Versuche B, C und D wurden mit einer Mischung an organischen Reststoffen betrieben, die in einem Schlachtbetrieb anfallen können. Dabei wurden die Reststoffe ausgewählt, die für eine Biogaserzeugung in Frage kamen. Die Mischungen wurden dabei so gewählt, dass sie im Verhältnis zu der tatsächlich im Realbetrieb anfallenden Mengen standen. Ziel der Versuche war es, das Biogaspotential der Substratmischung zu ermitteln, eine erste Empfehlung bezüglich der Vergärung der Reststoffe für die Praxis geben zu können und erste Aussagen bezüglich der Prozessstabilität zu treffen. Zwar werden in der Praxis die meisten Fermenter im Durchlaufverfahren betrieben, dennoch wird das Batch-Verfahren zur Bestimmung des Biogaspotentials durchgeführt (Amon et al., 2010; Helffrich and Oechsner, 2003; Schlattmann, 2004). Da es in einem kontinuierlich betriebenen Fermenter langfristig zu einem ständigen Ein- und Austrag von frischem und altem Substrate kommt, kann bei kontinuierlichen Versuchen keine Aussage über das Biogaspotential der Substrate getroffen werden. Um zusätzlich den Einfluss von strukturreichem Material beschreiben zu können, wurde bei Versuch D in den Fermentern D1 und D3 auf strukturreiches Material verzichtet. Bei dem strukturreichen Material handelt es sich um das Material aus der Viehwagenwäsche sowie dem Panseninhalt. In den Fermentern D2 und D4 wurde dieses Material zugesetzt. Die eingesetzte Menge an oTS wurde anhand der Erfahrungen aus den Versuchen mit Speiseresten (Zak, 2012) und Flotatfetten festgelegt.

### 5.2.1 TS- und oTS-Werte

Die TS- und oTS-Werte der einzelnen Komponenten entsprechen den Angaben in der Literatur. Aus Tabelle 7 wird deutlich, dass die Werte zwischen den einzelnen Versuchen schwankten. Dies lag daran, dass für jeden Versuch das Substrat neu vom Betrieb beschafft und zudem das Material vor Ort aus Sicherheitsgründen durch einen Mitarbeiter der Entsorgungseinheit fertig abgepackt ausgehändigt wurde, weshalb eine validierbare, homogene Probenentnahme nicht möglich war. Optisch war das eingesetzte Substrat in den Versuchen stets identisch. Flotatfett ist ein an sich nicht homogenes Material (Knappe et al., 2006). Der TS-Gehalt sowie der oTS-Gehalt des Flotatfetts und des Panseninhalts wichen geringfügig

und nur vereinzelt von den in der Literatur genannten Werten ab (Öchsner and Gosch, 1998). Die TS- und oTS-Gehalte des Darminhalts bewegten sich um die in der Literatur genannten Werte (Baserga, 2000). Auch die Werte des eingesetzten Blutes unterschieden sich geringfügig von den bei Hejnfelt and Angelidaki (2009) genannten. Das Material der Viehwagenwäsche bestand vor allem aus Stroh sowie Tierexkrementen. Für Stroh wird ein TS-Gehalt von 86 % und ein oTS-Anteil von 90 % angegeben wird (KTBL, 2011). Aufgrund des hohen Uringehaltes des Strohs lag der TS-Gehalt im Stroh für die Versuche mit 26 - 32 % deutlich niedriger als in der Literatur beschrieben. Gleiches gilt für den oTS-Gehalt. Hier lag die Ursache vermutlich im Eintrag von anorganischem Material.

### 5.2.2 Biogas- und Methanerträge

Die Biogas- und Methanerträge differierten innerhalb der Versuche und dem unterschiedlichen Input an oTS. Versuch B zeigte deutlich niedrigere spezifische Biogas- und Methanerträge als Versuch C und D trotz eines geringeren Inputs an oTS. Zwar gibt es Erfahrungswerte bezüglich des Biogas- und Methanertrags zu den einzelnen eingesetzten Substraten, allerdings kann keine allgemeine Voraussage über den Ertrag von Substratmischungen getroffen werden. Zieht man allerdings den theoretischen spezifischen Biogasertrag von Flotatfett hinzu, so wird deutlich, dass die erzielten Erträge deutlich zu niedrig ausfallen. Zwar wurde bei der Vergärung schwer abbaubares Material wie Panseninhalt und das Material aus der Viehwagenwäsche eingesetzt, allerdings machte dies nur einen geringen Anteil an der eingesetzten Inputmenge an oTS aus. Daher ist dies nur eine unzureichende Erklärung für die geringen Erträge. Auf der anderen Seite können die in der Literatur genannten Daten sehr stark variieren. Dies ist einer unterschiedlichen Probenverarbeitung und einer unterschiedlichen Berechnung der Daten geschuldet (Wulf et al., 2011). Die Methankonzentrationen bewegten sich mit Werten zwischen 64 % und 77 % um den Referenzwert von 68 % für Flotatfett. So lagen fast alle Werte um diesen Bereich (Tabelle 12). Lediglich Fermenter D1 lag mit 58 % deutlich darunter. Hejnfelt and Angelidaki (2009) beschreiben in ihren Versuchen mit Schlachtabfällen ebenfalls Methankonzentrationen zwischen 61 % und 74 %.

Bei Betrachtung der Methanbildungsraten fällt im Vergleich der Versuche auf, dass vor allem in Versuch B die Methanbildungsraten deutlich niedriger ausfielen als in Versuch C. In den Versuchen B und D konnte wie bereits in Versuch A eine verlängerte lag-Phase in der Methanbildung festgestellt werden. Dies deutet zusammen mit den niedrigen spezifischen Erträgen auf eine Hemmung des Prozesses in diesen Fermentern hin. Auch die Betrachtung des prozentualen oTS-Abbaus legt diesen Schluss nahe. Der prozentuale oTS-Abbau variierte zwischen den unterschiedlichen Versuchen teils deutlich. In Versuch B wurde ein deutlich geringerer oTS-Abbau erreicht als in den Versuchen C und D. Der oTS-Abbau lag in Versuch B teilweise um 50 % niedriger als in Versuch C. Gleiches gilt für die Fermenter D1 und D2 in Versuch D. Dies ist überraschend, da hier der Gesamtinput auf dem Niveau der Fermenter C3 und C4 lag, die einen deutlich höheren Abbau erzielten. In allen Versuchen lag der oTS-Abbau unter 50 %. Deublein und Steinhauser (2008) nennen einen durchschnittlich möglichen oTS-Abbau von 43,5 %. In den Fermentern B1, B2, B3, D1 und D2 lag der Abbau deutlich niedriger. Der im Vergleich zu anderen Substraten geringe Abbau ist in der Menge an schwer abbaubarem faserreichem organischem Material in den Substraten begründet. Aus diesem Grund sollte das faserreiche Material nicht in die Berechnungen miteinbezogen werden (Weißbach, 2009). Allerdings legen neue Erkenntnisse nahe, dass durch den Einsatz anaerober Pilze der Abbau von faserreichem Material verbessert werden kann (Kazda et al., 2014). Durch den gezielten Einsatz von anaeroben Pilzen könnte zukünftig ein höherer Abbau des faserreichen Materials erreicht und somit auch der prozentuale oTS-Abbau gesteigert werden. Die niedrigen Abbauraten in den Versuchen B und den Fermentern D1 und D2 legen zudem eine Hemmung des Prozesses nahe. In Versuchen mit Hühnermist und Abfällen aus der Frucht- und Gemüseproduktion konnte ebenfalls ein Rückgang des oTS-Abbaus in Folge einer Hemmung festgestellt werden (Callaghan et al., 2002). In Abbildung 33 ist der spezifische Methanertrag sowie der prozentuale oTS-Abbau in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an oTS der Versuche B, C und D aufgetragen. Es konnte allerdings kein einheitlicher Trend festgestellt werden. Zwar wird deutlich, dass der spezifische Methanertrag wie auch der oTS-Abbau in einem Bereich von unter 40 kg oTS m<sup>-3</sup> am höchsten war, zeitgleich zeigten sich in einem Bereich zwischen 30 kg oTS m<sup>-3</sup> und 42 kg oTS m<sup>-3</sup> der niedrigste spezifische Methanertrag und die

niedrigsten Abbauraten. Dies deutete darauf hin, dass nicht allein der Input an oTS für die zu erzielenden Erträge und die Abbauraten verantwortlich ist. Zwar kann davon ausgegangen werden, dass unter einem Gesamt-oTS-Input von unter  $40 \text{ kg oTS m}^{-3}$  höhere Erträge erzielt werden können. Allerdings zeigte sich, dass auch andere Faktoren eine entscheidende Rolle spielen. Dies betrifft auch den oTS-Abbau, der letztlich mit zu einem hohen spezifischen Methanertrag beiträgt. Vor allem ist hier die Akkumulation von flüchtigen organischen Säuren zu nennen, die direkt abhängig vom Input an oTS ist. Zieht man zu dieser Betrachtung das C/N-Verhältnis hinzu, wird deutlich, dass ein Zusammenhang zwischen C/N-Verhältnis und spezifischem Methanertrag besteht (Abbildung 34). Georgacakis et al. (1982) postulieren das C/N-Verhältnis als Referenz für die Methanbildung. Es zeigte sich ein leichter Trend, der darauf hindeutet, dass bei einem C/N-Verhältnis von unter 10 der spezifische Methanertrag deutlich absinkt. Siddiqui et al. (2011) beschreiben ein optimales C/N-Verhältnis zwischen 10 und 15. Allerdings zeigte sich auch, dass bei einem C/N-Verhältnis von 10-12 die größten Schwankungen bezüglich des spezifischen Methanertrags auftraten. Bei einem C/N-Verhältnis von 11 konnte sowohl der höchste spezifische Methanertrag gemessen werden, als auch der drittniedrigste spezifische Methanertrag aller Versuche. Zwar spielt das C/N-Verhältnis für die Methanbildung eine entscheidende Rolle, allerdings scheinen bei einem C/N-Verhältnis zwischen 10 und 12 auch andere Faktoren entscheidend für den spezifischen Methanertrag zu sein.

### 5.2.3 pH- und FOS/TAC-Werte

Die Betrachtung der pH-Werte zeigte teils sehr hohe pH-Werte bis zu 8,5. Die in der Literatur beschriebenen optimalen pH-Werte liegen zwischen 6,6 bis 7,8 (Bauer et al., 2009; Gronauer et al., 2010; Hecht, 2008; McCarty, 1964). Diese Werte wurden lediglich zu Beginn des jeweiligen Versuchs eingehalten. Anschließend stieg der pH-Wert in allen Versuchen dauerhaft über 7,8 an (Abbildung 17). Der hohe pH-Wert kann durch die hohen Konzentrationen an Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) erklärt werden. Der Abbau proteinreicher Substrate führt zu einer vermehrten Bildung von  $\text{NH}_3$  (Gerardi, 2003).  $\text{NH}_3$  liegt im Fermenter in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert als ionisiert in Form von Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) vor (Angelidaki and Ahring, 1994; Dornak, 2000; Körner et al., 2001). Ein Anstieg der  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration im Fermenter kann zu einem Anstieg des pH-

Wertes führen (Georgacakis et al., 1982). Nach Albertson (1961) kann durch die Zugabe von  $\text{NH}_4^+$  und eine damit verbundene pH-Steigerung über das pH-Optimum hinaus zu einer Verlangsamung der mikrobiellen Aktivität führen. Dies hätte wiederum zur Folge, dass die flüchtigen organischen Säuren aufgrund mangelnden Abbaus akkumulieren müssten. Die FOS/TAC-Werte deuten allerdings nicht auf einen überlasteten Prozess hin. Diese lagen in einem für den Biogasprozess stabilen Bereich. Dies ist verständlich, da es durch die hohen pH-Werte nur zu einer geringen Belastung des Puffersystems kam.

