



Hochschule Neubrandenburg  
University of Applied Sciences

**Hochschule Neubrandenburg**  
**Fachbereich Agrarwirtschaft und Lebensmittelwissenschaften**  
Studiengang Bioprodukttechnologie

# **Methodenvergleich und -erweiterung zur Vorhersage der Biogasausbeute**

Bachelorarbeit

**Verfasser:** Ralf Reuters

**Betreuer:** Prof. Dr.- Ing. H. Schöne  
Dipl. Ing. A. Speetzen

urn:nbn:de:gbv:519-thesis-2011-0176-6

**Prillwitz, 09.02.2011**

**abstract:**

Running a biogas-plant is not only an ideological question but still an economical. Therefore it is of high interest to prognose the gas yield, achieved with the special substrate. This thesis compares three methods of prognosing: Baserga, Buswell and COD. The COD -method was enriched with the parameter TOC. In the end, the theoretical results were compared with the results achieved in practical test in the laboratory. As substrates glucose, glucose-actic acid-mixture and pig slurry were used. For this reason, the pig slurry was analyzed following the algorithm of the „Weender Futtermittelanalyse“, a procedure developed in 1860 in Weende.

## Inhaltsverzeichnis

.....	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	5
1.....	Einleitung.....	7
2.....	Stand der Wissenschaft und Technik.....	8
3.....	Methoden zur Bestimmung des Gasbildungspotentials.....	10
3.1.....	Baserga .....	10
3.2.....	Buswell.....	12
3.2.1.....	Buswell und Müller.....	12
3.2.2.....	Boyle.....	13
3.3.....	CSB und TOC.....	14
3.3.1.....	CSB .....	14
3.3.2.....	TOC.....	14
4.....	Material und Methoden.....	16
4.1.....	Projektübersicht.....	16
4.2.....	Versuchsplanung.....	16
4.3.....	Versuchsbeschreibung.....	17
5.....	Versuche.....	21
5.1.....	Berechnung der Einwaagen für die Gärversuche.....	21
5.2.....	Dichte und pH-Wert.....	22
5.3.....	Trockensubstanz TS.....	22
5.4.....	Rohasche / Asche.....	22
5.5.....	Organische Trockensubstanz oTS.....	23
5.6.....	Rohproteinbestimmung.....	23
5.7.....	Rohfettbestimmung.....	24
5.8.....	Rohfaserbestimmung.....	25
5.9.....	Berechnung der NfE .....	25
5.10.....	Batch-Versuche.....	26
5.10.1.....	Glucose.....	26
5.10.2.....	Glucose – Essigsäure – Gemisch.....	28
5.10.3.....	Schweinegülle.....	29
6.....	Berechnung der theoretischen Gasausbeute der Batchversuche.....	31
6.1.....	Baserga.....	31

6.1.1.....	Glucose.....	31
6.1.2.....	Glucose – Essigsäure – Gemisch.....	31
6.1.3.....	Schweinegülle.....	31
6.2.....	Buswell / Boyle.....	32
6.2.1.....	Glucose.....	32
6.2.2.....	Glucose – Essigsäure – Gemisch.....	33
6.2.3.....	Schweinegülle.....	33
6.3.....	CSB und TOC.....	34
6.3.1.....	Glucose.....	34
6.3.2.....	Glucose – Essigsäure – Gemisch.....	34
6.3.3.....	Schweinegülle.....	34
7.....	Zusammenfassung.....	36
8.....	Literaturverzeichnis.....	38
8.1.....	Bücher, Broschüren, Arbeiten.....	38
8.2.....	Internet.....	38
9.....	Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen.....	39
9.1.....	Abbildungen.....	39
9.2.....	Tabellen.....	40
.....	Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Arbeit.....	41

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

### Abkürzungen

°C	Grad Celsius
BSB <sub>5</sub>	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
CH <sub>3</sub> COOH	Essigsäure
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Propionsäure
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Buttersäure
CH <sub>4</sub>	(Bio-)Methan, „Erdgas“
CO <sub>2</sub>	Kohlen(stoff)dioxid
COD	Engl.: Chemical Oxygen Demand, CSB
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DIN	Deutsches Institut für Normung
FAT	Forschungsanstalt für Agrarwirtschaft und Landtechnik (CH)
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe
g	Gramm
h	Stunde
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff, Salzsäure
HCOOH	Ameisensäure
L	Liter
min	Minute
mL	Milliliter
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NfE	Stickstofffreie Extraktstoffe
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonium
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrit
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrat
OS	Organische Substanz
oTS	Organische Trockensubstanz

pH	Lat.: <i>pondus Hydrogenii</i> , Maß für die saure oder alkalische Reaktion einer wässrigen Lösung
RFa	Rohfaser
RFe	Rohfett
RP	Rohprotein
RX	Rohfaser
TC	Engl.: Total Carbon, Gesamter Kohlenstoff
TIC	Engl.: Total Organic Carbon, Gesamter Organischer Kohlenstoff
TOC	Engl.: Total Inorganic Carbon, Gesamter Anorganischer Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz
VDLUFA	Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

# 1 Einleitung

Bei der Planung von Biogasanlagen spielen nicht nur ideologische Gründe eine Rolle, sondern vor allem auch wirtschaftliche. Einerseits muss die gewonnene Energie, sowohl elektrischer Strom als auch Wärme, weitestgehend genutzt werden können, andererseits muss die Anlagengröße in Relation zur Menge des nutzbaren Substrates stehen. Die Energienutzung ist standortabhängig und nicht ohne großen Aufwand beeinflussbar. Die Anlagengröße kann in der Planung festgelegt werden und ist somit beeinflussbar.

Die Dimensionierung eines nachgeschalteten Blockheizkraftwerkes richtet sich nach der zu erwartenden Biogasausbeute. Je besser die Ausbeute abgeschätzt werden kann, desto genauer kann das Blockheizkraftwerk dimensioniert werden.

Diese Arbeit beschreibt im ersten Teil verschiedene Methoden zur Ermittlung des Gasbildungspotentials, und somit des Methananteils als wertgebende Komponente.

Im zweiten Teil wird Schweinegülle eines bestimmten Stalles analysiert und im Vergleich zu Modellsubstraten vergoren. Die Ausbeute wird mit den zuvor errechneten Werten verglichen.

## 2 Stand der Wissenschaft und Technik

Biogas ist ein Gasgemisch, welches hauptsächlich aus Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Kohlen(stoff)-dioxid ( $\text{CO}_2$ ) besteht. Als Verunreinigungen treten Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) auf. Ebenfalls kann Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) enthalten sein, welcher sich jedoch positiv auf die Energiebilanz auswirkt.

Biogas entsteht durch anaerobe Vergärung, welche als Rohstoffe grundsätzlich alle natürliche Biomasse oder auch organische Abfälle nutzt. Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße sind für die Vergärung besser geeignet als Cellulosen, Hemicellulosen oder Lignin.

Die Vergärung erfolgt nach Eder und Schulz (2007) in einem vierstufigen Prozess mit folgenden Schritten:

- Hydrolyse:  
Aufspaltung von Polymeren in Oligo-, Di- und Monomere unter der Einwirkung von Wasser durch die Exoenzyme (Cellulasen, Amylasen, Proteasen oder Lipasen) von aeroben Bakterien.
- Versäuerung oder Acidogenese  
Umbau in kurzkettige organische Säuren wie z.B. Propionsäure ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ )  
Buttersäure ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) und Alkohole.  
Hier bilden sich auch die Verunreinigungen.
- Essigsäurebildung oder Acetogenese  
Bildung von Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ) und Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ), wobei Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) entstehen können
- Methanbildung oder Methanogenese  
Bildung von Methan ( $\text{CH}_4$ ) und als Koppelprodukt Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ).

Der vierstufige Prozess der Biogasgewinnung wird durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) , wie in Abb. 1 gezeigt, auf ihrer Homepage dargestellt:



Abb. 1: Vierstufiger Biogasprozess

### 3 Methoden zur Bestimmung des Gasbildungspotentials

In der Literatur sind verschiedene Methoden zu finden, mit denen das Gasbildungspotential verschiedener Substrate prognostiziert werden kann. Die Methoden nach Baserga und Buswell sowie über CSB und TOC werden im Folgenden vorgestellt:

#### 3.1 Baserga

Urs Baserga hat aufgrund gesammelter Werte aus bestehenden Biogasanlagen Durchschnittswerte für den Biogasertrag der unterschiedlichen Stoffklassen, nämlich Kohlenhydrate, Eiweiße und Fette, errechnet. Diese sind u.a. in den FAT Berichten wie folgt veröffentlicht:

Stoffklasse	Gasausbeute l/kg OS	Methankonzentration
Kohlenhydrate	790	50%
Fette	1250	68%
Proteine	700	71%

Baserga verwendet hier die Abkürzung OS, was als Organische Trockensubstanz OS zu deuten ist.

Wenn man sich die Struktur der unterschiedlichen Stoffklassen anschaut, erkennt man auch, warum die Methankonzentration nach der Vergärung unterschiedlich hoch ist.

Kohlenhydrate mit der Summenformel  $C_6H_{12}O_6$  für Einfachzucker bzw.  $(C_6H_{10}O_5)_nH_2O$  für Zwei- und Mehrfachzucker enthalten viel Sauerstoff. Dieser bindet die Hälfte der Kohlenstoffatome. Es entsteht zwangsläufig Kohlendioxid mit einem Volumenanteil von 50%. Der fehlende Wasserstoff bzw. Sauerstoff wird bei der Hydrolyse der Polymere aus Wasser ergänzt.

Proteine enthalten Schwefel, welcher Wasserstoff bindet ( $H_2S$ ) und Stickstoff ( $NH_3$ ). Dadurch muss mehr Wasserstoff aus Wasser bereit gestellt werden. Der hierbei freiwerdende Sauerstoff bindet dann Kohlenstoff zu Kohlendioxid.