#### 5.2.4 Organische Säuren

Die flüchtigen organischen Säuren wurden in den Versuchen B und C bestimmt. Flüchtige organische Säuren stellen ein gutes Ausgangsmaterial für die Methanogenese dar, wenn diese nicht die Grenzwerte für eine Hemmung überschreiten (Wang et al., 1999). Die Gesamtsäurekonzentration zeigte in beiden Versuchen eine deutliche Akkumulation während des Prozesses (Abbildung 19). Die in der Literatur für einen stabilen Prozess genannten Grenzwerte wurden dabei deutlich überschritten (Eder and Schulz, 2006; Kaiser et al., 2008). Die Säurekonzentration ist unter anderem abhängig vom Input an oTS, da, je höher diese ist, desto mehr organisches Material zum Abbau vorhanden ist. Allerdings wurden die Säuren im Versuchsverlauf nahezu vollständig abgebaut. Dies deutet darauf hin, dass der Abbau der organischen Säuren nicht entscheidend beeinträchtigt wurde. Da der spezifische Methanertrag trotz des Säureabbaus sehr gering war, liegt ein Abbau der Säuren zu  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  nahe. Dies deckt sich mit den Aussagen von Schnürer et al. (1999), die beschreiben, dass bei hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen die Oxidation von Essigsäure zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  auftritt. Essigsäure machte wie bereits im Versuch mit den Flotatfetten den größten Anteil an den organischen Säuren aus. In Versuch B akkumulierte die Essigsäure allerdings nur in den Fermentern B1 und B3. Bei Versuch C war die Akkumulation abhängig von der Menge an vorhandenem oTS. In beiden Versuchen wurden die maximalen Konzentrationen, die für einen stabilen Prozessabbau empfohlen werden, überschritten. Allerdings hatte dies keine Auswirkungen auf den pH-Wert. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die Akkumulation der Säuren keinen negativen Effekt auf den Versuchsverlauf hatte. Zudem sanken die Konzentrationen an Essigsäure innerhalb der ersten 10 Tage in allen Fermentern

außer Fermenter B3. In Fermenter B3 fiel die Konzentration erst nach Tag 18 deutlich ab, was auf eine Störung der mikrobiellen Gemeinschaft hindeutet. Dabei könnten sowohl die acetoklastischen Archaeen als auch die syntrophe Acetatoxidation betroffen gewesen sein. Nach Franke-Whittle et al. (2014) kommt es allerdings nicht zu einer Veränderung der mikrobiellen Gemeinschaft durch eine erhöhte Konzentration an flüchtigen organischen Säuren. Innerhalb der organischen Säuren wirkt die Propionsäure bereits ab einer Konzentration von  $0,9 \text{ g L}^{-1}$  toxisch (Wang et al., 2009). Dieser Wert wurde vor allem in Versuch C deutlich überschritten. Wie bereits bei der Essigsäurekonzentration beobachtet begann auch bei der Propionsäure ein Absinken innerhalb der ersten 10 Tage außer in Fermenter B3. Die Propionsäurekonzentration blieb hier über den gesamten Versuchsverlauf über  $0,9 \text{ g L}^{-1}$ . Aus diesem Grund kann zwar in Fermenter B3 von einer Hemmung durch erhöhte Propionsäurekonzentrationen ausgegangen werden, allerdings nicht in den anderen Fermentern, da hier die Konzentrationen bereits zu Versuchsbeginn deutlich abfielen.

### 5.2.5 Ammonium- und Ammoniakkonzentrationen

Wie bereits beschrieben, traten bei allen Versuchen hohe Konzentrationen an  $\text{NH}_4^+$  sowie dessen gelöste Form  $\text{NH}_3$  auf. Während  $\text{NH}_4^+$  die mikrobielle Gemeinschaft nicht direkt beeinträchtigt, kann  $\text{NH}_3$  in hohen Konzentrationen toxisch und damit hemmend auf den Biogasprozess wirken (Angelidaki and Ahring, 1994; Deublein and Steinhauser, 2008; Hansen et al., 1998; McCarty, 1964). Dies liegt an der ungeladenen und fettlöslichen Eigenschaft von  $\text{NH}_3$ , das dadurch in der Lage ist, durch die Zellmembranen zu diffundieren und so metabolische Funktionen zu stören (Fotidis et al., 2013; Gallert et al., 1998). Dabei stellen die methanproduzierenden Archaeen innerhalb der anaeroben Gärung die empfindlichsten Mikroorganismen dar (Kayhanian, 1994). Eine Inhibierung durch  $\text{NH}_4^+$  ist dabei unabhängig vom Input an oTS (Moestedt et al., 2016). In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Publikationen, die sich mit der Hemmung durch Ammoniak und Grenzwerten beschäftigen. Die dort genannten Grenzwerte unterscheiden sich teils erheblich voneinander (Hansen et al., 1998; Hanson et al., 1992; Koster and Lettinga, 1988). Teilweise werden Grenzwerte für  $\text{NH}_4^+$  genannt, teils Grenzwerte für  $\text{NH}_3$  (Tabelle 21). McCarty (1964) beschreibt, dass bereits

Tabelle 21: Durchschnittliche Konzentration an  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_3$  über den Prozessverlauf und die Grenzwerte lt. Literatur von Versuch B, C und D

Fermenter	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$
	Ø-Konzentration [g L <sup>-1</sup> ]	Ø-Konzentration [g L <sup>-1</sup> ]
B1	7,2	1,2
B2	8,0	1,5
B3	7,9	1,3
C1	6,5	1,1
C2	5,9	0,9
C3	6,0	1,7 - 14
C4	6,5	1,1
D1	7,2	1,1
D2	6,4	1,2
D3	6,8	1,2
D4	6,9	1,4

eine Konzentration von 3 g L<sup>-1</sup>  $\text{NH}_4^+$  als toxisch gewertet werden kann, während Van Velsen (1979) einen Grenzwert von 5 g L<sup>-1</sup> für ein Prozessversagen nennt. Angelidaki (1993) gibt einen negativen Effekt auf die mikrobielle Gemeinschaft bereits ab 4 g L<sup>-1</sup> gesamt  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_3$  an, während Koch et al. (2009) keine Inhibierung durch  $\text{NH}_4^+$  bis zu einem Wert von 4 g L<sup>-1</sup> angibt. Demgegenüber beschreiben Koster und Lettinga (1988), dass eine Methanbildung bis zu 12 g L<sup>-1</sup>  $\text{NH}_4^+$  möglich ist. Chen et al. (2008) fassen in ihrer Review verschiedene Studien zusammen und berichten von einer Hemmung durch  $\text{NH}_4$  bei Konzentrationen von 1,7 g L<sup>-1</sup> bis 14 g L<sup>-1</sup>. Bezüglich der Grenzwerte für freies  $\text{NH}_3$  wird in einer Review von Yenigün und Demirel (2013) eine Hemmung zwischen 0,3 g L<sup>-1</sup> und 1,5 g L<sup>-1</sup> beschrieben.

In Abbildung 35 sind der spezifische Methanertrag und der prozentuale oTS-Abbau gegen die durchschnittliche  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration aufgetragen. Dabei zeigte sich deutlich, dass sowohl der spezifische Methanertrag als auch der prozentuale oTS-Abbau mit zunehmender Konzentration abnahm. Folglich hatte die  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration einen direkten Einfluss auf die Erträge. Die Abweichungen sind dem Umstand geschuldet, dass es sich hier nur um den Durchschnitt der  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen über den gesamten Versuchszeitraum handelt. Im

Versuchsverlauf traten allerdings immer wieder Schwankungen in der  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration auf, die zu einer deutlich größeren Hemmung oder auch zu einer geringeren Hemmung führen können. Hier kann auch die Erkenntnis aus der Betrachtung der Korrelation des spezifischen Methanertrags und des C/N-Verhältnisses erklärt werden. Die niedrigen spezifischen Methanerträge bei einem C/N-Verhältnis von 11 und 12 sind auf hohe durchschnittliche  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen in den jeweiligen Fermentern zurückzuführen. Das C/N-Verhältnis deutet zwar darauf hin, ob ein Prozess einen hohen oder niedrigen Anteil an N enthält, allerdings können innerhalb bestimmter Grenzen durchaus hohe  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen auftreten, die negative Auswirkungen auf den spezifischen Methanertrag haben. Dies geschah im vorliegenden Versuch.

Auf der anderen Seite können sich Mikroorganismen im Prozessverlauf an hemmende Substanzen anpassen, wodurch der Prozess sich unter bestimmten Umständen wieder stabilisieren könnte (Chen et al., 2008; Fotidis et al., 2013; Van Velsen, 1979). Zudem kann es zu einer veränderten Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft kommen (Langer et al., 2014). Auch Rajagopal et al. (2013) schlussfolgern in ihrer Review, dass eine Akklimatisierung an hohe  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen möglich ist. Die während der Versuche gemessenen Werte an  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_3$  lagen teils deutlich über den genannten Grenzwerten. Es liegt daher nahe, dass die bereits beschriebenen niedrigen Methanerträge der Hemmung durch  $\text{NH}_3$  geschuldet sind. Kayhanian (1994) und Procházka et al. (2012) beschreiben eine Abnahme der Methanproduktion mit steigender  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration. Ebenso kann die Akkumulation der organischen Säuren mit einer hohen Konzentration von  $\text{NH}_3$  erklärt werden. Zudem konnte unter hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen eine Zunahme der flüchtigen organischen Säuren, vor allem Propionsäure, beobachtet werden (Banks et al., 2012; Poggi-Varaldo et al., 1997; Schnürer and Nordberg, 2008). Die Akkumulation an organischen Säuren hätte zu einem deutlichen Absinken des pH-Wertes führen müssen. Dies war allerdings nicht der Fall und kann mit der durch  $\text{NH}_4^+$  hervorgerufenen Veränderung der Alkalinität erklärt werden (Ek et al., 2011). Die dadurch veränderte Pufferkapazität war in der Lage, einem Absinken des pH-Wertes entgegenzuwirken.

Bisher gibt es wenige Studien, die die  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration über den gesamten Prozessverlauf dokumentieren. Hier zeigten die Versuche eine hohe Dynamik in den  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen. Diese Schwankungen in der Ammonium-

konzentration sind teilweise bedingt durch die dynamischen Prozesse im Biogasprozess. Zum einen wird  $\text{NH}_4^+$  durch die Mikroorganismen neu gebildet, zum anderen wird Stickstoff für den Aufbau von Biomasse benötigt (Gallert et al., 1998; Krylova, 1997). Ein Ausgasen von großen Mengen  $\text{NH}_3$  mit dem Biogas kann ausgeschlossen werden, da in der hierfür durchgeführten Kontrolle in Versuch D kaum  $\text{NH}_3$  nachgewiesen werden konnte (Tabelle 13). Es wäre zudem denkbar, dass  $\text{NH}_4^+$  durch bestimmte Mikroorganismen zu  $\text{N}_2$  umgewandelt wurde. Diese Reaktion wird als Anammox (**A**naerobe **A**mmonium **O**xidation) beschrieben und tritt hauptsächlich in anaeroben Systemen auf (Dong and Tollner, 2003; Jetten et al., 1998; Strous et al., 1997).

Die hohen Konzentrationen an  $\text{NH}_3$  stellen in der anaeroben Vergärung ein großes Problem dar. Durch die Reduzierung von N könnte ein deutlich verbesserter Abbau der organischen Substanz erreicht werden (Resch et al., 2011). Um hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen entgegenzuwirken, werden zahlreiche weitere Techniken vorgeschlagen. Die Anammox-Reaktion stellt beispielsweise in der Abwasserbehandlung eine günstige Möglichkeit dar,  $\text{NH}_3$  aus dem Prozess zu entfernen (Jetten et al., 2001), und könnte daher auch im Biogasbereich Anwendung finden. So beschreiben Straka et al. (2007), dass eine technische Entfernung (Strippung) oder chemische Entfernung von  $\text{NH}_3$  zu höheren Methanerträgen führen könnte. Abouelenien et al., (2010) sowie Serna-Maza et al. (2014) beschreiben die Möglichkeit,  $\text{NH}_3$  über das Strippungsverfahren aus dem Prozess zu entfernen. Bonmatí und Flotats (2003) sehen hingegen in dieser Methode keinen positiven Effekt, da das freie  $\text{NH}_3$  in ihren Versuchen nicht entfernt wurde. Der Einsatz von technischen Lösungen ist in den meisten Fällen mit teils hohen Kosten verbunden. Deshalb sollte das Augenmerk auf einer kostengünstigen und praktikablen Lösung liegen. Nielsen und Angelidaki (2008) empfehlen eine Verdünnung mit Gülle, um hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen entgegenzuwirken. Eine weitere Möglichkeit, hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen entgegenzuwirken, stellt die Rezirkulation der flüssigen Phase des Fermenterinhalt dar (Benabdallah El Hadj et al., 2009; Nie et al., 2015). Fotidis et al. (2014) beschreiben Bioaugmentation als eine Möglichkeit, auch bei hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen einen hohen Methanertrag zu generieren. Mit den genannten Techniken ließe sich die  $\text{NH}_3$ -Konzentration deutlich reduzieren. Damit könnte eine Hemmung vermieden werden. Die zuletzt genannten Methoden stellen dabei

in Bezug auf den Kosten/Nutzen-Faktor und den damit verbundenen Aufwand die besten Lösungen dar, um hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen und damit einer Prozesshemmung entgegenzuwirken.