Fette, sprich Fettsäuren, haben ungefähr die Summenformel  $H(CH_2)_nCOOH$ . Sie enthalten zwar fast keinen Sauerstoff, es muss aber auch hier Wasserstoff aus Wasser bereitgestellt werden mit dem Nachteil, dass der freiwerdende Sauerstoff zu Kohlendioxid reagiert.

Genau diese Stoffklassen werden bei der Weender Futtermittelanalyse bestimmt. Somit ist es möglich, einen potentiellen Biogasertrag anhand der Ergebnisse eines relativ einfachen Analysenganges abzuschätzen.

Zur Bewertung von Futtermitteln in der Viehzucht wurde 1860 die Weende-Rohnährstoffanalyse im Göttinger Stadtteil Weende von W: Henneberg und F. Strohmann entwickelt. In einem einfachen Analysengang werden die jeweiligen Anteile der Rohnährstoffgruppen bestimmt. Dieser ist in der folgenden Abbildung 2 grafisch dargestellt. Jedoch wird der Anteil der organischen Substanz nicht, wie oft dargestellt, direkt gemessen, sondern berechnet.

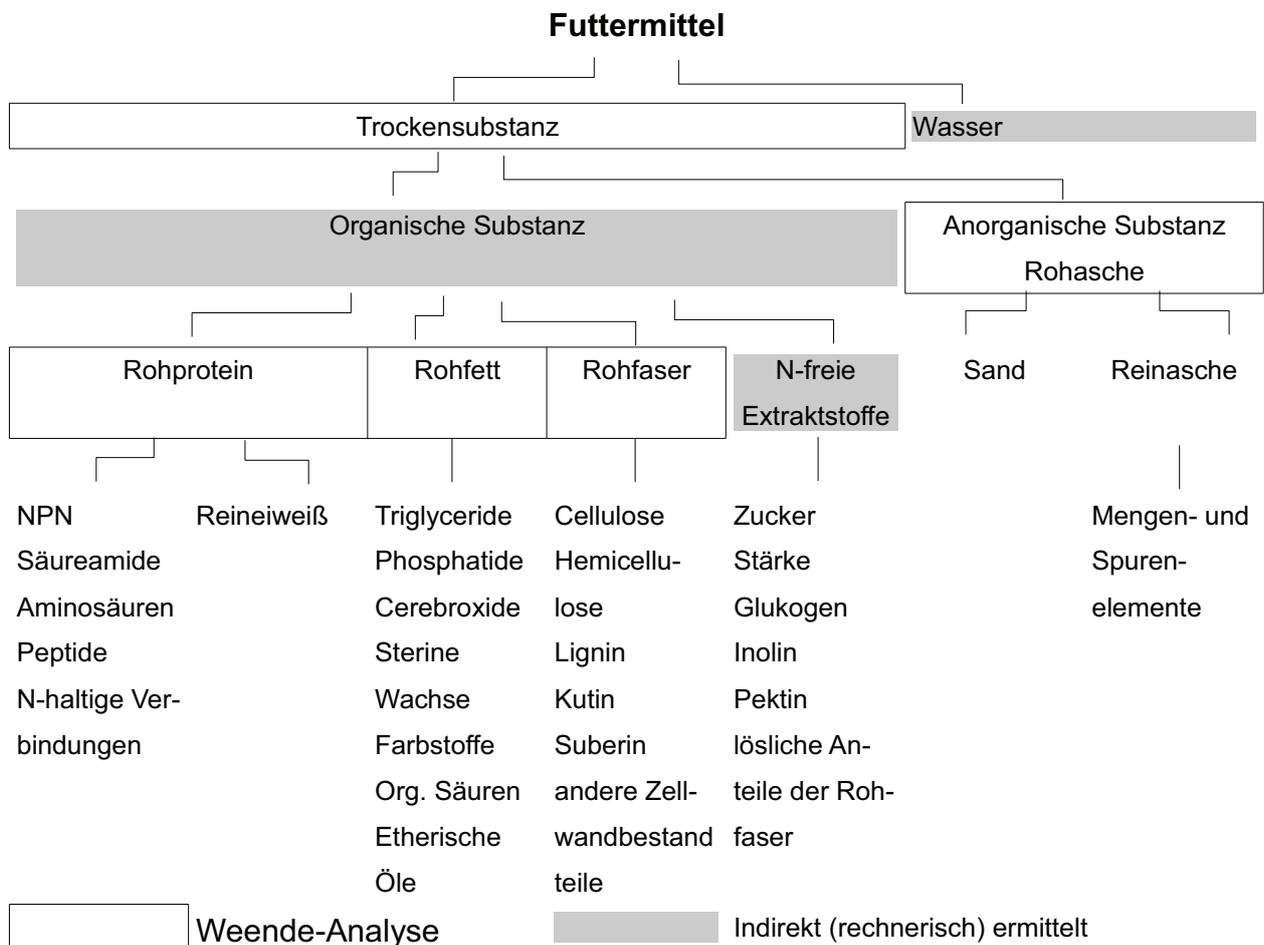


Abb. 2: Weende-Rohnährstoffanalyse nach: von Lengerken (2005) / Reuters (2010)

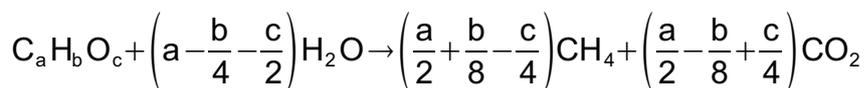
## 3.2 Buswell

### 3.2.1 Buswell und Müller

A.M. Buswell und H.F. Müller entwickelten 1952 eine auf der Stöchiometrie basierende Gleichung zur Bestimmung der theoretischen Gasausbeute. Die Gleichung setzt eine vollständige Stoffumwandlung voraus und liefert daher einen Maximalwert. Ebenfalls nicht berücksichtigt ist der Schwund aufgrund der Bildung von neuer Biomasse (Kultur). Die Verdaulichkeit der einzelnen Fraktionen wird nicht berücksichtigt.

Weiterhin muss die genaue chemische Zusammensetzung des Substrates, z.B. durch Elementaranalyse, bekannt sein.

Die Gleichung lautet:



Quelle: [www.schlattmann.de](http://www.schlattmann.de)

Diese Gleichung berücksichtigt nicht den Einfluss von Stickstoff und Schwefel auf den Prozess.

Am Beispiel von Glucose und Essigsäure, welche später eine Rolle spielen, wird die Berechnung der theoretischen Gasausbeute gezeigt:

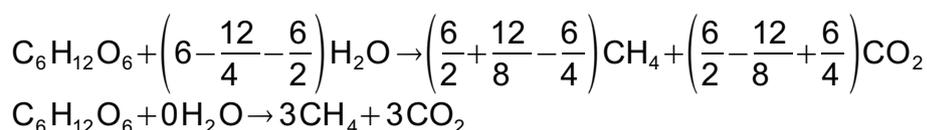
Glucose:  $C_6H_{12}O_6$

daraus folgt:  $a=6$

$b=12$

$c=6$

in die Gleichung eingesetzt:



Aus einem Mol Glucose, entsprechend 180 g, entstehen also 3 Mol Methan und 3 Mol Kohlendioxid. Dieses entspricht bei Normalbedingungen einem Volumen von  $2 * 3 * 22,4 \text{ L} = 2 * 67,2 \text{ L} = 134,4 \text{ L}$  Biogas oder  $747 \text{ L / kg oTS}$ .

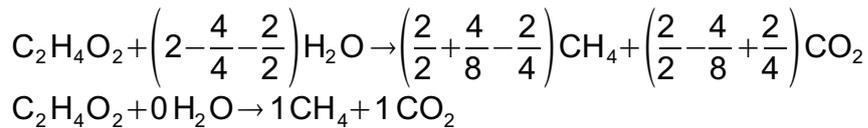
Essigsäure:  $\text{CH}_3\text{COOH}$

daraus folgt:  $a=2$

$b=4$

$c=2$

in die Gleichung eingesetzt:

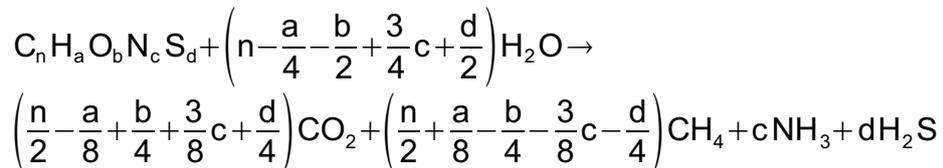


Aus einem Mol Essigsäure, entsprechend 60 g, entstehen also 1 Mol Methan und 1 Mol Kohlendioxid. Dieses entspricht bei Normalbedingungen einem Volumen von  $2 \cdot 1 \cdot 22,4 \text{ L} = 2 \cdot 22,4 \text{ L} = 44,8 \text{ L}$  Biogas oder  $747 \text{ L} / \text{kg oTS}$ .

### 3.2.2 Boyle

Diese Gleichung (3.2.1) wurde von W.C. Boyle weiterentwickelt, um auch die Anteile von Stickstoff und Schwefel an der Gasbildung zu berücksichtigen.

Sie lautet nach Langhans (ohne):



Bei Glucose und Essigsäure ergeben sich die gleichen Werte wie bei Buswell und Müller, da ja in beiden Stoffen weder Stickstoff noch Schwefel vorkommen.

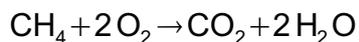
Ist also die chemische Zusammensetzung des Substrates bekannt, können sowohl die Biogasausbeute als auch die Störstoffanteile, zumindest theoretisch, berechnet werden. Es gilt jedoch ebenfalls, dass die Verdaulichkeit nicht berücksichtigt wird.

### 3.3 CSB und TOC

#### 3.3.1 CSB

Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) wird bei Wikipedia (2011) wie folgt definiert: „Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB, engl. chemical oxygen demand, COD) ist als Summenparameter ein Maß für die Summe aller im Wasser vorhandenen, unter bestimmten Bedingungen oxidierbaren Stoffe. Er gibt die Menge an Sauerstoff (in mg/l) an, die zu ihrer Oxidation benötigt würde, wenn Sauerstoff das Oxidationsmittel wäre. ... „

In einem geschlossenen, von elementarem Sauerstoff freien System kann die Menge an oxidierbaren Stoffen nicht abnehmen. Wenn also in einem Substrat durch die Vergärung der CSB abnimmt, muss sich im Gas der gleiche Betrag an CSB befinden. Legt man folgende stöchiometrische Gleichung zu Grunde, ergibt sich ein Sauerstoffbedarf von 2 Mol je Mol Methan.



Im Umkehrschluss bedeutet das, dass abgebaute 64g CSB einer Methanausbeute von 22,4 L entsprechen, bzw. 0,35 m<sup>3</sup> Methan je kg abgebautem CSB. (Langhans, ohne)

Weiterhin führt Langhans (ohne) aus, dass der Methananteil im gebildeten Gas aus Erfahrungswerten abgeschätzt werden muss.

Hier hilft ein neuer Parameter weiter.

#### 3.3.2 TOC

Der TOC (Total Organic Carbon = Gesamter Organischer Kohlenstoff) gibt an, wie viel organischer Kohlenstoff in einer Probe enthalten ist.

Ist dieser Wert zusätzlich zum CSB vor der Vergärung bekannt, kann daraus auf die Methankonzentration geschlossen werden. Dies soll am Beibeispiel von Glucose gezeigt werden.

Der CSB von Glucose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) errechnet sich stöchiometrisch wie folgt:



Da bereits 6 Sauerstoffatome in der Glucose enthalten sind, ergibt sich ein Bedarf von  $12 * 16\text{g} = 192\text{g}$  Sauerstoff je Mol Glucose (180g) oder 1,07 g Sauerstoff / g Glucose.

Der TOC von Glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) errechnet sich wie folgt:

$6 * 12\text{g} = 72\text{g}$  Kohlenstoff je Mol Glucose oder 0,4g Kohlenstoff / g Glucose.

Wie bereits gezeigt ergibt eine CSB-Reduktion um 64g eine Methanausbeute von 16g (1 Mol) oder 4 g CSB / 1 g Methan.

Bei einer theoretischen vollständigen Umsetzung der Glucose zu Biogas wird der CSB um 192g (im Substrat) reduziert. Dies entspricht dann den bereits bekannten 48g Methan (3 Mol). Der TOC von Methan errechnet sich zu 12g Kohlenstoff je 16 g Methan oder 0,75g Kohlenstoff / g Methan. Im gewonnenen Methan sind somit  $48\text{g Methan} * 0,75\text{g Kohlenstoff / g Methan} = 36\text{g Kohlenstoff gebunden}$ .

Der TOC muss bei vollständiger Umsetzung um 72g abgenommen haben. Es bleiben daher  $72\text{g} - 36\text{g} = 36\text{g}$ , welche anders gebunden sind. Da sowohl aus der Stöchiometrie als auch aus Erfahrung bekannt ist, dass Biogas im Wesentlichen aus Methan und Kohlendioxid zusammengesetzt ist, müssen diese 36g als Kohlendioxid im Biogas enthalten sein. Dies sind 3 Mol.

Somit entstehen auch bei dieser Überlegung aus einem Mol Glucose 3 Mol Methan und 3 Mol Kohlendioxid. Anders ausgedrückt: Die Methankonzentration beträgt 50 vol%.

Da der TOC schon als Küvettentest bestimmt werden kann, bietet sich so eine einfache Methode, nicht nur die Methanausbeute, sondern auch die gesamte Gasmenge zu bestimmen.

Mit je einem Küvettentest werden CSB und TOC bestimmt. Mit den Ergebnissen kann auf die Gasausbeute hochgerechnet werden. Allerdings handelt es sich auch hier um einen Maximalwert, da zum Einen keine Fermentation bis zur kompletten Umsetzung des Substrates gefahren wird; erst recht nicht im (quasi-) kontinuierlichen Betrieb, zum Anderen sind weder Anabolismus noch Metabolismus der Kultur berücksichtigt.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Projektübersicht

Die drei Vorhersagen der vorgestellten Methoden sollen mit den Ergebnissen von praktischen Gärversuchen verglichen werden. Als Substrate werden eingesetzt:

1. Glucose
2. Glucose - Essigsäure - Gemisch Massenverhältnis 1:1
3. Schweinegülle

Um gleiche Startbedingungen sicherzustellen, wird bei allen eine Kultur eingesetzt, welche nicht an eines der drei Substrate adaptiert ist.

Aus vorherigen Versuchen ist bekannt, dass Batchversuche am Besten anlaufen, wenn der CSB zwischen 5000 und 7000 mg je L liegt. Es soll daher versucht werden, diese Werte durch Verdünnen einzustellen.

Ebenso sind alle Testsubstrate auf einen pH-Wert von ca. 7 einzustellen.

### 4.2 Versuchsplanung

Für die Vorhersage nach dem Modell von Baserga muss die Zusammensetzung nach den Stoffgruppen Rohprotein, Rohfaser und Rohfett bekannt sein. Daher ist mit der Schweinegülle die eingangs angeführte Weender Futtermittelanalyse durchzuführen. Aufgrund gemachter Erfahrungen (Reuters, 2010) ist hier ein besonderes Augenmerk auf den Stickstoffgehalt zu legen.

Es werden bestimmt:

- Trockensubstanz TS
- Aschegehalt RX
- Rohprotein RP
- Rohfett RFe
- Rohfaser RFa

Hieraus werden dann Wasseranteil, organische Trockensubstanz oTS und stickstofffreie Extraktstoffe (NfE) errechnet. Die NfE entsprechen im Wesentlichen dem Kohlenhydratanteil.

„Im dritten Band des Methodenbuches des Verbandes deutscher landwirtschaftlicher

Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA) beschreibt Bassler (1976) die Durchführung der Analysen der Weender Futtermittelanalyse. Obwohl die in der Bücherei vorhandene Ausgabe von 1976 mit Ergänzungslieferung von 1993 ist, wurde nach Rücksprache mit Herrn Dipl. Ing. Speetzen nach ihr gearbeitet. Es gibt neuere Ausgaben, die nicht beschafft wurden, da nicht von gravierenden Änderungen in den chemischen Grundlagen auszugehen ist.“ (Reuters 2010)

Für die Vorhersage nach Buswell muss die Summenformel des Substrates bekannt sein. Weil noch keine finanziellen Mittel für die Elementaranalyse bereit gestellt werden können, wird hier mit der von Langhans (ohne) angegebenen Summenformel  $C_{10}H_{19}O_3N$  für Schweinegülle gearbeitet.

Für eine Vorhersage anhand CSB und TOC müssen diese Werte vor einem Gärversuch bestimmt werden. Um das gebildete Gasvolumen richtig bewerten zu können, sollten auch CSB und TOC nach dem Gärversuch bestimmt werden.

### 4.3 Versuchsbeschreibung

Im folgenden wird beschrieben, wie die einzelnen Bestimmungen durchgeführt werden. Bei Berechnungen wird die Gleichung angegeben.

- Trockensubstanz (TS)  
Die Probe wird eingewogen, im Trockenschrank bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach Abkühlen im Exsikkator rückgewogen.  
Man muss davon ausgehen, dass auch niedrigsiedende Komponenten, wie z.B. Alkohole oder ätherische Öle, beim Trocknen ebenfalls verdampfen und einen, wenn auch hier zu erwartend kleinen, Fehler verursachen.
- Wasseranteil  
Einwaage minus TS ergibt den Wasseranteil.
- Aschegehalt (RX)  
Der Inhalt von zwei Schalen aus der Trockensubstanzbestimmung wird vorsichtig mechanisch aus der Schale gelöst und in je einen Tiegel eingewogen. Danach werden sie im Muffelofen bei 550° C verascht und nach Abkühlen im Exsikkator rückgewogen.

- organische Trockensubstanz (oTS)

TS minus Asche ergibt die oTS

- Rohprotein (RP)

RP wird durch einen nasschemischen Aufschluss nach Kjeldahl bestimmt. Da diese Bestimmung nicht zwischen Proteinstickstoff und anderem Stickstoff unterscheiden kann, muss zuvor Nitrit  $\text{NO}_3^-$  und Nitrat  $\text{NO}_4^-$  mit einem Stäbchentest bestimmt werden. Der Ammoniumgehalt ( $\text{NH}_4^+$ ) sollte mit einem Küvettentest bestimmt werden. Da dieser aber schon bei einer anderen zeitgleichen Bachelorarbeit falsche Ergebnisse lieferte, wurde der Ammoniumgehalt nasschemisch-photometrisch nach DIN bestimmt.

Die mit Schwefelsäure aufgeschlossene Probe wird mit Natronlauge alkalisiert. Das freigesetzte Ammoniak wird nach VDLFUA (Bassler 1976) mit Wasserdampf in eine weitere Schwefelsäure von bekannter Menge überdestilliert. Der Überschuss an Schwefelsäure wird mit Natronlauge-maßlösung titrimetrisch bestimmt.

Im Labor des Fachbereichs wird die Kjeldahl-Analyse nach Matissek, Schnepel, Steiner (1992) durchgeführt. Das Destillat wird in Borsäure aufgefangen und mit Salzsäure-Maßlösung titriert. Hierbei fiel auf, dass in der angegebenen Berechnungsgleichung nicht der Wert in Prozent, sondern in Promille berechnet wird. Die Gleichung liefert also ein um den Faktor 10 zu hohes Ergebnis.