### 5.2.6 Nährstoff- und Düngepotential

Wie bereits die TS- und oTS-Gehalte schwankte auch der Anteil an C, N, P und K in den einzelnen Substrate (Abbildung 26 - Abbildung 29). Erwartungsgemäß war der C-Anteil im Inoculum am geringsten, da es sich um ausgegorenes Material handelte. Der C-Anteil der anderen Substrate lag deutlich höher. Die ist verständlich, da C den Hauptbestandteil von organischem Material darstellt. Die N-Anteile der Substrate lagen alle bei etwa 3 % TS. Lediglich der N-Anteil des eingesetzten Blutes lag bis um den Faktor 7 höher. Dieser hohe Anteil an N liegt begründet im hohen Anteil an Proteinen im Blut (Kovacs et al., 2013). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass ein großer Anteil des Stickstoffs im Fermenter bei einem Einsatz von Blut von diesem herrührt. Während des Fermentationsprozesses wird durch den Abbau von Kohlenstoff zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  das C/N-Verhältnis enger. Ein engeres C/N-Verhältnis kann sich bei einer Düngung mit Gärresten positiv auswirken, da der pflanzenverfügbare Anteil an  $\text{NH}_4^+$  größer wird (Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2013). Bezüglich der P- und K-Anteile in den einzelnen Substraten gibt es keine Referenzdaten. Dies liegt vor allem an der bereits beschriebenen Heterogenität der Substrate. Die P-Konzentration lag vor allem im Inoculum deutlich höher als in den anderen Substraten. Gleiches galt für den K-Anteil im Inoculum. Auch dieser war deutlich höher als in den anderen Substraten. Dies könnte dem Umstand geschuldet sein, dass dort neben Speiseresten auch Mais- und Grassilage eingesetzt wurden. Der hohe Anteil an P und K in der Mais- und Grassilage rührt aus einer intensiven Düngung während des Anbaus. Im Darminhalt und im Flotatfett wurden ebenfalls deutlich höhere Werte an P gemessen als in den anderen Substraten. Damit besitzen neben dem Inoculum diese beiden Substrate das höchste P-Potential. Der K-Anteil der übrigen Substrate war im Vergleich zum Inoculum deutlich geringer.

Entscheidend für eine spätere Nutzung ist allerdings das Nährstoff- und Düngepotential des Gärrestes. Der während der anaeroben Vergärung anfallende

sogenannte Gärrest beinhaltet Nährstoffe wie K, P und N die für die Pflanzen schnell verfügbar sind (Koszel und Lorencowicz, 2015). Durch den im Gärrest vorhandenen, leicht verfügbaren Kohlenstoff und den vorhandenen mineralischen N kommt es zu einer Verbesserung der physiochemischen Eigenschaften des Bodens (Odlare et al., 2008). Zudem trägt der leicht verfügbare Kohlenstoff zur Humusbildung bei (Kern et al., 2012). Bedingt durch den geringen Abbau an oTS im Versuch lagen die C-Gehalte im Gärrest relativ hoch und sind somit noch für den Humusaufbau verfügbar. In der landwirtschaftlichen Praxis werden die Gehalte an N, P und K meist auf die Frischmasse bezogen.

Lorenz et al. (2014) geben in ihrer Publikation Werte für die Konzentration von N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und K<sub>2</sub>O im Gärrest von Biomüll an (Tabelle 22). Bezogen auf einen TS-Anteil von 35,6 % in der Frischmasse liegen die gemessenen N-Werte im mittleren Bereich. Geht man von einer N-Düngung von 170 kg ha<sup>-1</sup> aus, wird dies durch die Ausbringung von 8 Tonnen Gärrest bei einem TS von 4 % erreicht. Für die P-Konzentration kann davon ausgegangen werden, dass 1 kg P etwa 2,29 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entspricht (Holsten et al., 2016). Somit liegen die von uns gemessenen P-Werte

*Tabelle 22: Vergleich zwischen gemessenen Nährstoffgehalten und den Literaturwerten für Biomüll (Lorenz et al., 2014) bei einem TS von 35,6 %*

Fermenter	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Literaturwert	Literaturwert	Literaturwert
	[kg t <sup>-1</sup> ]	[kg t <sup>-1</sup> ]	[kg t <sup>-1</sup> ]	N [kg t <sup>-1</sup> ]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [kg t <sup>-1</sup> ]	K <sub>2</sub> O [kg t <sup>-1</sup> ]
B1	14,0	15,7	31,0			
B2	13,8	16,5	32,1			
B3	12,2	16,5	25,6			
C1	12,2	16,0	25,9			
C2	12,4	14,7	24,3			
C3	12,6	13,7	24,6	4,6 - 21,2	3,0 – 11,8	2,8 – 6,3
C3	11,6	15,8	28,9			
D1	10,0	11,8	25,7			
D2	9,8	11,7	27,3			
D3	9,7	12,1	28,4			
D4	8,4	12,3	22,9			

bezogen auf einen TS-Gehalt von 35,6 % in separiertem Biomüll über den genannten Werten. Der Gehalt an Phosphor wird durch den Biogasprozess nicht beeinflusst und entspricht daher dem Phosphorgehalt des eingesetzten Substrats

(Drosg et al., 2015). Bei der Konzentration an K entspricht 1 kg K 1,21 kg  $K_2O$ . Die K-Gehalte lagen deutlich über denen in der Literatur für Gärreste sowohl aus NaWaRo-Anlagen als auch aus Bioabfall genannten. Die hohen P- und K-Werte im Gärrest sind vor allem dem hohen Anteil im Inoculum geschuldet.

Die in der Literatur genannten Werte schwanken sehr stark und sind zudem nicht auf den Gärrest aus der Fermentation von Schlachtabfällen bezogen. Dadurch können die Literaturwerte lediglich als Vergleich herangezogen werden. So werden in der einschlägigen vor allem landwirtschaftlichen Literatur eine weite Spannbreite von Werten auf alle Arten von Gärresten oder Wirtschaftsdüngern bezogen. So wird beispielsweise für Kaninchenmist ein  $K_2O$ -Gehalt von 45 kg  $t^{-1}$  bei einem TS von 30 % angegeben (Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen, 2014). Aus diesem Grund ist ein Vergleich zwischen den Literaturwerten und den in den Versuchen ermittelten Werten kaum möglich.

Die einzelnen Substrate weisen wie eingangs erwähnt ebenfalls hohe Anteile an P auf. Betrachtet man zusätzlich die hohen Anteile an N, so zeigt dies deutlich das Düngepotential der eingesetzten Substrate. Insgesamt können Gärreste aufgrund des hohen Anteils an N,P und K gut als Düngematerial in der Landwirtschaft eingesetzt werden (LTZ, 2008). Auch Salminen et al., (2001) kommen in ihrer Publikation zu dem Schluss, dass der Einsatz von Gärresten aus der Vergärung von Schlachtabfällen sich gut in der Landwirtschaft einsetzen lassen, soweit eine angemessene Vorbehandlung des Gärrestes durchgeführt wird. Hier ist vor allem auch eine Hygienisierung des Gärrestes vor dem Ausbringen zu nennen. Neben dem direkten Einsatz des Gärrestes als Dünger ist auch eine Separierung von N und P aus dem Gärrest denkbar. Dies hat den Vorteil, dass das daraus gewonnene Material gezielt zur Düngung eingesetzt werden kann, da hier die Konzentrationen nicht den natürlichen Schwankungen unterworfen sind. In Regionen mit hoher Nährstoffbelastung stellt dies zudem eine Möglichkeit dar, hochwertigen Dünger zu produzieren und diesen zu exportieren.

Flüssige Gärreste haben den Nachteil, dass deren Transport aufgrund des hohen Wassergehalts sehr aufwändig und dadurch kostenintensiv und aus ökologischer Sicht nicht sinnvoll ist. Die mit dem Gärrest anfallenden N-Frachten sind zudem deutlich höher als für eine Düngung notwendig wäre, was zur Folge hat, dass es zu einer Überdüngung kommen kann und dadurch vermehrte Nitrateinträge im

Grundwasser die Folge wäre. Die gezielte Nutzung von Phosphor spielt zudem eine große Rolle, da es sich hierbei um eine begrenzte Ressource handelt. Die leicht zugänglichen Ressourcen an Phosphor werden gegen Ende dieses Jahrhunderts erschöpft sein (Neset und Cordell, 2012). Die Reduzierung von Nährstoffüberschüssen in Bezug auf N und P ist auch in der Naturschutzstrategie des Landes Baden-Württemberg verankert (Rössler, 2013). Für die gezielte Rückgewinnung von Nährstoffen und die Herstellung von Dünger dient beispielsweise das vom Fraunhofer-Institut entwickelte elektrochemische Verfahren (Bilbao und Egner, 2013). Das bei diesem Verfahren gewonnene Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat) ist direkt in der Landwirtschaft als Düngemittel einsetzbar (Bilbao und Egner, 2013). Damit bietet sich die Möglichkeit einer gezielten Düngung. In der Behandlung von Abwässern wird die Rückgewinnung von Phosphor bereits seit einigen Jahren erfolgreich praktiziert. Hierzu wurden mittlerweile eine Vielzahl von Verfahren entwickelt, deren Anwendung auch bei Gärresten denkbar ist.

### 5.3 Prozessverlauf mit Speiseresten

Die Mikroorganismen in den Fermentern E1 - E5 adaptierten sich nach einer kurzen lag-Phase an das Substrat. Die Methanbildung stieg in dieser Phase an. Nachdem die Essigsäure zu Methan abgebaut wurde, stiegen die pH-Werte erwartungsgemäß an. Die erzielten Methanerträge lagen um  $67 - 96 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oTS}$  niedriger als in der Literatur beschrieben (Lfl, 2016). Dieser niedrigere Methanertrag ist vor allem der Schwierigkeit geschuldet, dass Speisereste nicht standardisiert werden können und daher in ihrer Zusammensetzung stark schwanken. Fermenter E6 zeigte einen instabilen Prozessverlauf bezogen auf die getesteten Parameter. Zudem wies der Fermenter eine deutlich verlängerte lag-Phase von 29 Tagen, was auf den hohen Input an oTS durch die Speisereste und deren niedrigen pH-Wert zurückzuführen ist. Cirne et al., 2007 sowie Marchaim und Krause (1993) beschreiben ebenfalls eine verlängerte lag-Phase in Fermentern mit einem hohen Input an oTS. Zudem kann die beobachtete Akkumulation von flüchtigen organischen Säuren zu einem Versagen des Fermentationsprozesses führen (Ahring et al., 1995; Khalid et al., 2011; Pind et al., 2003). Zhang et al., (2011) beschreiben ebenfalls eine Akkumulation von flüchtigen organischen Säuren in ihren Versuchen mit Speiseresten. Der niedrigste gemessene pH-Wert in Fermenter E6 lag bei 6,1, was deutlich unter dem optimalen Bereich von 6,5 bis 7,5 lag (Liu et al., 2008). Ein deutlich zu niedriger pH kann jedoch zu einer Inhibierung der Methanogenese führen (Hill, 1982). Es zeigte sich, dass die Differenz des Inputs an oTS, die letztlich zu Prozessstörung führt, und des Inputs bei dem noch keine Prozessstörung auftritt, sehr gering war. Zwischen Fermenter E6 mit einem Input von  $74,12 \text{ kg oTS m}^{-3}$ , bei dem eine deutlichen Störung des Fermentationsprozesses sichtbar wurde, und dem Fermenter E5 mit einem Input von  $68,24 \text{ kg oTS m}^{-3}$  und einem normalen Prozessverlauf lag lediglich ein Unterschied von  $5,88 \text{ kg oTS m}^{-3}$ .

## 5.4 Bedeutung der CO<sub>2</sub>-Partialdrücke

### 5.4.1 pCO<sub>2</sub> im Fermenterinhalt

CO<sub>2</sub> stellt das wichtigste Edukt in der Methanogenese dar. Zudem ist CO<sub>2</sub> der wichtigste Bestandteil des Carbonat-Puffer-Systems (Hecht, 2008) und daher bedeutsam für die Stabilität des Fermentationsprozesses. CO<sub>2</sub> wird sowohl für die Produktion von Essigsäure innerhalb der syntrophen Interaktion verwendet, als auch direkt von hydrogenotrophen Archaeen zu Methan verstoffwechselt. Auf der anderen Seite wird CO<sub>2</sub> auch bei einem Abbau von Essigsäure zu Methan produziert. Essigsäure bildende Bakterien nutzen das anfallende CO<sub>2</sub> wiederum für die Synthese von Essigsäure (Gerardi, 2003). Bei einer hohen Konzentration an flüchtigen organischen Säuren überwiegt die syntrophe Oxidation von Essigsäure während der acetoklastischen Methanogenese (Schnürer et al., 1999). Dabei ist die Verfügbarkeit von CO<sub>2</sub> bei der Methanproduktion für einen hohen Methanertrag essentiell. Der Nutzung von CO<sub>2</sub> zur Methanbildung kann sowohl direkt über hydrogenotrophe Archaeen erfolgen als auch indirekt über acetogene Bakterien, die aus CO<sub>2</sub> Essigsäure synthetisieren. Begleitende Untersuchungen zeigten, dass in den ausgewerteten Versuchen hydrogenotrophe Archaeen dominierten (Bengelsdorf, 2011). Bei einem hydrogenotrophen Stoffwechsel stellen Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und CO<sub>2</sub> die Ausgangsstoffe für die Archaeen dar, um Methan zu produzieren (Demirel und Scherer, 2008). Gleichzeitig stellt CO<sub>2</sub> auch die wichtigste Kohlenstoffquelle für die hydrogenotrophen Archaeen dar (Whitman et al., 2006). In verschiedenen Studien wurde berichtet, dass die hydrogenotrophe Gemeinschaft in Biogasanlagen mit einem hohen Input an oTS überwiegt (Bauer et al., 2008; Krause et al., 2008; Lebuhn und Gronauer, 2009). Andere Publikationen kommen zu dem Schluss, dass methanogene Archaeen, die den hydrogenotrophen Stoffwechsel nutzen, in landwirtschaftlichen Biogasanlagen dominieren (Nettmann et al., 2010). Vermutlich ist dies dem Umstand geschuldet, dass sich diese deutlich schneller reproduzieren als acetoklastische Archaeen (Gerardi, 2003). Beides war in den vorliegenden Versuchen der Fall. Zum einen war der oTS-Input sehr hoch, was durch die niedrigen pH-Werte deutlich wurde, zum anderen handelt es sich bei dem eingesetzten Inoculum um Material aus einer zum Teil landwirtschaftlich betriebenen Biogasanlage.

Die Daten zeigen, dass der Prozess zu Beginn des Versuchs mit CO<sub>2</sub> übersättigt war. Dies galt sowohl für die Versuche mit Speiseresten also auch für den

Versuch A mit Flotatfetten. Während der Startphase der Fermentation überwiegt die Stoffwechselaktivität der CO<sub>2</sub>-produzierenden Mikroorganismen die der CO<sub>2</sub> konsumierenden Archaeen. Dies führt zwangsläufig zu einer geringen Methankonzentration im produzierten Biogas. Ein Grund hierfür ist der geringe Anteil an methanogenen Archaeen von lediglich 2 % im Fermenter (Bengelsdorf et al., 2013). Ein anderer Grund könnte in der Hemmung der methanogenen Archaeen durch hohe Konzentrationen an Essigsäure liegen, was zu einer Inaktivität des Stoffwechsels führen kann (Hill et al., 1987). Zudem wird, durch eine hohe mikrobielle Aktivität im Abbau der Biomasse große Mengen CO<sub>2</sub> produziert (Bryant, 1979; Mountfort and Asher, 1978). Dieses CO<sub>2</sub> kann allerdings nicht immer sofort für die Methanogenese genutzt werden. Die niedrigen CO<sub>2</sub>-Bildungsraten, die bis zum Ende des Versuchs in allen Fermentern stabil blieben außer in Fermenter E6 (Abbildung 47), deuten darauf hin, dass in den Fermentern ein Großteil des produzierten CO<sub>2</sub> zur Methanbildung genutzt wurde.

#### 5.4.2 Zusammenhang von pCO<sub>2</sub> und Methanbildung

Die Sättigung von CO<sub>2</sub> im Fermenter ist essentiell für die Methanbildung, da die Archaeen die Reduktion von CO<sub>2</sub> für die Methanbildung nutzen. Die Menge an gelöstem CO<sub>2</sub> ist wiederum abhängig von der Höhe des pCO<sub>2</sub>. Die Methanbildungsrate stieg an, während gleichzeitig der pCO<sub>2</sub> abfiel. Nach dem Peak in der Methanbildungsrate fiel die Methanbildungsrate auf ein niedriges Niveau, da das für die Methanbildung verwendete CO<sub>2</sub> aufgebraucht war. Fotidis et al., (2013) beschreiben, dass die Kombination der syntrophischen Acetatoxidation und der hydrogenotrophen Methanogenese die wichtigsten Schritte in der Biogasproduktion darstellen. Wenn CO<sub>2</sub> für die Methanproduktion benötigt wird, wird Essigsäure zu CO<sub>2</sub> abgebaut und in einem zweiten Schritt umgehend für die Methanogenese genutzt. Diese gekoppelte Reaktion ist nur möglich, wenn der H<sub>2</sub>-Partialdruck von hydrogenotrophen Archaeen reduziert wird, da es sonst bei hohen H<sub>2</sub>-Partialdrücken zu thermodynamischen Nachteilen kommen kann (Zinder and Koch, 1984). In den beschriebenen Versuchen dominierte die Gattung *Methanoculleus* (Methanomicrobiaceae) die methanogene Gemeinschaft (Bengelsdorf, 2011). Die hydrogenotrophen Archaeen der Gattung *Methanoculleus* sind in der Lage, CO<sub>2</sub> für ihren Stoffwechsel zu nutzen (Garcia et

al., 2006). Allerdings sind hierfür  $H_2$ -Partialdrücke unter 10 Pa für die Methanproduktion nötig (Thauer et al., 2008). Es zeigte sich, dass bei hohen  $pCO_2$ -Werten ein großes Potential an  $CO_2$  im Fermenterinhalt in bestimmten Abschnitten des Fermentationsprozesses nicht für die Methanproduktion genutzt werden konnte. Eine Möglichkeit dafür wäre, dass in diesen Abschnitten  $H_2$  nur limitiert zur Verfügung stand. Des Weiteren könnte eine Prozesshemmung, beispielsweise hervorgerufen durch eine Akkumulation organischer Säuren oder hohe  $NH_3$ -Konzentrationen, die Methanproduktion behindern. Dies würde wie im Fall von Fermenter E6 dazu führen, dass die  $pCO_2$ -Werte weiterhin auf einem hohen Niveau konstant bleiben.

Die beobachtete Übersättigung mit  $CO_2$  eröffnet neue Möglichkeiten, um die Methanbildung und damit die Biogasqualität zu steigern. Neueste Studien zeigen, dass mit  $H_2$  angereicherte Fermenter einen höheren prozentualen Methangehalt im Biogas aufweisen (Andriani et al., 2014; Luo and Angelidaki, 2013). Dementsprechend sollte die Zugabe von  $H_2$ -produzierenden Bakterien ebenfalls zu einer Steigerung der Biogasproduktion und der Methankonzentration führen. Eine Zugabe von  $H_2$ -produzierenden Bakterien könnte die Biogasbildung um bis zu 170 % gegenüber einer spontan gewachsenen mikrobiellen Gemeinschaft steigern (Bagi et al., 2007). Die Übersättigung mit  $CO_2$  vor allem zu Beginn der Fermentation führt zu der Schlussfolgerung, dass  $H_2$  den limitierenden Faktor in der Methanproduktion darstellt, da die Zugabe von Essigsäure in den Versuchen von Bagi et al. (2007) keinen Effekt auf die Biogasproduktion hatte. Im Verlauf des Fermentationsprozesses, zwischen Tag 10 und 20, glich sich vermutlich das Angebot von  $CO_2$  und  $H_2$  aus und führte so zu einer maximalen Methanbildungsrate. Gegen Ende des Fermentationsprozesses der stabilen Fermenter E1 - E5 lag der  $pCO_2$ -Wert unterhalb der theoretischen  $pCO_2$ -Konzentration nach Henderson-Hasselbalch. Dies deutet auf eine unzureichende Versorgung der hydrogenotrophen Archaeen mit  $CO_2$  hin. Ungeachtet dessen war die Methankonzentration im produziertem Biogas hoch, ein Umstand, der oft in Batchfermentationen beobachtet werden kann (Li et al., 2013; Luo and Angelidaki, 2013; Zak, 2012). Bei einem Nachweis von hohen  $pCO_2$ -Werten kann davon ausgegangen werden, dass das vorhandene Potential an  $CO_2$  für die Methanbildung nicht vollständig ausgeschöpft wurde. Hier könnte eine Stabilisierung des  $pCO_2$  zu höheren Methanerträgen führen. Diese Erkenntnis

eröffnet zudem neue Möglichkeiten, um die Biogasqualität zu erhöhen. Da in den meisten Fällen  $H_2$  den limitierenden Faktor darstellt, könnte dessen Zugabe zu einer Verbesserung der Biogasqualität führen. Dies könnte beispielsweise durch die direkte Zugabe von  $H_2$  geschehen. Da  $H_2$  nur unter einem sehr hohen Energieaufwand hergestellt werden kann, stellt dies aus ökonomischen und ökologischen Aspekten keine befriedigende Lösung dar. Eine weitere Möglichkeit,  $H_2$  direkt im Fermenter zu erzeugen, stellt ein von Carver et al. (2011) beschriebenes Verfahren dar, bei dem aus Algen in Kombination mit anaerober Vergärung  $H_2$  produziert wurde.

## 6. Schlussfolgerung

Durch den weltweit zunehmenden Konsum fallen pro Jahr enorme Mengen an Reststoffen an. Da diese Reststoffe ein erhebliches Problem für die Umwelt und das Klima darstellen, stellt sich vor diesem Hintergrund die Frage, wie zukünftig mit der Müllproblematik umgegangen werden soll. An erster Stelle sollte dabei die Vermeidung von Reststoffen stehen. Darauf bezogen sollte über alle Altersstufen hinweg die Umweltbildung zur Vermeidung von Reststoffen vorrangig sein. Eine Sensibilisierung für dieses Thema kann dazu beitragen, dass die Produktion von Reststoffen erst gar nicht stattfindet. Dennoch kann in bestimmten Bereichen die Produktion von Reststoffen nicht ganz vermieden werden. Können diese nicht wiederverwertet oder recycelt werden, muss über alternative Verfahren nachgedacht werden. In der Vergangenheit war dies vor allem die Deponierung von Reststoffen. Dies setzt allerdings beträchtliche Emissionen an Treibhausgasen frei. Die thermische Verwertung setzt ebenfalls große Mengen an schädlichen Gasen frei. Aus diesem Grund gewinnt die Verwertung organischer Abfälle in Biogasanlagen zunehmend an Bedeutung. Jährlich fallen weltweit 1,3 Milliarden Tonnen Reststoffe an. Davon machen organische Reststoffe etwa 42 % der anfallenden Reststoffe aus (World Bank, 2012), was einer Menge von 546 Millionen Tonnen pro Jahr entspricht. Dies zeigt, dass hier ein beträchtliches Potential für die Biogasproduktion vorhanden ist. Zu diesen organischen Reststoffen gehören auch Reststoffe der lebensmittelproduzierenden Industrie.

Grundsätzlich ist die Vergärung von solchen Reststoffen in Biogasanlagen möglich. Die hohen Proteingehalte und die damit einhergehenden hohen Stickstoffgehalte dieser Reststoffe stellen für den Biogasprozess ein Problem dar. Der Einsatz von Reststoffen aus einer Großschlachtereie zur Biogaserzeugung zeigte  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen von bis zu  $3,6 \text{ g L}^{-1}$ . Die hohen Konzentrationen an Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) führen zu einer Störung der mikrobiellen Gemeinschaft und dadurch zu einem verringerten Abbau der organischen Substanz und einer geringeren Methanausbeute (Versuche B, C und D). Der spezifische Methanertrag ist dabei weitestgehend vom Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Stickstoff abhängig (Abbildung 34). Durch die Reduzierung von Stickstoff im Biogasprozess könnte ein deutlich verbesserter Abbau der organischen Substanz erreicht werden (Resch et al., 2011). Gleichzeitig sind höhere Methanerträge zu erwarten, da bei

niedrigeren Stickstoffkonzentrationen die Gefahr einer Hemmung durch  $\text{NH}_3^+$  geringer ist. Eine Verringerung der Stickstoffkonzentrationen kann durch verschiedene bereits etablierte Verfahren erreicht werden.

Die praktikabelste Lösung in Bezug auf den Kosten/Nutzen-Faktor, um die Stickstoffkonzentration zu senken, stellt die Rezirkulation der flüssigen Phase des Gärrestes dar. Eine Verdünnung des Ausgangssubstrats zielt in dieselbe Richtung und ist ebenfalls eine kostengünstige Lösung. Die sogenannte Anammox-Reaktion bei der  $\text{NH}_4^+$  zu  $\text{N}_2$  umgesetzt wird stellt eine Möglichkeit dar den Anteil an  $\text{NH}_4^+$  im Fermenterinhalt zu senken. Aber auch technische Lösungen wie die Strippung von  $\text{NH}_3$  aus dem Fermenterinhalt können den Anteil an  $\text{NH}_3$  senken. Diese technische Lösung bringt auch den Vorteil mit sich, dass die hieraus gewonnenen Verbindungen als Ausgangsprodukt für Dünger verwendet werden kann. Neuere Forschungsergebnisse deuten auch auf Erfolge durch den Einsatz von Bioaugmentation hin. Bei der Bioaugmentation soll die  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Fermenter nicht direkt gesenkt werden, stattdessen werden Mikroorganismen die an hohe Konzentrationen adaptiert sind eingesetzt.

Möglichst hohe Methanerträge sind sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund ist es entscheidend, dass neben einer optimalen Prozessführung die Konzentrationen an gelöstem  $\text{CO}_2$  im Fermenterinhalt auf einem niedrigen Niveau gehalten werden. Liegt ein Überschuss an  $\text{CO}_2$  im Fermenter vor, deutet dies darauf hin, dass das  $\text{CO}_2$  nicht optimal für die hydrogenotrophe Methanogenese genutzt werden kann (Abbildung 45). Dies kann auf Prozessstörungen oder auf einen Mangel an  $\text{H}_2$  hindeuten. Durch die Zugabe von  $\text{H}_2$  oder  $\text{H}_2$ -produzierenden Mikroorganismen könnten höhere Methankonzentrationen erreicht werden.