Als Geräte werden genutzt ein Aufschlussblock „Kjeldaltherm“ und eine Destillationsvorrichtung „Vapodest 30“, beides Fa. Gerhardt.

- Rohfett (RFe)

Das Rohfett, besser: die Lipide, werden durch iterative Extraktion (Soxhlet-Apparat) mit Petrolether aus einer eingewogenen Menge Substrat extrahiert. Das Lösungsmittel wird nach der Extraktion abdestilliert. Der Rückstand wird getrocknet und rückgewogen.

Als Extraktionsmittel wird im Labor des Fachbereiches Petrolbenzin, ebenfalls ein Leichtbenzin mit fünf bis sieben Kohlenstoffatomen, eingesetzt.

Als Gerät für die Durchführung der Extraktion wird ein Soxtherm 2000 automatic der Fa. Gebhardt genutzt.

- Rohfaser (RFa)

Bassler (1976) definiert Rohfaser als die säure- und alkaliunlöslichen fettfreien organischen Bestandteile eines Futtermittels.

Die Probe wird erst mit siedender Schwefelsäure behandelt. Nach einer Waschung mit siedendem Wasser wird sie mit siedender Kalilauge behandelt. Nach erneuter Waschung wird der Rückstand getrocknet und verascht. Die beim Veraschen verlorengene Masse ist der Anteil an Rohfaser.

- Stickstofffreie Extraktstoffe NfE

Der Anteil an NfE errechnet sich wie folgt:

$$\text{NfE} = \text{oTS} - \text{RFa} - \text{RFe} - \text{RP}$$

- Chemischer Sauerstoffbedarf CSB

Zur Bestimmung des CSB wird der Küvttentest LCK 514 der Firma Hach-Lange eingesetzt.

Es werden 2 mL der Probe zum aufgeschüttelten Inhalt der Küvette gegeben. Da es sich um eine stark exotherme Reaktion handelt, sind hierbei unbedingt Schutzbrille und Handschuhe zu tragen. Die Küvette wird erneut geschüttelt und für 120 min in einem Heizblock auf 148° C erwärmt. Nach dem Abkühlen erfolgt die photometrische Bestimmung des CSB automatisiert.

Falls der erwartete CSB höher ist als der Messbereich des Küvettentests, ist die Probe entsprechend mit dest. Wasser zu verdünnen.

- Total Organic Carbon TOC

Zur Bestimmung des TOC wird der Küvettentest LCK 380 der Firma Hach-Lange eingesetzt.

In die Reagenzküvette TC (Total Carbon) werden 140 mg von Reagenz A (Persulfat) gegeben. Nach Schütteln werden 2 mL der Probe zugesetzt. Dann wird die Küvette mit einem Zwischenring verschlossen und oben wird die Indikatorküvette aufgeschraubt.

Bei der Reagenzküvette TIC (Total Inorganic Carbon) wird bis auf die Zugabe der Reagenz A gleich vorgegangen.

Anschließend werden beide Teiltests für 120 min auf 100° C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden die Tests, erst TC, dann TIC, mit den Indikatorküvetten in das Photometer gesteckt und automatisch bestimmt. Die Anzeige liefert die Werte

TC, TIC und als Differenz hieraus TOC, jeweils in mg/L.

Falls die zu erwartenden Werte oberhalb des Messbereichs liegen, ist auch hier mit dest. Wasser zu verdünnen.

- Gärversuch in Batch-Behältern

In Glasflaschen mit 500 mL Fassungsvermögen werden ca. 40g Mikroorganismenkultur und 400 mL Substrat gemischt. Die Flaschen werden mit einem Infrarotmesskopf verschlossen, welcher den Methangehalt des hindurchströmenden Gases misst. Das Gas strömt dann durch die Milligascounter in einen Gasfangsack. Die Milligascounter bestimmen mittels einer von unten angeströmten Wippe die Gasmenge. Sowohl die Daten der Infrarotmessköpfe als auch der Milligascounter werden elektronisch aufgezeichnet.

- Analyse der Gaszusammensetzung

Das aufgefangene Gas soll am Ende der Versuche auf die enthaltene Konzentration von Methan, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak mit einem Gasspürgerät untersucht werden.

Grundsätzlich werden alle Versuche als Doppelversuch durchgeführt.

## 5 Versuche

### 5.1 Berechnung der Einwaagen für die Gärversuche

Für die Gärversuche soll, wie bereits oben erwähnt, der CSB etwa 6000 mg / L betragen. Wie gezeigt, hat Glucose einen CSB von 1,07 g / g. Um 1 L Substrat herzustellen müssen also  $6 \text{ g CSB} / (1,07 \text{ g CSB} / 1 \text{ g Glucose}) = 5,61 \text{ g Glucose}$  eingewogen und mit dest. Wasser auf 1 L aufgefüllt werden.

Bei dem Essigsäure – Glucose – Gemisch ist die Hälfte an Glucose einzuwiegen, nämlich 2,81 g. Die gleiche Masse an reiner Essigsäure ist hinzuzufügen. Dann wird auf ca. 0,9 L mit dest. Wasser aufgefüllt und nach dem Lösen mit Natronlauge auf pH 7 neutralisiert. Abschließend wird auf 1 L aufgefüllt.

Aus der Literatur (Langhans, ohne) lässt sich für Schweinegülle ein CSB von ca. 50 – 100 mg / g Gülle berechnen. Ausgehend von diesem Wert werden 10 g Gülle auf 1 L mit Wasser verdünnt. Der CSB dieser Verdünnung von theoretisch 500 – 1000 mg / L sollte im Messbereich der Küvettentests LCK 514 der Fa. Hach-Lange (100 – 2000 mg / L) liegen. Basierend auf diesen Voruntersuchungen ist dann die Verdünnung entsprechend so zu berechnen, dass im Substrat dann ein CSB von ca. 6000 mg / L vorhanden ist. Der gemessene CSB betrug 38000 mg / L, so dass sich die Einwaage zu

$$\frac{6000 \text{ mg}}{38000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} = 0,16 \text{ L}$$

$$\text{bzw. } 0,16 \text{ L} * 1,02 \frac{\text{kg}}{\text{L}} = 0,163 \text{ kg}$$

je Liter Substrat errechnete. Eingewogen wurden 159,8 g. Eine weitere Bestimmung lieferte im Substrat einen tatsächlichen CSB von 7500 mg / L, was noch hingenommen werden kann. Die Abweichung vom berechneten Wert kann die Ursache in der hohen Inhomogenität der Gülle und den damit verbundenen Entnahmeproblemen haben. Der TOC der Verdünnung betrug 1700 mg / L.

## 5.2 Dichte und pH-Wert

Ein auf 20°C temperierter 100 mL - Messkolben wurde bis zum Eichstrich mit ebenfalls temperierter Gülle gefüllt. Die Masse des Inhaltes betrug 101,975g. Somit berechnet sich die Dichte der Gülle wie folgt:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{101,975 \text{ g}}{100 \text{ ml}} = 1,02 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Der pH-Wert der Schweinegülle wurde mit einem Stäbchentest zwischen 8 und 9 ermittelt. Eine pH - Elektrode wurde nicht eingesetzt, um diese durch die in der Gülle enthaltenen Stoffe nicht zu verunreinigen.

## 5.3 Trockensubstanz TS

	Schale leer in g	Schale mit Einwaage in g	Nach Trocknung in g	Einwaage in g	Wasser in g	Trockensubstanz in g	Trockensubstanzanteil in %
Schale 1	122.633	250.764	127.797	128.131	122.967	5.164	4.0
Schale 2	108.428	275.43	115.814	167.004	159.618	7.386	4.4
Schale 3	130.395	265.890	137.254	135.495	128.636	6.859	5.1
Schale 4	108.158	266.802	118.559	158.644	148.243	10.401	6.6
Schale 5	136.634	269.814	142.468	133.180	127.346	5.83	4.4
Schale 6	136.118	284.338	142.802	148.220	141.536	6.684	4.5

Der gemittelte Anteil der Trockensubstanz dieser Probe beträgt 4,8%.

## 5.4 Rohasche / Asche

	Tiegel leer in g	Tiegel mit Einwaage in g	Nach Aschung in g	Einwaage in g	Asche in g	Asche in % von TS
Tiegel A	41.421	47.064	42.704	5.643	1.283	22.7
Tiegel B	42.013	47.022	43.222	5.009	1.209	24.1

Der gemittelte Aschegehalt dieser Probe beträgt 23,4% der Trockensubstanz bzw. 1,1% der Gülle.

## 5.5 Organische Trockensubstanz oTS

Die organische Trockensubstanz oTS errechnet sich aus Trockensubstanz minus Asche.

oTS = 100% - 23,4% = 76,6% der Trockensubstanz bzw. 3,7% der Gülle.

## 5.6 Rohproteinbestimmung

Nitrit  $\text{NO}_3^-$  : unterhalb der Nachweisgrenze des Tests  $\rightarrow 0 \text{ g / L}$

Nitrat  $\text{NO}_4^-$  : unterhalb der Nachweisgrenze des Tests  $\rightarrow 0 \text{ g / L}$

Ammonium  $\text{NH}_4^+$  :

Hauptverdünnung	Messverdünnung	Extinktion	$\text{NH}_4^+$ -N gemessen in mg / L	$\text{NH}_4^+$ -N unverdünnt in mg / L
1:10	1:32	2.651	2.861	915
1:10	1:64	2.960	3.218	2060
1:10	1:128	2.114	2.241	2869
1:100	1:32	0.925	0.869	2781
1:100	1:64	0.507	0.386	2470
1:100	1:128	0.288	0.133	1702

Die grau hinterlegten Extinktionen sind oberhalb des linearen Bereiches bzw. an der Untergrenze und werden daher nicht genutzt.