Die aus dem Biogasprozess resultierenden Gärreste können aufgrund ihrer hohen Konzentrationen an Phosphor, Stickstoff und Kalium für die Düngung verwendet werden. Dies kann durch direkte Ausbringung erfolgen. Dabei besteht das Problem, dass dadurch der Nährstoffeintrag nicht gezielt erfolgt, weil die Nährstoffgehalte oft nicht genau bekannt sind. Um dieses Problem zu lösen kann durch Nährstoffrückgewinnung ein Dünger mit definierten Konzentrationen hergestellt werden. Der Einsatz von Gärresten zur Düngung führt letztlich zu



Abbildung 50: Stoffkreislauf bei Verwertung organischer Reststoffe in Biogasanlagen

einem geschlossenen Nährstoffkreislauf (Abbildung 50). Aus ökologischer Sicht sind geschlossene Stoffkreisläufe der optimale Zustand. Aus diesem Grund sollte, wenn möglich, die Entstehung organischer Reststoffe vermieden werden oder eine Verwertung über die anaerobe Vergärung erfolgen. Die anaerobe Vergärung stellt aktuell die aus ökologischer Sicht sinnvollste Verwertungsmethode dar.

## 7. Literatur

- Abouelenien, F., Fujiwara, W., Namba, Y., Kosseva, M., Nishio, N., Nakashimada, Y., 2010. Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia removal by biogas recycle. *Bioresour. Technol.* 101, 6368–6373.  
doi:10.1016/j.biortech.2010.03.071
- Adhikari, B.K., Trémier, A., Martinez, J., Barrington, S., 2010. Home and community composting for on-site treatment of urban organic waste: perspective for Europe and Canada. *Waste Manag. Res.* 28, 1039–1053.  
doi:10.1177/0734242X10373801
- Ahring, B.K., Sandberg, M., Angelidaki, I., 1995. Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43, 559–565. doi:10.1007/BF00218466
- Albertson, O.E., 1961. Ammonia Nitrogen and the Anaerobic Environment. *Water Pollut. Control Fed.* 33, 978–995.
- Amon, T., Bischoff, T., Clemens, J., Heuwinkel, H., Keymer, U., Meißauer, G., Oechsner, H., 2010. Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen 2. überarb.
- Andriani, D., Wresta, A., Atmaja, T.D., Saepudin, A., 2014. A Review on Optimization Production and Upgrading Biogas Through CO<sub>2</sub> Removal Using Various Techniques. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 172, 1909–1928.  
doi:10.1007/s12010-013-0652-x
- Angelidaki, I., 1993. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnol. Bioeng.* 42, 159–166.
- Angelidaki, I., Ahring, B., 1992. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 808–812.
- Angelidaki, I., Ahring, B., 1994. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. *Water Res.* 28, 727–731.  
doi:10.1016/0043-1354(94)90153-8

- Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B., Srinath, E.G., 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48, 835–852. doi:10.2307/25038971
- APHA, 1999. Standard methods for the examination of water and wastewater, Part 1000. Washington DC, USA: American Public Health Association.
- Bagi, Z., Ács, N., Bálint, B., Horváth, L., Dobó, K., Perei, K.R., Rákhely, G., Kovács, K.L., 2007. Biotechnological intensification of biogas production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 76, 473–482. doi:10.1007/s00253-007-1009-6
- Banks, C.J., Wang, Z., 1999. Development of a two phase anaerobic digester for the treatment of mixed abattoir waste. *Water Sci. Technol.* 40, 69–76. doi:10.1016/S0273-1223(99)00365-0
- Banks, C.J., Zhang, Y., Jiang, Y., Heaven, S., 2012. Trace element requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations. *Bioresour. Technol.* 104, 127–135. doi:10.1016/j.biortech.2011.10.068
- Barredo, M.S., Evison, L.M., 1991. Effect of Propionate Toxicity on Methanogen-Enriched Sludge, *Methanobrevibacter-Smithii*, and *Methanospirillum-Hungatii* at Different Ph Values. *Appl. Environ. Microbiol.* 57, 1764–1769.
- Baserga, U., 2000. Vergärung organischer Reststoffe in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. *FAT Berichte Nr. 546*, 1–12.
- Bauer, C., Korthals, M., Gronauer, a, Lebuhn, M., 2008. Methanogens in biogas production from renewable resources--a novel molecular population analysis approach. *Water Sci. Technol.* 58, 1433–1439. doi:10.2166/wst.2008.514
- Bauer, C., Lebuhn, M., Gronauer, A., 2009. Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Bayer. Landesanstalt für Landwirtschaft 1. Auflage.
- Benabdallah El Hadj, T., Astals, S., Galí, A., Mace, S., Mata-Alvarez, J., 2009. Ammonia influence in anaerobic digestion of OFMSW. *Water Sci. Technol.* 59, 1153–1158. doi:10.2166/wst.2009.100
- Bengelsdorf, F.R., 2011. Characterization of the microbial community in a biogas reactor supplied with organic residues. PhD Thesis. Ulm University.

- Bengelsdorf, F.R., Gerischer, U., Langer, S., Zak, M., Kazda, M., 2013. Stability of a biogas-producing bacterial, archaeal and fungal community degrading food residues. *FEMS Microbiol. Ecol.* 84, 201–212. doi:10.1111/1574-6941.12055
- Bilbao, J., Egner, S., 2013. Rückgewinnung von Nährstoffen zur Herstellung von Düngemitteln. Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB.
- Bogner, J., Ahmed, M.A., Diaz, C., Faaij, A., Gao, Q., Hashimoto, S., Mareckova, K., Pipatti, R., Zhang, T., 2007. Waste Management, in: B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A.M. (Ed.), *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 586–618.
- Bonmatí, A., Flotats, X., 2003. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Manag.* 23, 261–272. doi:10.1016/S0956-053X(02)00144-7
- Bp, 2011. BP Energy Outlook 2035. BP Energy Outlook 2035 96. doi:10.5555/jan.010a.2013
- Bryant, M., 1979. Microbial methane production —theoretical aspects. *J. Anim. Sci.* 193–201. doi:10.2134/jas1979.481193x
- Bundesministerium, 2014. Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare - Energien - Gesetz - EEG 2014). Bundesministerium der Justiz und Verbraucherschutz 1–74.
- Bundesumweltministerium, 2016. Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2015. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reakt. 1–42.
- Callaghan, F.J., Wase, D.A.J., Thayanithy, K., Forster, C.F., 2002. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass and Bioenergy* 22, 71–77. doi:10.1016/S0961-9534(01)00057-5

- Callaghan, F.J., Wase, D. a J., Thayanithy, K., Forster, C.F., 1999. Co-digestion of waste organic solids: Batch studies. *Bioresour. Technol.* 67, 117–122. doi:10.1016/S0960-8524(98)00108-4
- Carver, S.M., Hulatt, C.J., Thomas, D.N., Tuovinen, O.H., 2011. Thermophilic, anaerobic co-digestion of microalgal biomass and cellulose for H<sub>2</sub> production. *Biodegradation* 22, 805–814. doi:10.1007/s10532-010-9419-z
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Technol.* 99, 4044–4064. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.057
- Cirne, D.G., Paloumet, X., Björnsson, L., Alves, M.M., Mattiasson, B., 2007. Anaerobic digestion of lipid-rich waste—Effects of lipid concentration. *Renew. Energy* 32, 965–975. doi:10.1016/j.renene.2006.04.003
- COWI, 2004. Preliminary Impact Assessment for an Initiative on the Biological Treatment of Biodegradable Waste.
- DBFZ, 2012. Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare- Energien-Gesetz ( EEG ) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse, Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse.
- Demirel, B., Scherer, P., 2008. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* 7, 173–190. doi:10.1007/s11157-008-9131-1
- Dena, 2013. Energiewende in Deutschland - Roadmap bis 2020/2050.
- Deublein, D., Steinhauser, A., 2008. Biogas from Waste and Renewable Resources - an Introduction. WILEY-VCH, Weinheim.
- Dong, X., Tollner, E.W., 2003. Evaluation of Anammox and denitrification during anaerobic digestion of poultry manure. *Bioresour. Technol.* 86, 139–145. doi:10.1016/S0960-8524(02)00154-2

- Dornak, 2000. Möglichkeiten zur Optimierung bestehender Anlagen am Beispiel Plauen/ Zobes. Anaerob Biol. Abfallbehandlung, TU Dresden, Beiträge zur Abfallwirtschaft 12, 104–124.
- Drosg, B., 2013. Process monitoring in biogas plants. IEA Bioenergy Task 37–Energy from biogas.
- Drosg, B., Fuchs, W., Seadi, T. Al, Madsen, M., Linke, B., 2015. Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing.
- Eder, B., Schulz, H., 2006. Biogas Praxis - Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit. Ökobuch Staufen.
- Ek, A., Hallin, S., Vallin, L., 2011. Slaughterhouse waste co-digestion-Experiences from 15 years of full-scale operation, in: World Renewable Energy Congress 2011 - Sweden. Linköping, pp. 64–71.
- EU, 1999. Council Directive 1999/31/3C of 26 April 1999 on the landfill of waste. Off. J. Eur. Communities 16.7.1999.
- Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2013. Leitfaden Biogas, Gülzow: FNR. Gülzow-Prüzen.
- Fotidis, I.A., Karakashev, D., Agelidaki, I., 2014. Innovative Process for Digesting High Ammonia Containing Wastes. Kgs. Lyngby, Denmark.
- Fotidis, I. a, Karakashev, D., Kotsopoulos, T. a, Martzopoulos, G.G., Angelidaki, I., 2013. Effect of ammonium and acetate on methanogenic pathway and methanogenic community composition. FEMS Microbiol. Ecol. 83, 38–48. doi:10.1111/j.1574-6941.2012.01456.x
- Franke-Whittle, I.H., Walter, A., Ebner, C., Insam, H., 2014. Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities. Waste Manag. 34, 2080–2089. doi:10.1016/j.wasman.2014.07.020
- Gallert, C., Bauer, S., Winter, J., 1998. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. Appl. Microbiol. Biotechnol. 50, 495–501. doi:10.1007/s002530051326

- Garcia, J., Ollivier, B., Whitman, W.B., 2006. The Order Methanomicrobiales, in: Dworkin, M., Falkow, S., Rosenberg, E., Schleifer, K., and S. (Ed.), *The Prokaryotes*. Springer, New York, pp. 208–230. doi:10.1007/0-387-30743-5\_10
- Georgacakis, D., Sievers, D.M., Iannotti, E.L., 1982. Buffer stability in manure digesters. *Agric. Wastes* 4, 427–441. doi:10.1016/0141-4607(82)90038-5
- Gerardi, M.H., 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, Wastewater Microbiology Series. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi:10.1002/0471468967
- Gerber, K., 2014. *Umweltbewussten Umgang mit Siedlungsabfällen fördern: Eine Interventionsstudie zur Veränderung von Verhaltensgewohnheiten*. Pädagogische Hochschule Heidelberg.
- Gourdon, R., Vermande, P., 1987. Effects of propionic acid concentration on anaerobic digestion of pig manure. *Biomass* 13, 1–12.
- Granoszewski, K., Reise, C., Spiller, A., Mußhoff, O., 2011. Die relevanz landwirtschaftlicher konflikte im kontext zunehmender biogaserzeugung. *J. Austrian Soc. Agric. Econ.* 20, 129–138.
- Gronauer, A., Lebuhn, M., Bayer, K., Beck, J., Hiepp, G., 2010. *Prozessmodell Biogas*. Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V.
- Gujer, W., Zehnder, a J.B., 1983. Conversion Processes in Anaerobic Digestion. *Water Sci Technol* 15, 127–167.
- Hanaki, K., Matsuo, T., Nagase, M., 1981. Mechanism of Inhibition Caused by Long-Chain Fatty Acids in Anaerobic Digestion Process. *Biotechnol Bioeng* 23, 1591–1610. doi:10.1002/bit.260230717
- Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1998. Anaerobic Digestion of Swine Manure: Inhibition By Ammonia. *Water Res.* 32, 5–12. doi:10.1016/S0043-1354(97)00201-7

- Hanson, R.L., Bembenek, K.S., Patel, R.N., Szarka, L.J., Squibb, B., Brunswick, N., 1992. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38, 599–603. doi:10.1007/BF00242955
- Hecht, M., 2008. Die Bedeutung des Carbonat-Puffersystems für die Stabilität des Gärprozesses landwirtschaftlicher Biogasanlagen. PhD Thesis. Rheinische Friedrich-Wilhelms-University Bonn.
- Hejnfelt, A., Angelidaki, I., 2009. Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. *Biomass and Bioenergy* 33, 1046–1054. doi:10.1016/j.biombioe.2009.03.004
- Helffrich, D., Oechsner, H., 2003. Hohenheimer Biogasertragstest. *Agrartech. Forsch.* 9, 27–30.
- Hill, D.T., 1982. A Comprehensive Dynamic Model for Animal Waste Methanogenesis. *Trans. ASAE* 25, 1374–1380. doi:10.13031/2013.33730
- Hill, D.T., Cobb, S.A., Bolte, J.P., 1987. Using Volatile Fatty Acid Relationships to Predict Anaerobic Digester Failure. *Trans. ASAE* 30, 496–501. doi:10.13031/2013.31977
- Hilpert, R., Winter, J., Kandler, O., 1984. Agricultural feed additives and disinfectants as inhibitory factors in anaerobic digestion. *Agric. wastes* 10, 103–116. doi:10.1016/0141-4607(84)90010-6
- Hogg, D., Favoino, E., Nielsen, N., Thompson, J., Wood, K., Penschke, A., Papageorgiou, D., Economides, S., 2002. European Commission Publications on Biodegradable Waste. *Econ. Anal. options Manag. Biodegrad. Munic. waste Final Rep. to Eur. Comm.* 0–190.
- Holsten, B., Pfannerstill, M., Trepel, M., 2016. Phosphor in der Landschaft - Management eines begrenzt verfügbaren Nährstoffes.
- Hwu, C.S., Lettinga, G., 1997. Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges. *Enzyme Microb. Technol.* 21, 297–301. doi:10.1016/S0141-0229(97)00050-1
- IPCC, 2006. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Intergov. Panel Clim. Chang. 5 Waste.

- ISWA, 2010. Waste and climate change. Int. Solid Waste Assoc.
- Jetten, M.S.M., Strous, M., Van De Pas-Schoonen, K.T., Schalk, J., Van Dongen, U.G.J.M., Van De Graaf, A.A., Logemann, S., Muyzer, G., Van Loosdrecht, M.C.M., Kuenen, J.G., 1998. The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol. Rev.* 22, 421–437. doi:10.1016/S0168-6445(98)00023-0
- Jetten, M.S.M., Wagner, M., Fuerst, J., Van Loosdrecht, M., Kuenen, G., Strous, M., 2001. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. *Curr. Opin. Biotechnol.* 12, 283–288. doi:10.1016/S0958-1669(00)00211-1
- Kaiser, F., Metzner, T., Effenberger, M., Gronauer, A., 2008. Sicherung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. *LfL-Information* 9.
- Kayhanian, M., 1994. Performance of a high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentrations. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 59, 349–352. doi:10.1002/jctb.280590406
- Kazda, M., Langer, S., Bengelsdorf, F.R., 2014. Fungi open new possibilities for anaerobic fermentation of organic residues. *Energy. Sustain. Soc.* 4, 6. doi:10.1186/2192-0567-4-6
- Kern, M., Raussen, T., Funda, K., Lootsma, A., Hofmann, H., 2010. Aufwand und Nutzen einer optimierten Bioabfallverwertung hinsichtlich Energieeffizienz, Klima- und Ressourcenschutz. *Vasa*.
- Kern, M., Raussen, T., Graven, T., Bergs, C.-G., Radde, A., 2012. Ökologisch sinnvolle Verwertung von Bioabfällen: Anregungen für kommunale Entscheidungsträger. *Umweltbundesamt* 52.
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L., 2011. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Manag.* 31, 1737–1744. doi:10.1016/j.wasman.2011.03.021
- Knappe, F., Böß, A., Fehrenbach, H., Giegrich, J., 2006. Stoffstrommanagement von Biomasseabfällen mit dem Ziel der Optimierung der Verwertung organischer Abfälle.

- Koch, K., Wichern, M., Lübken, M., Horn, H., 2009. Mono fermentation of grass silage by means of loop reactors. *Bioresour. Technol.* 100, 5934–5940. doi:10.1016/j.biortech.2009.06.020
- Körner, S., Das, S.K., Veenstra, S., Vermaat, J.E., 2001. The effect of pH variation at the ammonium/ammonia equilibrium in wastewater and its toxicity to *Lemna gibba*. *Aquat. Bot.* 71, 71–78. doi:10.1016/S0304-3770(01)00158-9
- Koster, I.W., Lettinga, G., 1988. Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations. *Biol. Wastes* 25, 51–59. doi:10.1016/0269-7483(88)90127-9
- Koszel, M., Lorencowicz, E., 2015. Agricultural Use of Biogas Digestate as a Replacement Fertilizers. *Agric. Agric. Sci. Procedia* 7, 119–124. doi:10.1016/j.aaspro.2015.12.004
- Kovacs, E., Wirth, R., Maroti, G., Bagi, Z., Rakhely, G., Kovacs, K.L., 2013. Biogas Production from Protein-Rich Biomass: Fed-Batch Anaerobic Fermentation of Casein and of Pig Blood and Associated Changes in Microbial Community Composition. *PLoS One* 8, e77265. doi:10.1371/journal.pone.0077265
- Krause, L., Diaz, N.N., Edwards, R. a, Gartemann, K.-H., Krömeke, H., Neuweger, H., Pühler, A., Runte, K.J., Schlüter, A., Stoye, J., Szczepanowski, R., Tauch, A., Goesmann, A., 2008. Taxonomic composition and gene content of a methane-producing microbial community isolated from a biogas reactor. *J. Biotechnol.* 136, 91–101. doi:10.1016/j.jbiotec.2008.06.003
- Krylova, N., 1997. The influence of ammonium and methods for removal during the anaerobic treatment of poultry manure. *J. Chem. ...* 70, 99–105. doi:10.1002/(SICI)1097-4660(199709)70:1<99::AID-JCTB684>3.0.CO;2-C
- KTBL, 2011. Wirtschaftlichkeitsrechner Biogas [WWW Document]. URL <http://daten.ktbl.de/biogas/startseite.do?zustandReq=1&selectedAction=showMona#start> (accessed 2.9.16).
- Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen, 2014. Hinweise zum Einsatz von Wirtschaftsdüngern, organischen und organisch-mineralischen Düngern 1–7.
- Langer, S., Schropp, D., Bengelsdorf, F.R., Othman, M., Kazda, M., 2014. Dynamics of biofilm formation during anaerobic digestion of organic waste. *Anaerobe* 29, 44–51. doi:10.1016/j.anaerobe.2013.11.013

- Lazarova, V., Manem, J., 1995. Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. *Water Res.* doi:10.1016/0043-1354(95)00054-O
- Lebuhn, M., Gronauer, A., 2009. Microorganisms in the biogas-process-the unknown beings. *Landtechnik* 64, 127–130.
- Lepisto, R., Rintala, J., Lepistö, R., 1996. Conversion of volatile fatty acids in an extreme thermophilic (76-80 degrees C) upflow anaerobic sludge-blanket reactor. *Bioresour. Technol.* 56, 221–227.
- Lfl, 2016. Biogasausbeuten verschiedener Substrate [WWW Document]. URL <http://www.lfl.bayern.de/iba/energie/049711/?strsearch=Inoculum&pos=left&anker=substratanker#substratanker> (accessed 2.8.16).
- Li, Y., Zhang, R., Liu, G., Chen, C., He, Y., Liu, X., 2013. Comparison of methane production potential, biodegradability, and kinetics of different organic substrates. *Bioresour. Technol.* 149. doi:10.1016/j.biortech.2013.09.063
- Lili, M., Biró, G., Sulyok, E., Petis, M., Borbély, J., Tamás, J., 2011. Novel approach on the basis of fos/tac method. *Risk Factors Environ. Food Saf.* XVII, 713–718.
- Liu, C., Yuan, X., Zeng, G., Li, W., Li, J., 2008. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 99, 882–888. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.013
- Lorenz, F. (LUFÄ N., Baumgärtel, G., Luyten-Naujoks, K., Olf, H.-W., Schäfer, B., Roßberg, R. (DLG e. V., Erdle, K., 2014. DLG-Merkblatt 397; Gärreste im Ackerbau effizient nutzen. DLG-Merkblatt 1–23.
- LTZ, 2008. Inhaltsstoffe von Gärprodukten und Möglichkeiten zu ihrer geordneten pflanzenbaulichen Verwertung, Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ).
- Luo, G., Angelidaki, I., 2013. Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H<sub>2</sub>: process performance and microbial insights. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97, 1373–1381. doi:10.1007/s00253-012-4547-5

- Lv, Z., Hu, M., Harms, H., Richnow, H.H., Liebetrau, J., Nikolausz, M., 2014. Stable isotope composition of biogas allows early warning of complete process failure as a result of ammonia inhibition in anaerobic digesters. *Bioresour. Technol.* 167, 251–259. doi:10.1016/j.biortech.2014.06.029
- Marchaim, U., Krause, C., 1993. Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 43, 195–203. doi:10.1016/0960-8524(93)90031-6
- McCarty, P.L., 1964. *Anaerobic Waste Treatment Fundamentals*. Chem. Microbiol. 95, 107–112.
- McDougald, D., Rice, S. a., Barraud, N., Steinberg, P.D., Kjelleberg, S., 2011. Should we stay or should we go: mechanisms and ecological consequences for biofilm dispersal. *Nat. Rev. Microbiol.* 10, 39–50. doi:10.1038/nrmicro2695
- Millero, F.J., 1995. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 661–677. doi:10.1016/0016-7037(94)00354-O
- Moestedt, J., Müller, B., Westerholm, M., Schnürer, A., 2016. Ammonia threshold for inhibition of anaerobic digestion of thin stillage and the importance of organic loading rate. *Microb. Biotechnol.* 9, 180–194. doi:10.1111/1751-7915.12330
- Mountfort, D.O., Asher, R.A., 1978. Changes in proportions of acetate and carbon dioxide used as methane precursors during the anaerobic digestion of bovine waste. *Appl. Environ. Microbiol.* 35, 648–654.
- Nasir, M.I., Mohd Ghazi, T.I., Omar, R., 2012. Production of biogas from solid organic wastes through anaerobic digestion: a review. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 95, 321–329. doi:10.1007/s00253-012-4152-7
- Neset, T.-S.S., Cordell, D., 2012. Global phosphorus scarcity: identifying synergies for a sustainable future. *J. Sci. Food Agric.* 92, 2–6. doi:10.1002/jsfa.4650
- Nettmann, E., Bergmann, I., Pramschüfer, S., Mundt, K., Plogsties, V., Herrmann, C., Klocke, M., 2010. Polyphasic analyses of methanogenic archaeal communities in agricultural biogas plants. *Appl. Environ. Microbiol.* 76, 2540–2548. doi:10.1128/AEM.01423-09

- Neves, L., Gonçalo, E., Oliveira, R., Alves, M.M., 2008. Influence of composition on the biomethanation potential of restaurant waste at mesophilic temperatures. *Waste Manag.* 28, 965–972.  
doi:10.1016/j.wasman.2007.03.031
- Nie, H., Jacobi, H.F., Strach, K., Xu, C., Zhou, H., Liebetrau, J., 2015. Mono-fermentation of chicken manure: Ammonia inhibition and recirculation of the digestate. *Bioresour. Technol.* 178, 238–246.  
doi:10.1016/j.biortech.2014.09.029
- Nielsen, H.B., 2006. Control parameters for understanding and preventing process imbalances in biogas plants: Emphasis on VFA dynamics. Technical University of Denmark.
- Nielsen, H.B., Angelidaki, I., 2008. Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition. *Bioresour. Technol.* 99, 7995–8001.  
doi:10.1016/j.biortech.2008.03.049
- Öchsner, H., Gosch, A., 1998. *Vergärbare Stoffe. Kurat. für Tech. und Bauwes. der Landwirtschaft, Darmstadt 1998 (KTBL- Arbeitspapier 249).*
- Odlare, M., Pell, M., Svensson, K., 2008. Changes in soil chemical and microbiological properties during 4 years of application of various organic residues. *Waste Manag.* 28, 1246–1253. doi:10.1016/j.wasman.2007.06.005
- Padilla-Gasca, E., López-López, A., Gallardo-Valdez, J., 2011. Evaluation of Stability Factors in the Anaerobic Treatment of Slaughterhouse Wastewater. *J. Bioremediation Biodegrad.* 2, 1–5. doi:10.4172/2155-6199.1000114
- Palatsi, J., Illa, J., Prenafeta-Boldú, F.X., Laurenzi, M., Fernandez, B., Angelidaki, I., Flotats, X., 2010. Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: batch tests, microbial community structure and mathematical modelling. *Bioresour. Technol.* 101, 2243–2251.  
doi:10.1016/j.biortech.2009.11.069
- Palatsi, J., Viñas, M., Guivernau, M., Fernandez, B., Flotats, X., 2011. Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: main process limitations and microbial community interactions. *Bioresour. Technol.* 102, 2219–2227.  
doi:10.1016/j.biortech.2010.09.121