Es ergibt sich ein Mittelwert von 2626 mg / L oder umgerechnet mit der Dichte von 2,575 mg / g  $\text{NH}_4^+$ -N in der Schweinegülle

Nach Matissek, Schnepel, Steiner (1992) berechnet sich der prozentuale Proteingehalt P nach der Gleichung:

$$P = \frac{(a-b) * 1,4008 * F}{E} \quad \text{Achtung! Fehler in der Gleichung!}$$

wobei die Gleichung richtig lauten muss:

$$P = \frac{(a-b) * 1,4008 * F * 0,1}{E}$$

a = Verbrauch an Salzsäure-Maßlösung (0,1 M) im Hauptversuch in ml

b = Verbrauch an Salzsäure-Maßlösung (0,1 M) im Blindversuch in ml

F = Umrechnungsfaktor zur Errechnung des Proteingehaltes gem. Tabelle

E = Einwaage in g

1,4008: 1 ml HCl (0,1 M) entspricht 1,4008 mg Stickstoff

Da es sich laut Laborleiterin, Frau Dipl. Ing. Dörnbrack, um reinste Analysechemikalien handelt, brauchte kein Blindversuch durchgeführt werden. Somit ist  $b=0$ . (Reuters 2010)

Unter Einbeziehung des in 4.3 beschriebenen Fehlers berechnet sich der Stickstoffgehalt in mg / g wie folgt:

$$G = \frac{a * 1,4008 * 0,1}{E}$$

Nach Abzug des Ammonium-Stickstoff-Gehaltes erhält man den Protein-Stickstoff-Gehalt. Dieser Wert wird mit dem aus der Tabelle (Matissek, Schnepel, Steiner, 1992) zu entnehmenden Faktor F (hier gewählt 6,25) multipliziert und liefert so den Proteingehalt der Gülle.

	Einwaage in g	HCL, 0,1 M in ml Verbrauch	Stickstoffgehalt G in mg / g	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N-anteil in mg / g	Proteinstickstoff in mg / g	Protein in %	Protein in % von TS
Kolben 1	20.03	52.7	3.69	2.58	1.11	0.69	14.45
Kolben 2	20.02	59.4	4.16	2.58	1.58	0.99	20.57
Kolben 3	20.02	59.4	4.16	2.58	1.58	0.99	20.57

Der durchschnittliche Proteingehalt beträgt somit 0,86% in der Gülle bzw. 18,53% in der Trockensubstanz.

## 5.7 Rohfettbestimmung

	Einwaage TS in g	Glas in g	Rückwaage in g	Rückstand (Lipide) in g	Rückstand (Lipide) in % von TS
Probe 1	6.173	147.319	147.695	0.376	6.091
Probe 2	8.195	144.777	145.325	0.548	6.687

Der durchschnittliche Rohfettgehalt beträgt somit 0,31% in der Gülle bzw. 6,39% in der Trockensubstanz.

## 5.8 Rohfaserbestimmung

Die Apparatur „Fibertec System M“ der Firma Tecator befindet sich im Labor des Studienganges Agrarwirtschaft. Dort wird nach einer eigenen Anleitung vorgegangen, welche jedoch nicht wesentlich von den Analysevorschriften der VDLUFA abweicht. Diese Bestimmung wurde in Übereinstimmung mit VDLUFA mit Kalilauge durchgeführt. Ein Blindversuch wurde nicht durchgeführt.

Der Rohfaseranteil in Prozent wird wie folgt berechnet:

$$P = \frac{(b - c) * 100}{a}$$

Mit:

a = Einwaage in g

b = Massenverlust in g nach dem Veraschen beim Hauptversuch

c = Massenverlust in g nach dem Veraschen beim Blindversuch

Da kein Blindversuch durchgeführt wurde, ist c = 0 zu setzen.

Tabelle 7: Rohfaserbestimmung der Schweinegülle					
	Leermasse Tiegel in g	Tiegel mit Einwaage in g	Tiegel nach Trocknen in g	Tiegel nach Aschen in g	Rohfaser in % von TS
Fritte 830	29.858	30.701	29.960	29.818	16.8
Fritte 134	29.993	30.916	30.033	29.894	15.1
Fritte 683	29.749	30.764	29.818	29.652	16.4
Fritte 252	29.692	30.664	29.748	29.616	13.6
Fritte 898	30.470	31.539	30.541	30.411	12.2
Fritte 156	29.457	30.430	29.553	29.427	12.9

Der durchschnittliche Rohfasergehalt beträgt somit 14,5% in der Trockensubstanz bzw. 0,7% in der Gülle.

## 5.9 Berechnung der NfE

Nach der Gleichung  $NfE = oTS - RfA - RfE - RP$  berechnet sich der NfE-Gehalt in % von oTS folgendermaßen:

$NfE = 100\% - 14,5\% - 6,39\% - 18,53\% = 60,58\%$  von oTS oder 2,9% von Gülle.

## 5.10 Batch-Versuche

Die drei Substrate (5.1) werden in je 2 Glasflaschen mit der Kultur vermischt. Die Flaschen werden an das System angeschlossen und in einem Wasserbad bei der mesophilen Temperatur von ca. 35° C gelagert.

Aufgrund der von mir (Reuters, 2010) beschriebenen Probleme mit der Messaustattung konnten die Gärversuche nicht zeitgleich durchgeführt werden. Es ist bei jedem Versuch dann die Startzeit, wie aus der angehängten Originalaufzeichnung zu entnehmen, und der jeweilige Kanal zur Nachvollziehbarkeit angegeben.

### 5.10.1 Glucose

Startzeit:	0.00 h		
Versuch 1:	Kopf: 3	Counter: 2	
Versuch 2:	Kopf: 5	Counter: 3	
Endzeit:		142.23 h	
Versuch 1:	$c_{\max}(\text{CH}_4)$ :	17,47%	
	$V_{\text{sum}}$ :	702 mL	
Versuch 2:	$c_{\max}(\text{CH}_4)$ :	18,72%	
	$V_{\text{sum}}$ :	772 mL	

Der Durchschnitt beträgt 0.737 L und 18.1 vol%.

Es werden hier die höchsten Konzentrationen genommen, da im echten Betrieb genau dieser Zustand und nicht das Anfahrverhalten des Reaktors von Interesse ist.

Die Verläufe der Methankonzentration und des gebildeten Gasvolumens über der Zeit sind in den folgenden Abbildungen 3 und 4 dargestellt.

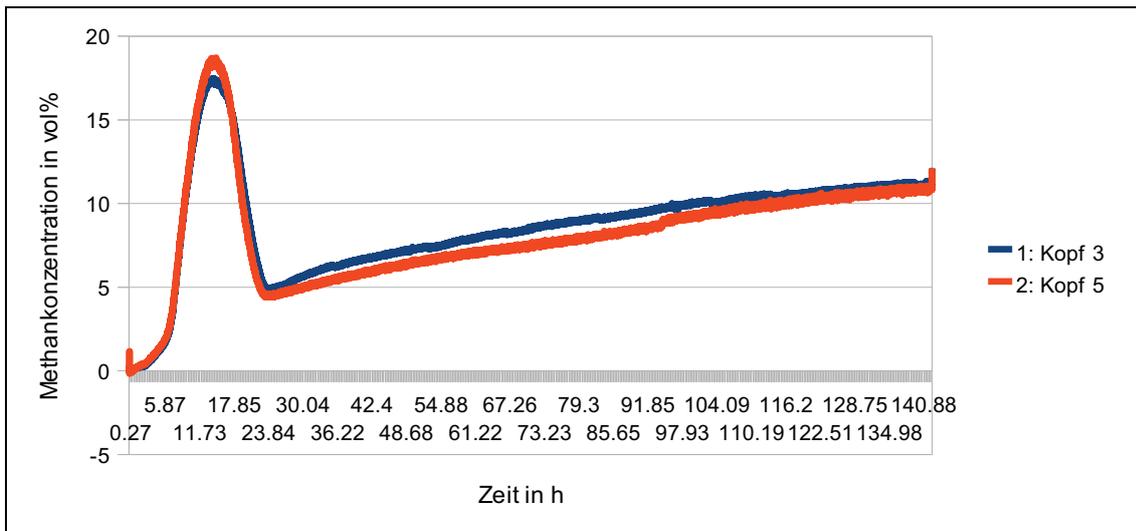


Abb. 3: Methankonzentration in vol% über der Zeit in h

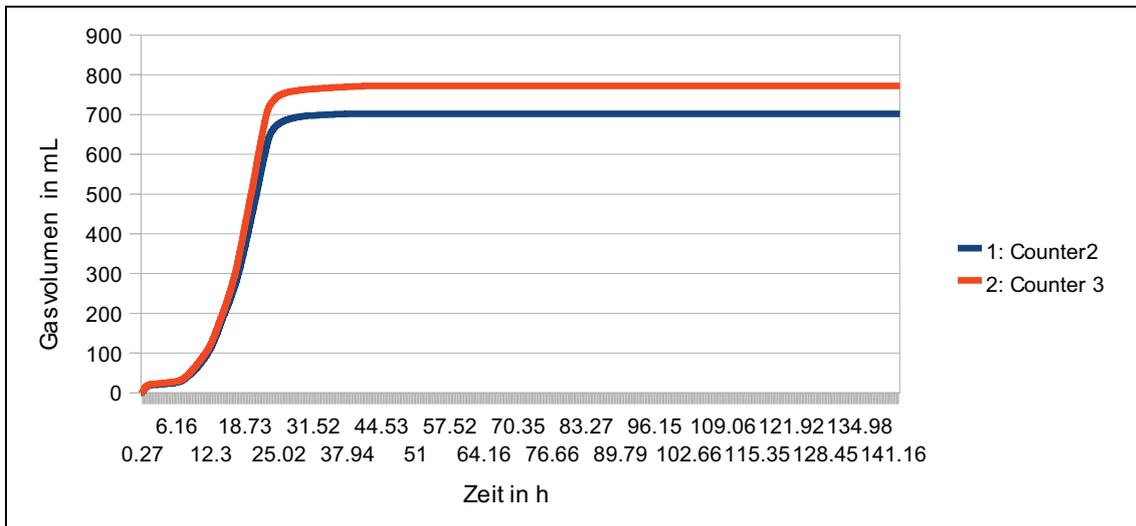


Abb. 4: Gasvolumen in mL über der Zeit in h

Das Überschwingen der Konzentration im Bereich 16 Stunden ist nicht erklärbar. Es kann unter Umständen daran liegen, dass die Kulturen nach der Lagerzeit erst Schnellverdaubares umsetzen, danach sich aber an das Substrat adaptieren müssen.