- Parawira, W., 2004. Anaerobic Treatment of Agricultural Residues and Wastewater Application of High-Rate Reactors.
- Pind, P.F., Angelidaki, I., Ahring, B.K., 2003. Dynamics of the anaerobic process: Effects of volatile fatty acids. *Biotechnol. Bioeng.* 82, 791–801. doi:10.1002/bit.10628
- Pipatti, R., Svoldal, P., 2006. Solid waste disposal. 2006 IPCC Guidel. Natl. Greenh. Gas Invent. 1–40.
- Po, H.N., Senozan, N.M., 2001. The Henderson-Hasselbalch Equation: Its History and Limitations. *J. Chem. Educ.* 78, 1499–1503. doi:10.1021/ed078p1499
- Poels, J., Van Assche, P., Verstraete, W., 1984. Effects of disinfectants and antibiotics on the anaerobic digestion of piggery waste. *Agric. Wastes* 9, 239–247. doi:10.1016/0141-4607(84)90083-0
- Poggi-Varaldo, H.M., Rodríguez-Vázquez, R., Fernández-Villagómez, G., Esparza-García, F., 1997. Inhibition of mesophilic solid-substrate anaerobic digestion by ammonia nitrogen. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47, 284–291. doi:10.1007/s002530050928
- Powell, G.E., Archer, D.B., 1989. On-line titration method for monitoring buffer capacity and total volatile fatty acid levels in anaerobic digesters. *Biotechnol. Bioeng.* 33, 570–577. doi:10.1002/bit.260330509
- Procházka, J., Dolejš, P., Máca, J., Dohányos, M., 2012. Stability and inhibition of anaerobic processes caused by insufficiency or excess of ammonia nitrogen. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 93, 439–447. doi:10.1007/s00253-011-3625-4
- Pullammanappallil, P.C., Chynoweth, D.P., Lyberatos, G., Svoronos, S. a, 2001. Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. *Bioresour. Technol.* 78, 165–169.
- Rajagopal, R., Mass??, D.I., Singh, G., 2013. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresour. Technol.* 143, 632–641. doi:10.1016/j.biortech.2013.06.030

- Resch, C., Wörl, A., Waltenberger, R., Braun, R., Kirchmayr, R., 2011. Enhancement options for the utilisation of nitrogen rich animal by-products in anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 102, 2503–2510. doi:10.1016/j.biortech.2010.11.044
- Rieger, C., Weiland, P., 2006. Prozessstörungen frühzeitig erkennen. *BiogasJournal* 18–20.
- Rössler, S., 2013. Naturschutzstrategie Baden-Württemberg, Naturschutz-Info. Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg, Stuttgart.
- Salminen, E., Rintala, J., Härkönen, J., Kuitunen, M., Högmander, H., Oikari, A., 2001. Anaerobically digested poultry slaughterhouse wastes as fertiliser in agriculture. *Bioresour. Technol.* 78.
- Sasaki, K., Haruta, S., Ueno, Y., Ishii, M., Igarashi, Y., 2007. Microbial population in the biomass adhering to supporting material in a packed-bed reactor degrading organic solid waste. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 75, 941–952. doi:10.1007/s00253-007-0888-x
- Scherer, P. a, Dobler, S., Rohardt, S., Looock, R., Büttner, B., Nöldeke, P., Brettschuh, A., 2003. Continuous biogas production from fodder beet silage as sole substrate. *Water Sci. Technol.* 48, 229–233.
- Schink, B., 1997. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 61, 262–280.
- Schink, B., Stams, J.M.A., 2012. Syntrophism Among Prokaryotes. *Prokaryotes Prokaryotic Communities Ecophysiol.* 1–528. doi:10.1007/978-3-642-30123-0
- Schlattmann, M., 2004. in verschiedenen Fermentertypen. *Landtechnik* 338–339.
- Schnürer, A., Nordberg, A., 2008. Ammonia, a selective agent for methane production by syntrophic acetate oxidation at mesophilic temperature. *Water Sci. Technol.* 57, 735–740. doi:10.2166/wst.2008.097
- Schnürer, A., Zellner, G., Svensson, B.H., 1999. Mesophilic syntrophic acetate oxidation during methane formation in biogas reactors. *FEMS Microbiol. Ecol.* 29, 249–261. doi:10.1016/S0168-6496(99)00016-1

- Serna-Maza, A., Heaven, S., Banks, C.J., 2014. Ammonia removal in food waste anaerobic digestion using a side-stream stripping process. *Bioresour. Technol.* 152, 307–315. doi:10.1016/j.biortech.2013.10.093
- Siddiqui, Z., Horan, N.J., Anaman, K., 2011. Optimisation of C:N Ratio for Co-Digested Processed Industrial Food Waste and Sewage Sludge Using the BMP Test. *Int. J. Chem. React. Eng.* 9. doi:10.1515/1542-6580.2327
- Staatsinstitut für Frühpädagogik, 2012. Der Bayerische Bildungs-und Erziehungsplan für Kinder in Tageseinrichtungen bis zur Einschulung, 5. erweite. ed. Cornelsen Verlag Berlin.
- Straka, F., Jenicek, P., Zabranska, J., 2007. Anaerobic fermentation of biomass and wastes with respect to sulfur and nitrogen contents in treated materials, in: Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium. Sardinia.
- Strous, M., Van Gerven, E., Zheng, P., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., 1997. Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations. *Water Res.* 31, 1955–1962. doi:10.1016/S0043-1354(97)00055-9
- Switzenbaum, M.S., Giraldo-Gomez, E., Hickey, R.F., 1990. Monitoring of the anaerobic methane fermentation process. *Enzyme Microb. Technol.* 12, 722–730. doi:10.1016/0141-0229(90)90142-D
- Thauer, R.K., Kaster, A.-K., Seedorf, H., Buckel, W., Hedderich, R., 2008. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation. *Nat. Rev. Microbiol.* 6, 579–591. doi:10.1038/nrmicro1931
- Tritt, W.P., Schuchardt, F., 1992. Materials flow and possibilities of treating liquid and solid wastes from slaughterhouses in Germany. A review. *Bioresour. Technol.* 41, 235–245. doi:10.1016/0960-8524(92)90008-L
- UNEP, 2010. Waste and Climate Change: Global Trends and Strategy Framework. United Nations Environ. Program. 79.
- Van Velsen, A., 1979. Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. *Water Res.* 13, 995–999. doi:10.1016/0043-1354(79)90194-5

- Viéitez, E., Mosquera, J., Ghosh, S., 2000. Kinetics of accelerated solid-state fermentation of organic-rich municipal solid waste. *Water Sci. Technol.* 41.
- Vitz, H., Strzysch, I., Kiffmeyer, T., Türk, J., Sayder, B., Merrettig-Bruns, U., Kabasci, S., Mohring, S., Hamscher, G., 2008. Entwicklung eines mikrobiellen Schnelltests zur Identifizierung von Hemmstoffen bei anaeroben Gärprozessen. Abschlussbericht AiF.
- Voß, E., Weichgrebe, D., Rosenwinkel, K., 2009. FOS/TAC—Deduction, Methods, Application and Significance. *Int. Wissenschaftstagung Biogas Sci. Band 3* 1–7.
- Wagner, R., 2011. Grundlagen der Biogasgewinnung - Prozessbiologie und Verfahrenstechnik, in: 17. Praxistag Für Biogasanlagenbetreiber. C.A.R.M.E.N., pp. 1–20.
- Wallmann, R., Ganagin, W., Loewe, K., Loewen, A., 2016. Bedarfsorientierte Biogasproduktion zur Erzeugung von Spitzenlaststrom. *Müll und Abfall* 1–11.
- Wang, Q., Kuninobu, M., Ogawa, H.I., Kato, Y., 1999. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. *Biomass and Bioenergy* 16, 407–416. doi:10.1016/S0961-9534(99)00016-1
- Wang, Y., Zhang, Y., Wang, J., Meng, L., 2009. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. *Biomass and Bioenergy* 33, 848–853. doi:10.1016/j.biombioe.2009.01.007
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Technol.* 99, 7928–7940. doi:10.1016/j.biortech.2008.02.044
- Weiland, P., 2010. Biogas production: Current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85, 849–860. doi:10.1007/s00253-009-2246-7
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2, 203–215. doi:10.1016/0304-4203(74)90015-2
- Weißbach, F., 2009. Die Bewertung von nachwachsenden Rohstoffen für die Biogasgewinnung. Teil I : Das Gasbildungspotenzial der fermentierbaren Nährstoffe. *Pflanzenbauwissenschaften* 13, 72–85.

- Whitman, W.B., Bowen, T.L., Boone, D.R., 2006. The Methanogenic Bacteria, Prokaryotes Vol. 3. doi:10.1007/0-387-30743-5\_9
- Wiechers, R., 2013. BiogasWorld 2013, in: IBBK (Ed.), International Anaerobic Digestion Symposium. IBBK, Berlin.
- Winter, J., 1984. Anaerobic waste stabilization. *Biotechnol. Adv.* 2, 75–99. doi:10.1016/0734-9750(84)90242-8
- World Bank, 2012. What a waste: a global review of solid waste management: Waste Composition. *Urban Dev. Ser. Knowl. Pap.* 16–21. doi:10.1111/febs.13058
- World Bank, 2010. Waste Generation. *Urban Dev. Ser. Pap.* 3, 8–12.
- Wulf, S., Döhler, H., Roth, U., 2011. Assessment of methane potentials - significance of batch tests., in: *Progress in Biogas II. Stuttgart-Hohenheim.*
- Yenigün, O., Demirel, B., 2013. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochem.* doi:10.1016/j.procbio.2013.04.012
- Yuzer, B., Akgul, D., Mertoglu, B., 2012. Effect of High Ammonia Concentration on UASB Reactor Treating Sanitary Landfill Leachate. *Fen Bilim. Derg.* 24, 59–67.
- Zak, M., 2012. Einfluss pflanzlicher Biofilmträger auf die Vergärung von Speiseresten. PhD Thesis. Ulm University.
- Zhang, L., Lee, Y.W., Jahng, D., 2011. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. *Bioresour. Technol.* 102, 5048–5059. doi:10.1016/j.biortech.2011.01.082
- Zinder, S.H., Koch, M., 1984. Non-aceticlastic methanogenesis from acetate: acetate oxidation by a thermophilic syntrophic coculture. *Arch. Microbiol.* 138, 263–272. doi:10.1007/BF00402133

## 8. Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: VERWERTUNGSKASKADE VON RESTSTOFFEN (ADAPTIERT NACH ISWA, 2010).....	2
ABBILDUNG 2: NH <sub>3</sub> -ANTEIL AM GESAMTSTICKSTOFF IN ABHÄNGIGKEIT VON TEMPERATUR UND PH-WERT (DORNAK, 2000).....	7
ABBILDUNG 3: SCHEMA DER ENTSTEHUNG VON CO <sub>2</sub> UND H <sub>2</sub> IM BIOGASPROZESS (ADAPTIERT NACH GUJER AND ZEHNDER, 1983) .....	9
ABBILDUNG 4: AUFBAU DER LABORBIOGASANLAGE.....	13
ABBILDUNG 5: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES FERMENTERDECKELS UND EINES QUERSCHNITTS DURCH DEN FERMENTER (ZAK, 2012)....	14
ABBILDUNG 6: KIPPZÄHLER UND METHANSENSOR.....	14
ABBILDUNG 7: (1) VIEHWAGENEINSTREU; (2) FLOTATFETTE; (3) DARMINHALT; (4) BLUT; (5) PANSENINHALT IN VERSCHIEDENEN ANSICHTEN (A-B) .....	16
ABBILDUNG 8: BIOGASVOLUMEN BEZOGEN AUF DIE EINGESETZTE MENGE AN OTS VON VERSUCH A .....	31
ABBILDUNG 9: METHANBILDUNGSRATE ÜBER DIE ZEIT VON VERSUCH A	32
ABBILDUNG 10: PH-MESSPUNKTE ÜBER DIE ZEIT GEMESSEN IN DEN FERMENTERN A1-A4.....	32
ABBILDUNG 11: FOS/TAC-MESSPUNKTE ÜBER DIE ZEIT IN DEN FERMENTERN A1-A4.....	33
ABBILDUNG 12: KONZENTRATIONEN DER ORGANISCHEN SÄUREN ZU VERSCHIEDENEN MESSZEITPUNKTEN VON VERSUCH A.....	34
ABBILDUNG 13: ESSIGSÄUREKONZENTRATION ZU VERSCHIEDENEN MESSZEITPUNKTEN VON VERSUCH A.....	35

ABBILDUNG 14: PROPIONSÄUREKONZENTRATIONEN ZU VERSCHIEDENEN MESSZEITPUNKTEN VON VERSUCH A.....	37
ABBILDUNG 15A-C: SPEZIFISCHER BIOGASERTRAG BEZOGEN AUF DIE EINGESETZTE MENGE AN OTS; A.) VERSUCH B; B.) VERSUCH C; C.) VERSUCH D .....	42
ABBILDUNG 16A-C: METHANBILDUNGSRATE ÜBER DIE ZEIT; A.) VERSUCH B; B.) VERSUCH C; C.) VERSUCH D.....	44
ABBILDUNG 17A-C: PH-MESSPUNKTE ÜBER DIE ZEIT; A.) VERSUCH B; B.) VERSUCH C; C.) VERSUCH D.....	46
ABBILDUNG 18A-C: FOS/TAC-MESSPUNKTE ÜBER DIE ZEIT; A.) VERSUCH B; B.) VERSUCH C; C.) VERSUCH D.....	48
ABBILDUNG 19: KONZENTRATIONEN DER ORGANISCHE SÄUREN ZU VERSCHIEDENEN MESSZEITPUNKTEN; A.) VERSUCH B; B.) VERSUCH C .....	50
ABBILDUNG 20: ESSIGSÄUREKONZENTRATION ZU VERSCHIEDENEN MESSZEITPUNKTEN; A.) VERSUCH B; B.) VERSUCH C .....	52
ABBILDUNG 21: PROPIONSÄUREKONZENTRATIONEN ZU VERSCHIEDENEN MESSZEITPUNKTEN; A.) VERSUCH B; B.) VERSUCH C .....	54
ABBILDUNG 22A-C: GEMESSENE AMMONIUMWERTE ÜBER DEN VERSUCHSZEITRAUM; A.) VERSUCH B; B.) VERSUCH C; C.) VERSUCH D.....	56
ABBILDUNG 23A-C: FREIES AMMONIAK BERECHNET NACH FORMEL (III) UND (IV) AUS DEN GEMESSENEN AMMONIUMWERTEN; A.) VERSUCH B; B.) VERSUCH C; C.) VERSUCH D .....	58
ABBILDUNG 24: GEHALT AN TROCKENSUBSTANZ [%] DER EINGESETZTEN SUBSTRATE IN DEN VERSUCHEN B-D .....	60
ABBILDUNG 25: ANTEIL AN ORGANISCHER TROCKENSUBSTANZ [% TS] DER EINGESETZTEN SUBSTRATE IN DEN VERSUCHEN B-D .....	61

ABBILDUNG 26: KOHLENSTOFFANTEIL [G KG <sup>-1</sup> TS] DER EINGESETZTEN SUBSTRATE IN DEN VERSUCHEN B-D .....	62
ABBILDUNG 27: STICKSTOFFGEHALT [G KG <sup>-1</sup> TS] DER EINGESETZTEN SUBSTRATE IN DEN VERSUCHEN B-D .....	62
ABBILDUNG 28: PHOSPHORGEHALT [G KG <sup>-1</sup> TS] DER EINGESETZTEN SUBSTRATE IN DEN VERSUCHEN B-D .....	63
ABBILDUNG 29: KALIUMGEHALT [G KG <sup>-1</sup> TS] DER EINGESETZTEN SUBSTRATE IN DEN VERSUCHEN B-D .....	63
ABBILDUNG 30: TS-, OTS-WERTE DES GÄRRESTS.....	65
ABBILDUNG 31: C-GEHALTE DES GÄRRESTES .....	66
ABBILDUNG 32: N-, P- UND K-GEHALTE DES GÄRRESTES .....	66
ABBILDUNG 33: PROZESSEFFEKTIVITÄT ANHAND DES SPEZIFISCHEN METHANERTRAGS UND DES OTS-ABBAUS IN BEZUG AUF DIE MENGE AN EINGESETZTER OTS [KG OTS M <sup>-3</sup> ].....	69
ABBILDUNG 34: DARSTELLUNG DES SPEZIFISCHEN METHANERTRAGS IN ABHÄNGIGKEIT ZUM C/N-VERHÄLTNIS ZU VERSUCHSBEGINN.....	69
ABBILDUNG 35: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER DURCHSCHNITTLICHEN AMMONIUMKONZENTRATION UND DEM SPEZIFISCHEN METHANERTRAG UND OTS-ABBAU FÜR DIE VERSUCHE B- .....	71
ABBILDUNG 36: BIOGASVOLUMEN BEZOGEN AUF DIE EINGESETZTE MENGE AN OTS VON VERSUCH E .....	72
ABBILDUNG 37: METHANBILDUNGSRATE ÜBER DIE ZEIT VON VERSUCH E .....	73
ABBILDUNG 38: PH-MESSPUNKTE ÜBER DIE ZEIT VON VERSUCH E .....	74
ABBILDUNG 39: ESSIGSÄUREKONZENTRATION ZU VERSCHIEDENEN MESSZEITPUNKTEN VON VERSUCH E .....	74

ABBILDUNG 40: VERLAUF DER CO <sub>2</sub> -WERTE ÜBER DEN FERMENTATIONSZEITRAUM VON FERMENTER A4 .....	76
ABBILDUNG 41: VERLAUF DER CO <sub>2</sub> -WERTE ÜBER DEN FERMENTATIONSZEITRAUM VON VERSUCH E1 - E6 .....	77
ABBILDUNG 42: LOG PCO <sub>2</sub> [HPA] SKALIERT IN BEZIEHUNG ZUM PH-WERT. DIE GESTRICHELTE LINIE ZEIGT DIE LOG/LOG-BEZIEHUNG ZWISCHEN HENDERSON-HASSELBALCH UND DEN GEMESSENEN WERTEN FERMENTER A4.....	78
ABBILDUNG 43: LOG PCO <sub>2</sub> [HPA] SKALIERT IN BEZIEHUNG ZUM PH-WERT. DIE GESTRICHELTE LINIE ZEIGT DIE LOG/LOG-BEZIEHUNG ZWISCHEN HENDERSON-HASSELBALCH UND DEN GEMESSENEN WERTEN FERMENTER E1 - E6. ....	79
ABBILDUNG 44: KORRELATION ZWISCHEN METHANBILDUNGSRATE UND PCO <sub>2</sub> IN LOGARITHMISCHER SKALIERUNG VON FERMENTER A4.....	79
ABBILDUNG 45: KORRELATION ZWISCHEN METHANBILDUNGSRATE UND PCO <sub>2</sub> IN LOGARITHMISCHER SKALIERUNG IN DEN FERMENTERN E1 - E6.....	80
ABBILDUNG 46: KORRELATION ZWISCHEN CO <sub>2</sub> -BILDUNGSRATE UND PCO <sub>2</sub> IN LOGARITHMISCHER SKALIERUNG VON FERMENTER A4.....	81
ABBILDUNG 47: KORRELATION ZWISCHEN CO <sub>2</sub> -BILDUNGSRATE UND PCO <sub>2</sub> IN LOGARITHMISCHER SKALIERUNG VON VERSUCH E1 - E6.....	81
ABBILDUNG 48: LÄNGE DER LAG-PHASE ANHAND DER METHANBILDUNGSRATE IN VERSUCH A .....	84
ABBILDUNG 49: FOS/TAC-WERTE VON VERSUCH A IN ABHÄNGIGKEIT VON DEN JEWEILIGEN PH-WERTEN.....	86
ABBILDUNG 50: STOFFKREISLAUF BEI VERWERTUNG ORGANISCHER RESTSTOFFE IN BIOGASANLAGEN .....	112

## 9. Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: PARAMETER DER EINGESETZTEN KOMPONENTEN IN EXPERIMENT A, PH-WERT; TROCKENSUBSTANZ (TS), ORGANISCHE TROCKENSUBSTANZ (OTS), KOHLENSTOFF (C), STICKSTOFF (N) JEWEILS IN % UND DAS C/N-VERHÄLTNIS .....	18
TABELLE 2: PARAMETER DER EINGESETZTEN KOMPONENTEN IN EXPERIMENT B, C UND D, TROCKENSUBSTANZ (TS), ORGANISCHE TROCKENSUBSTANZ (OTS), KOHLENSTOFF (C), STICKSTOFF (N) JEWEILS IN % .....	18
TABELLE 3: KENNZAHLEN DER GASCHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE	22
TABELLE 4: KENNZAHLEN DER GASCHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE	22
TABELLE 5: ZUSAMMENSETZUNG DES EXTERNEN STANDARDS.....	23
TABELLE 6: ANFANGSPARAMETER DES GÄRVERSUCHS A. FERMENTER VON VERSUCH A (A1-4), INPUTMENGEN, TROCKENSUBSTANZ (TS), INPUT AN OTS, PH UND DER VERSUCHSLAUFZEIT .....	26
TABELLE 7: ANFANGSPARAMETER DER GÄRVERSUCHE B, C UND D. FERMENTER VON VERSUCH B (B1-B3), VERSUCH C (C1-C4), VERSUCH D (D1-D4), INPUTMENGEN, TROCKENSUBSTANZ (TS), INPUT AN OTS, PH, KOHLENSTOFF/STICKSTOFF VERHÄLTNIS (C/N VERHÄLTNIS) UND VERSUCHSLAUFZEIT.....	28
TABELLE 8: ANFANGSPARAMETER DES GÄRVERSUCHS E. FERMENTER VON VERSUCH E (E1-6), INPUTMENGEN, TROCKENSUBSTANZ (TS), INPUT AN OTS, PH UND DER VERSUCHSLAUFZEIT .....	29
TABELLE 9: ÜBERSICHT VON VERSUCH A ÜBER DEN GESAMTINPUT, DEN SPEZIFISCHEN BIOGASERTRAG, DEN SPEZIFISCHEN METHANERTRAG, DIE DURCHSCHNITTLICHE METHANKONZENTRATION, OTS-ABBAU UND LAUFZEIT .....	30
TABELLE 10: PARAMETER DES GÄRRESTES IN VERSUCH A.....	38

TABELLE 11: BILANZIERUNG DES KOHLENSTOFFANTEILS VON VERSUCHSBEGINN UND VERSUCHSENDE .....	38
TABELLE 12: ÜBERSICHT VON VERSUCH B-D ÜBER DEN GESAMTINPUT, DEN SPEZIFISCHEN BIOGASERTRAG, DEN SPEZIFISCHEN METHANERTRAG, DIE DURCHSCHNITTLICHE METHANKONZENTRATION, OTS-ABBAU UND LAUFZEIT .....	40
TABELLE 13: MENGE AN MIT DEM BIOGAS ENTWICHENEM STICKSTOFF VON VERSUCH D, DIE ERMITTLUNG DER WERTE ERFOLGTE MITTELS TITRATIONSVERFAHREN .....	59
TABELLE 14: TS-, OTS-, C-, N-, P-, K-WERTE DER EINZELNEN SUBSTRATE AUS VERSUCH B .....	64
TABELLE 15: TS-, OTS-, C-, N-, P-, K-WERTE DER EINZELNEN SUBSTRATE AUS VERSUCH C .....	64
TABELLE 16: TS-, OTS-, C-, N-, P-, K-WERTE DER EINZELNEN SUBSTRATE AUS VERSUCH D .....	64
TABELLE 17: TS-, OTS-, C-, N-, P-, K-WERTE DES GÄRRESTES IN DEN VERSUCHEN B, C UND D .....	67
TABELLE 18: ÜBERSICHT DES SPEZIFISCHEN METHANERTRAGS, DES OTS- ABBAUS, DER LAUFZEIT UND DER DURCHSCHNITTLICHEN AMMONIUMKONZENTRATION DER VERSUCHE B-D AUFSTEIGEND NACH OTS-INPUT GEORDNET .....	68
TABELLE 19: ÜBERSICHT VON VERSUCH E MIT SPEISEABFÄLLEN ÜBER DEN GESAMTINPUT, SPEZIFISCHEM METHANERTRAG, DURCHSCHNITTLICHER METHANKONZENTRATION, PROZENTRUALEM OTS-ABBAU UND LAUFZEIT .....	72
TABELLE 20: GEMESSENER PH-BEREICH SOWIE MAXIMAL GEMESSENE FOS/TAC-WERTE, KONZENTRATION AN ORGANISCHEN SÄUREN UND PROPIONSÄURE UND DAS PROPION-/ESSIGSÄUREVERHÄLTNIS VON VERSUCH A .....	90

---

TABELLE 21: DURCHSCHNITTLICHE KONZENTRATION AN $\text{NH}_4^+$ UND $\text{NH}_3$ ÜBER DEN PROZESSVERLAUF UND DIE GRENZWERTE LT. LITERATUR VON VERSUCH B, C UND D .....	98
TABELLE 22: VERGLEICH ZWISCHEN GEMESSENEN NÄHRSTOFFGEHALTEN UND DEN LITERATURWERTEN FÜR BIOMÜLL (LORENZ ET AL., 2014) BEI EINEM TS VON 35,6 % .....	102

## 10. Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst habe und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ferner erkläre ich, dass ich weder an der Universität Ulm, noch anderweitig mit oder ohne Erfolg versucht habe eine Dissertation einzureichen bzw. mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

Ulm, 28.11.2016

Daniel Schropp

## 11. Danksagung

**Die Danksagung wurde aus  
Gründen des Datenschutzes entfernt**

**Die Danksagung wurde aus  
Gründen des Datenschutzes entfernt**

In den Wissenschaften ist viel Gewisses, sobald man sich von den Ausnahmen  
nicht irre machen lässt und die Probleme zu ehren weiß.

Johann Wolfgang von Goethe

## 12. Lebenslauf

**Der Lebenslauf wurde aus  
Gründen des Datenschutzes entfernt**