Eine Kontrolle des CSB ergab zu Beginn der Vergärung einen Wert von 6520 mg / L, bei Versuchsende nach ca. 6 Tagen von 2778 mg / L.

### 5.10.2 Glucose – Essigsäure – Gemisch

Startzeit: 0.00 h

Versuch 1: Kopf: 6 Counter: 6

Versuch 2: Kopf: 7 Counter: 7

Endzeit: 306.66 h

Versuch 1:  $c_{\max}(\text{CH}_4)$ : 84,58%

$V_{\text{sum}}$ : 1256 mL

Versuch 2:  $c_{\max}(\text{CH}_4)$ : 85,45%

$V_{\text{sum}}$ : 1407 mL

Der Durchschnitt beträgt 1.33 L und 85 vol%.

Die Verläufe der Methankonzentration und des gebildeten Gasvolumens über der Zeit sind in den folgenden Abbildungen 5 und 6 dargestellt.

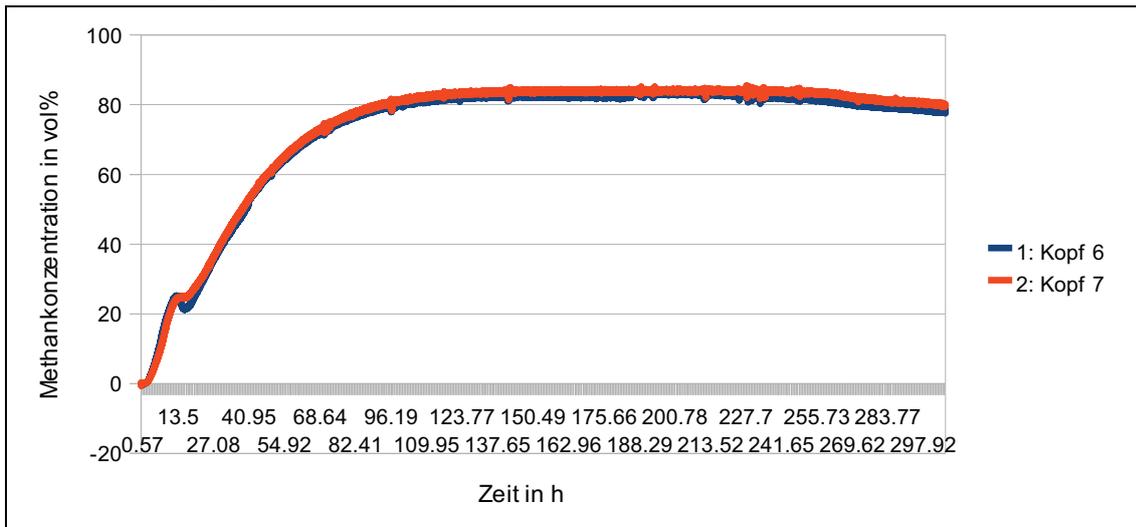


Abb. 5: Methankonzentration in % über der Zeit in h

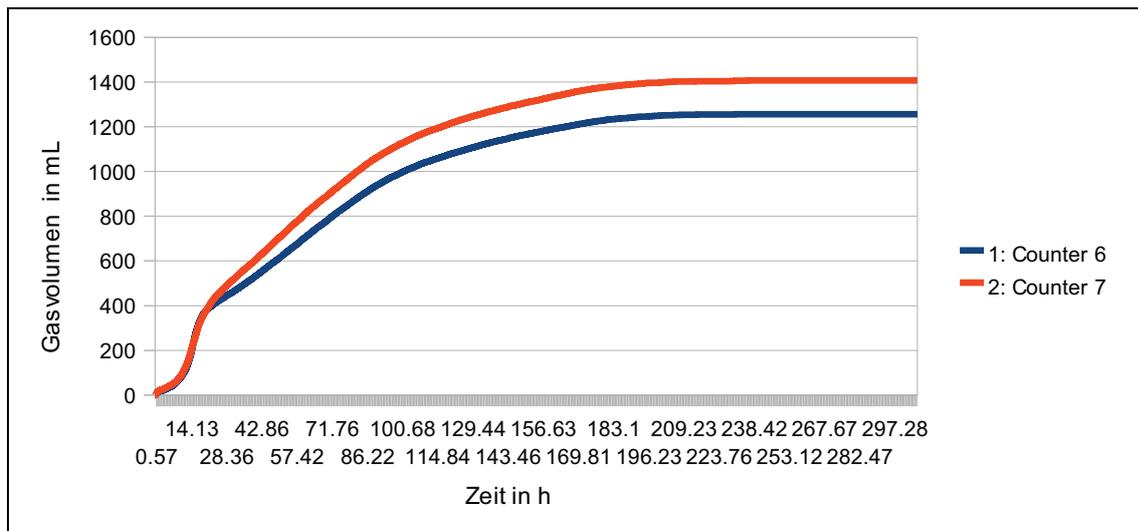


Abb. 6: Gasvolumen in mL über der Zeit in h

Auch hier ist das Überschwingen festzustellen, wenn auch bei weitem nicht so stark. Eine Kontrolle des CSB ergab zu Beginn der Vergärung einen Wert von 6520 mg / L, bei Versuchsende nach ca. 13 Tagen von 150 mg / L.

### 5.10.3 Schweinegülle

Startzeit: 142.47 h

Versuch 1: Kopf: 3 Counter: 2

Versuch 2: Kopf: 5 Counter: 3

Endzeit: 354.79 h

Versuch 1:  $c_{\max}(\text{CH}_4)$ : 65.9 vol%

$V_{\text{sum}}$ : 1000 mL – 707 mL = 293 mL

Versuch 2:  $c_{\max}(\text{CH}_4)$ : 60.7

$V_{\text{sum}}$ : 1040 mL – 776 mL = 264 mL

Der Durchschnitt beträgt 278.5 mL und 63.3 vol%.

Die Verläufe der Methankonzentration und des gebildeten Gasvolumens über der Zeit sind in den folgenden Abbildungen 7 und 8 dargestellt.

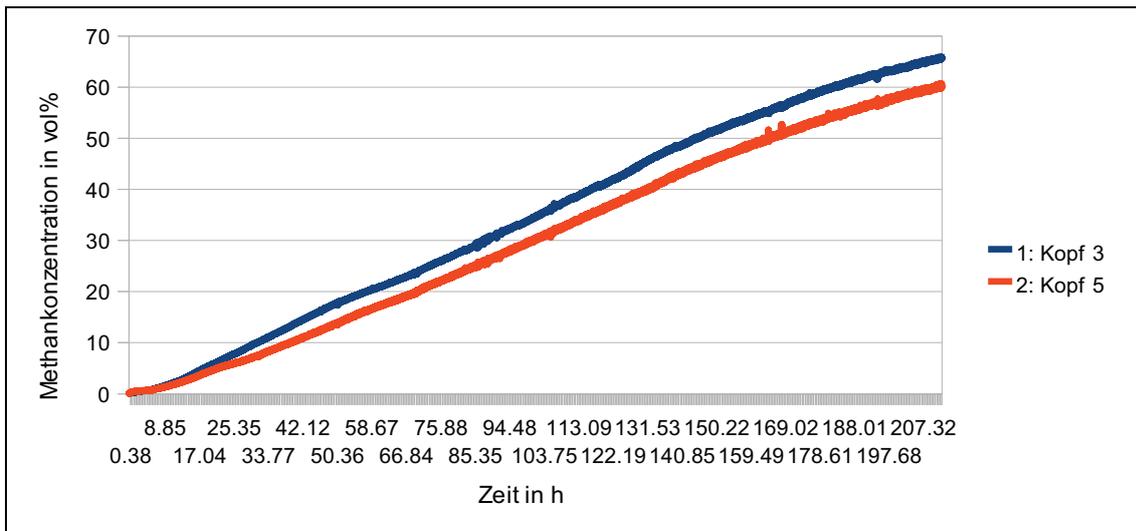


Abb. 7: Methankonzentration in vol% über der Zeit in h

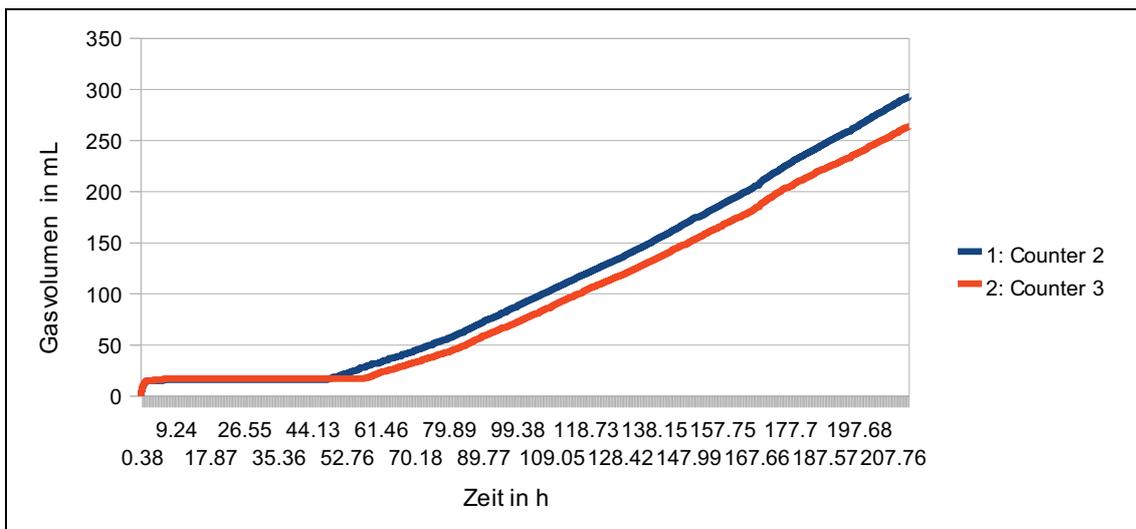


Abb. 8: Gasvolumen in mL über der Zeit in h

Das Überschwingen konnte hier nicht beobachtet werden.

Dieser Versuch musste aus zeitlichen Gründen vorzeitig beendet werden, da durch den krankheitsbedingten Ausfall eines Betreuers für ca. 1,5 Wochen keine Versuche durchgeführt werden konnten. Dies ist auch daran zu erkennen, dass in den fast neun Tagen, die der Versuch lief, die CSB der Probe von 7510 mg / L nur auf 4124 mg / L reduziert wurde.

## 6 Berechnung der theoretischen Gasausbeute der Batchversuche

### 6.1 Baserga

#### 6.1.1 Glucose

Da Baserga nur in Kohlehydrate, Fette und Eiweiße unterteilt, wird Glucose als reines Kohlenhydrat betrachtet.

Bei einer Einwaage von 5,61 g / L ergibt sich bei einer Substratmenge von 0,4 L ein Kohlenhydratgehalt von 2,24 g. Bei einer vorhergesagten Ausbeute von 790 L / kg oTS ist ein Gasvolumen von 1,77 L zu erwarten. Der Methangehalt liegt bei 50%.

#### 6.1.2 Glucose – Essigsäure – Gemisch

Wie bereits gezeigt kann man nach der Summenformel drei Mol Essigsäure mit einem Mol Glucose gleichsetzen. Da Baserga keinen Erwartungswert für Essigsäure nennt, wird dieser Ansatz für die weitere Berechnung gewählt.

Das Glucose – Essigsäure – Gemisch besteht aus gleichen Masseteilen der beiden Stoffe. Hieraus leitet sich ab, dass das gleiche Ergebnis wie bei 6.1.1 zu erwarten ist.

#### 6.1.3 Schweinegülle

Für die Schweinegülle ist folgende Zusammensetzung ermittelt worden:

	g / L Gülle g / kg Gülle	g / L verdünnt g / kg verdünnt	g / 400 mL Einwaage g / 400 g Einwaage
Proteine	8,8 8,6	1,4 1,37	0,56 0,55
Fette	3,2 3,1	0,5 0,49	0,2 0,2
Kohlenhydrate	29,6 29	4,7 4,61	1,88 1,84

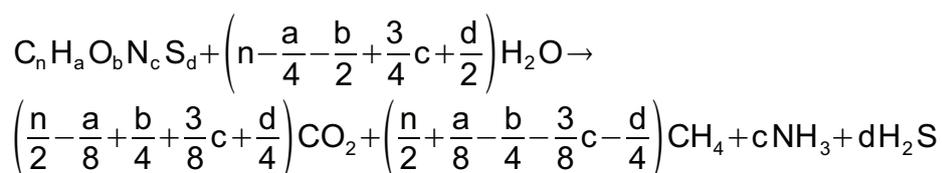
Mit den von Baserga ermittelten Vorhersagewerten ergibt sich folgende Berechnung:

	Einwaage in g	Vorhersage in L / kg oTS	Gasvolumen in L	Methan- konzentration in %	Methan- volumen in L
Proteine	0.56	700	0.39	71	0.28
Fette	0.2	1250	0.25	68	0.17
Kohlenhydrate	1.88	790	1.49	50	0.75
Summe	2.64	----	2.13	56	1.2

## 6.2 Buswell / Boyle

### 6.2.1 Glucose

Mit der in 3.2.2 beschriebenen Gleichung :



und der Summenformel  $C_6H_{12}O_6$  für Glucose ergibt sich folgende Berechnung:

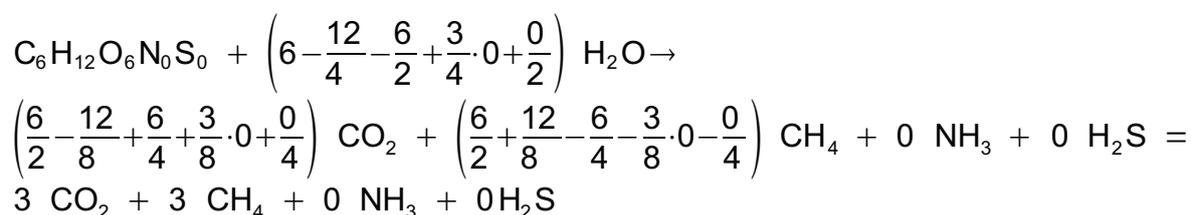
$$n = 6$$

$$a = 12$$

$$b = 6$$

$$c = 0$$

$$d = 0$$



Aus einem Mol Glucose entstehen also 3 Mol Kohlendioxid, 3 Mol Methan, kein Ammoniak und kein Schwefelwasserstoff. Bei einer Einwaage von 2,24 g = 0,0124 Mol ist mit  $6 * 0,0124 \text{ Mol} * 22,4 \text{ L / Mol} = 1,66 \text{ L Gas}$  mit einer Methankonzentration von 50 vol% zu rechnen.

## 6.2.2 Glucose – Essigsäure – Gemisch

Wie in 3.2.1 beschreiben ist hier das gleiche Ergebnis zu erwarten.

## 6.2.3 Schweinegülle

Für die Schweinegülle wird die Summenformel  $C_{10}H_{19}O_3N$  angenommen.

Somit berechnet sich die Gasausbeute wie folgt:

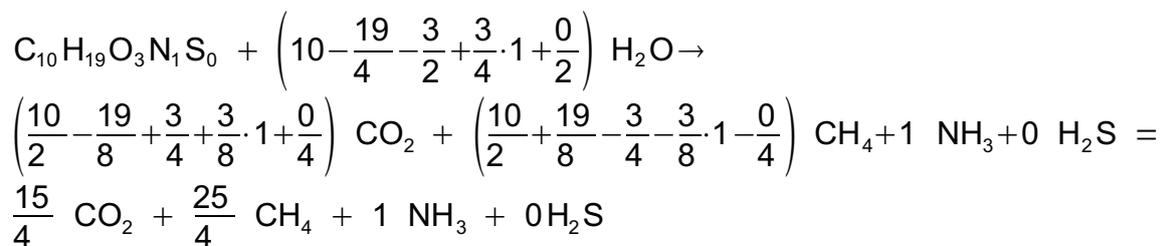
$$n = 10$$

$$a = 19$$

$$b = 3$$

$$c = 1$$

$$d = 0$$



Je Flasche wurden  $159,8 \text{ g/L} \cdot 0,4 \text{ L} = 63,9 \text{ g}$  Gülle verwendet. Da die Summenformel sich aber nur auf die oTS bezieht, ist hier noch mit dem oTS-Gehalt von 3,7% zu multiplizieren, also beträgt die Einwaage 2,36 g.

Das theoretische Molgewicht der Gülle beträgt:

$$10 \cdot 12 \text{ g} + 19 \cdot 1 \text{ g} + 3 \cdot 16 \text{ g} + 1 \cdot 14 \text{ g} = 201 \text{ g}$$

Somit entsprechen die 2,36 g genau 0,0117 Mol.

Als Ergebnis ist daher zu erwarten:

$$CO_2: 15/4 \cdot 0,0117 \text{ Mol} \cdot 22,4 \text{ L / Mol} = 0,98 \text{ L}$$

$$CH_4: 25/4 \cdot 0,0117 \text{ Mol} \cdot 22,4 \text{ L / Mol} = 1,63 \text{ L}$$

$$NH_3: 1 \cdot 0,0117 \text{ Mol} \cdot 22,4 \text{ L / Mol} = 0,26 \text{ L}$$

Es ist daher eine Gesamtgasmenge von 2,87 L mit einer Methankonzentration von 56,7 vol% zu erwarten.

## 6.3 CSB und TOC

### 6.3.1 Glucose

In 3.3.1 wurde bereits gezeigt, dass der Abbau von 64 g CSB einer Methanausbeute von 22,4 L entspricht. Wenn also 5,61 g Glucose in einen Liter eingewogen werden und hiervon je 0,4 Liter vergoren werden, so ist bei vollständigem Umsatz eine Methanausbeute von:

$$\frac{5,61 \text{ g Glucose}}{\text{L}} * \frac{1,07 \text{ g CSB}}{\text{g Glucose}} * 0,4 \text{ L} * \frac{22,4 \text{ L Methan}}{64 \text{ g CSB}} = 0,84 \text{ L Methan}$$

zu erwarten. Dies entspricht

$$\frac{0,84 \text{ L Methan}}{\frac{22,4 \text{ L}}{\text{Mol}}} * \frac{16 \text{ g Methan}}{\text{Mol}} = 0,6 \text{ g Methan}$$

In 3.3.2 wurde gezeigt, dass in 1 g Glucose 0,4g Kohlenstoff (TOC) und in 1 g Methan 0,75g Kohlenstoff (TOC) enthalten sind.

Bei vollständiger Umsetzung der Glucose bleibt für das Kohlendioxid ein TOC von:

$$\frac{5,61 \text{ g Glucose}}{1 \text{ L}} * 0,4 \text{ L} * \frac{0,4 \text{ g TOC}}{1 \text{ g Glucose}} - 0,6 \text{ g Methan} * \frac{0,75 \text{ g TOC}}{1 \text{ g Methan}} = 0,45 \text{ g TOC}$$

Mit 0,27 g TOC / g CO<sub>2</sub> ergeben sich 1,7 g CO<sub>2</sub> oder 0,87 L.

Wenn man die Differenz von 0,03 L als Rundungsfehler behandelt, so ergibt sich die bekannte Methankonzentration von 50 vol%.

### 6.3.2 Glucose – Essigsäure – Gemisch

Aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse ist hier ebenfalls das gleiche Ergebnis zu erwarten.

### 6.3.3 Schweinegülle

Der Gärversuch mit der Schweinegülle wurde mit einem CSB von 7510 mg / L bei einem Volumen von 0,4 L gestartet. Der Ausgangswert für den CSB beträgt daher 3 g. Wenn diese 3 g komplett umgesetzt werden, entstehen:

$$3 \text{ g CSB} * \frac{22,4 \text{ L CH}_4}{64 \text{ g CSB}} = 1,04 \text{ L CH}_4$$

oder

$$3 \text{ g CSB} * \frac{16 \text{ g CH}_4}{64 \text{ g CSB}} = 0,75 \text{ g CH}_4$$

Hieraus berechnet sich der im Methan gebundene Kohlenstoff zu

$$0,75 \text{ g CH}_4 * \frac{0,75 \text{ g TOC}}{1 \text{ g CH}_4} = 0,56 \text{ g TOC}$$

Der zugehörige TOC betrug 1700 mg / L bzw. 680 mg je Gärversuch. Somit bleiben für das Kohlendioxid  $0,68 \text{ g} - 0,56 \text{ g} = 0,12 \text{ g TOC}$ .

Mit  $0,27 \text{ g TOC} / \text{g CO}_2$  ergeben sich  $2,1 \text{ g CO}_2$  oder  $1,1 \text{ L CO}_2$ .

Die zu erwartende Gasmenge beträgt  $2,14 \text{ L}$  mit einer Methankonzentration von  $48,5 \text{ vol\%}$ .

## 7 Zusammenfassung

Zum Vergleich der Methoden werden die Daten der verschiedenen Methoden für je ein Substrat zusammengefasst. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle 10 dargestellt:

Tab. 10: Vergleich der Ergebnisse		
Methoden	Gasvolumen in L	Methankonzentration in vol%
Glucose		
Baserga	1.77	50
Buswell	1.66	50
CSB / TOC	1.71	50
Batch-Vers.	0.74	18.1
Glucose + Essigsäure		
Baserga	1.77	50
Buswell	1.66	50
CSB / TOC	1.71	50
Batch-Vers.	1.33	85
Schweinegülle		
Baserga	2.13	56
Buswell	2.58	56.7
CSB / TOC	2.14	48.5
Batch-Vers.	0.28	63.3

Die Gasausbeute bei der Glucose ist zu gering, ebenso die Methankonzentration. Das Diagramm mit der Gasbildungskurve zeigt jedoch, dass keine weiterer Gaszunahme zu erwarten ist. Auch betrug der CSB-Abbau nur ca. 43%. Es muss daher angenommen werden, dass reine Glucose nicht als Substrat für Biogasanlagen geeignet ist.

Bei dem Substratgemisch Glucose – Essigsäure liegt das gebildete Gasvolumen im Erwartungsbereich. Unklar ist dagegen, wie die hohe Methankonzentration im Gas von 85 vol% entstehen kann. Die bessere Eignung als Substrat kann auch daran liegen, dass Essigsäure ein Zwischenprodukt der Biogasbildung ist und von den methanogenen Bakterien direkt verwertet werden kann. Jedoch zeigt die Betrachtung des CSB-Abbaus von 6520 mg / L auf 150 mg / L, eine Abnahme von 98 %, dass nicht

nur die Essigsäure umgesetzt wurde, sondern auch Glucose.

Die Gärversuche mit der Schweinegülle konnten, wie schon beschrieben, nicht zu Ende geführt werden. Der bisherige Kurvenverlauf lässt aber noch eine weitere Zunahme des Gasvolumens erwarten. Die Methankonzentration im gebildeten Gas liegt schon über den berechneten Werten.

Es konnten keine auswertbaren Gasmengen aufgefangen werden. Die geplante Analyse des gebildeten Gases konnte daher auch nicht durchgeführt werden.

Alle theoretischen Berechnungen wurden ohne Berücksichtigung der Biomassenvermehrung durchgeführt, welche auch einen Teil der Inhaltsstoffe bindet. In verschiedener Literatur wird meist fünf Prozent angesetzt. Auch nicht berücksichtigt ist die Korrektur der Werte von Baserga, welche Keymer und Schilcher 2003 veröffentlichten. Diese Korrektur berücksichtigt, ebenso wie der von Weißbach eingeführte Parameter der fermentierbaren oTS (FoTS), die Verdaulichkeit der Substrateile. Diese Korrekturen wurden nicht berücksichtigt, da sie vorwiegend auf agrarische Anlagen und Substrate ausgelegt sind, diese Betrachtung jedoch auch industrielle Anlagen und Reststoffe als Substrat behandeln soll.

Über die Unzulänglichkeit der Messeinrichtung sind Herr Prof. Dr.-Ing. Schöne und Herr Dipl.-Ing. Speetzen informiert.

Das Berechnungsverfahren mit CSB und TOC lieferte vielversprechende Ansätze und sollte in weiteren Arbeiten überprüft und verifiziert werden. Es erfordert von den drei vorgestellten Methoden der Vorhersage einer Biogasausbeute den geringsten Vorbereitungsaufwand und liefert ein im Rahmen der anderen Methoden liegendes Vorhersageergebnis, vor allem auch unter dem Aspekt der Inhomogenität von nachwachsenden Rohstoffen oder Reststoffen.

## 8 Literaturverzeichnis

### 8.1 Bücher, Broschüren, Arbeiten

- Baserga, U.: Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen. FAT-Berichte Nr. 512 (1998). Tänikon [CH]:
- Bassler, R.: (Hrsg.): Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch) Dritter Band. 3. Ergänzung 1993. Darmstadt, VDLUFA-Verlag, 1976
- Bischofsberger et al.: Anaerobtechnik. 2. Auflage. Berlin: Springer, 2005
- Eder, B., Schulz, H.: Biogas-Praxis. 4. Auflage. Staufen: Ökobuch, 2007
- Langhans, G.: Wachsende Akzeptanz für Vergärungsanlagen. Dresden: Linde-KCA-Dresden, ohne Jahresangabe
- Matissek, R., Schnepel, F.-M., Steiner, G.: Lebensmittelanalytik. 2. Auflage. Berlin: Springer, 1992
- Reuters, R.: 2. Studienarbeit. Neubrandenburg: Hochschule 2010
- von Lengerken, J.: Qualität und Qualitätskontrolle bei Futtermitteln. Frankfurt a.M.: Deutscher Fachverlag, 2004
- Weißbach, F.: Gasbildungspotential nachwachsender Rohstoffe. BIOGAS Journal (2010), Nr. 4, S. 84 - 90

### 8.2 Internet

- FNR (Hrsg.): Bioenergie. <http://www.bioenergie.de/biogas/biogasgewinnung/gaerbiologie/>. 21.07.2010
- Gerber, M.: Ganzheitliche stoffliche und energetische Modellierung des Biogasbildungsprozesses (Dissertation), 24.08.2009. <http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/GerberMandy/diss.pdf> 09.02.2011
- [http://de.wikipedia.org/wiki/Chemischer\\_Sauerstoffbedarf](http://de.wikipedia.org/wiki/Chemischer_Sauerstoffbedarf) 04.01.2011
- <http://www.schlattmann.de/biogas/3-substrate/biogas3-buswell.php> 21.12.2010

## 9 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

### 9.1 Abbildungen

Abb.	Seite	Name	Quelle und Datum
1	9	Vierstufiger Biogasprozess	<a href="http://www.bio-energie.de/biogas/biogasgewinnung/gaerbiologie/">http://www.bio-energie.de/biogas/biogasgewinnung/gaerbiologie/</a> . 21.07.2010
2	11	Weende-Rohnährstoffanalyse	nach: von Lengerken (2005) / Reuters (2010)
3	27	Glucose: Methankonzentration über Zeit	Eigenes Diagramm
4	27	Glucose: Gasvolumen über Zeit	Eigenes Diagramm
5	28	Glucose + Essigsäure: Methankonzentration über Zeit	Eigenes Diagramm
6	29	Glucose + Essigsäure: Gasvolumen über Zeit	Eigenes Diagramm
7	30	Schweinegülle: Methankonzentration über Zeit	Eigenes Diagramm
8	30	Schweinegülle: Gasvolumen über Zeit	Eigenes Diagramm

## 9.2 Tabellen

Tab.	Seite	Name	Quelle und Datum
1	10	Gasausbeute nach Baserga	Baserga (1998)
2	22	Trockensubstanz der Schweinegülle	Eigene Tabelle
3	22	Aschebestimmung der Schweinegülle	Eigene Tabelle
4	23	Ammonium-Stickstoff-Gehalt des Schweinegülle	Eigene Tabelle
5	24	Rohproteinbestimmung der Schweinegülle	Eigene Tabelle
6	24	Rohfettbestimmung der Schweinegülle	Eigene Tabelle
7	25	Rohfaserbestimmung der Schweinegülle	Eigene Tabelle
8	31	Zusammensetzung der Schweinegülle anhand der Bestimmungen	Eigene Tabelle
9	32	Berechnung der Vorhersagewerte nach Baserga	Eigene Tabelle
10	36	Vergleich der Ergebnisse	Eigene Tabelle

## Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Arbeit

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Prillwitz, 09.02.2011

---