

Grundlagen der Biogasproduktion - vom Substrat zum Green-Gas



Bearbeitungsstand : Freitag, 12. November 2010 Datei: Grundlagen der Biogasproduktion

Sachbearbeiter, Autor (PRO-Entec east) Dr. Thomas Paust	Datum: 11.10.2010
Gepüft (PRO-Entec Umweltschutz) Alfred Albert	Datum: 12.11.2010
Informationsschrift	Datum: 12.11.2010

Inhaltsverzeichnis

1	Mikrobiologische Einflüsse auf die Gasproduktion.....	- 1 -
1.1	Einführung.....	- 1 -
1.2	Vom Substrat zum Methan – beteiligte Mikroorganismen	- 2 -
1.3	Abbau der hydrolysierten Substratmoleküle durch acidogene Mikroorganismen .-	4 -
1.3.1	Bedeutung des H ₂ – Partialdruckes in einem Fermenter	- 5 -
1.3.2	Essigsäure-/ Acetatbildung.....	- 7 -
1.4	Methanogenese.....	- 8 -
1.5	Konkurrenz zwischen Methanogenen und Desulfurikanten	- 11 -
1.6	Zusammensetzung des erzeugten Biogases.....	- 12 -
2	Spurenelemente in der Fermentertechnologie.....	- 15 -
2.1	Einführung.....	- 15 -
2.2	Mikronährstoffe.....	- 15 -
2.3	Mechanismen der enzymatischen Reaktion	- 17 -
2.4	Spurenelemente in der Praxis	- 18 -
2.5	Inaktivierung von Spurenelemente durch Konkurrenzreaktionen.....	- 19 -
3	Schlussfolgerungen	- 22 -

1 Mikrobiologische Einflüsse auf die Gasproduktion

1.1 Einführung

Der Fermenter einer Biogasanlage ist ein Behälter, in dem sich bis heute weitgehend Unbekanntes abspielt. Die vorgelagerten und nachgelagerten Schritte der Substratzuführung bzw. –abführung sind weitestgehend durch technisch-physikalisch-(chemische-) Schritte gekennzeichnet, die der Betreiber zu beherrschen lernt.

In dem Inneren eines Fermenter spielen sich derartig viele parallele und aufeinander folgende Prozesse ab, dass ein Eingriff in diese Abläufe kaum möglich erscheint. Die Abfolge wird sehr vereinfachend meist mit den Schritten

- Hydrolyse
- Acidogenese (Versäuerung)
- Acetogenese (Essigsäurebildung)
- Methanogenese

beschrieben. Jeder der oben aufgeführten Schritte wird durch zahlreiche Einzelreaktionen charakterisiert, die in den folgenden Kapiteln Gegenstand der tiefergehenden Beschreibung sein soll.

Aber nicht nur chemische und biochemische Reaktionen spielen eine Rolle, sondern auch der Stofftransport und Phasenübergänge in einem Fermenter. Schließlich beherbergt ein Fermenter eine feste, eine flüssige und ein gasförmige Phase in seinem Inneren. Dazu kommen noch die Zellmembranen und das Zellinnere der beteiligten Mikroorganismen. So müssen die Substrate und Edukte des Stoffwechsels zwischen den beteiligten Phasen im Reaktor ausgetauscht werden. Dazu spielt dann noch der pH-Wert, die Temperatur und der Druck (bzw. der Partialdruck) der beteiligten Reaktionspartner eine stark beeinflussende Rolle am Ergebnis der Biogasbildung.

Die Substrate sollten möglichst gut zerkleinert und mit einer hohen Oberfläche in den Fermenter gelangen. Hydrolytische Mikroorganismen zersetzen das Substrat so, dass sie in Lösung gehen (erster Phasenübertritt). Die gelösten Nährstoffe treten nun in die Schleimhäute der Flocken ein ❷ (Abbildung 1) und werden durch die Zellmembran in das Innere der Mikroorganismen aufgenommen. Bei dem weiteren Abbau der Nährstoffe entstehen niedermolekulare Stoffwechselprodukte bzw. Gase, die das Zellinnere wiederum durch eine Membran zunächst in die Schleimhaut und dann in die wässrige Umgebung verlassen müssen ❸ (Abbildung 1).

Besonders die Gase wie z.B. Wasserstoff und Methan werden aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in dem Schlamm/ Wassergemisch an die Oberfläche befördert und verlassen das wässrige System ❶ (Abbildung 1). Andere Gase wie Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak haben eine höhere Löslichkeit in Wasser und stehen daher mit der wässrigen Phase in einem permanenten Gleichgewicht, dass durch den Druck, der Temperatur und dem pH-Wert beeinflusst wird.

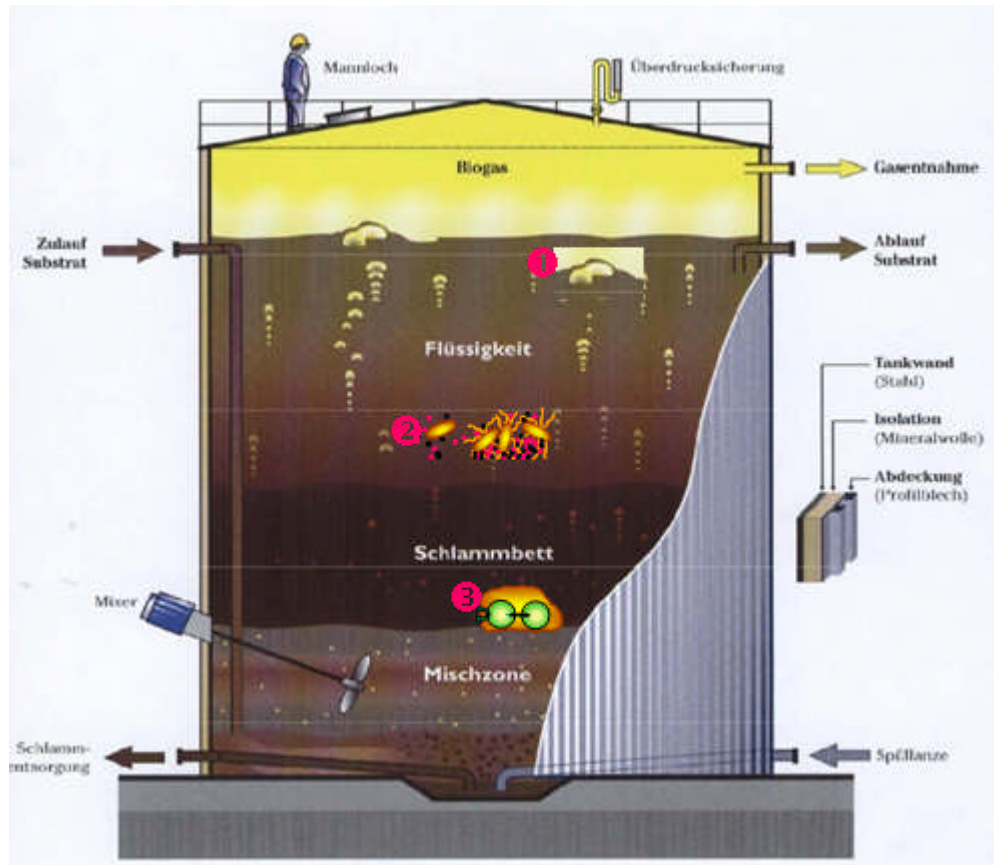


Abbildung 1: In einem Fermenter müssen Nährstoffe und Stoffwechselprodukte Phasenübergänge bewältigen¹

Die Beschreibung dieser komplexen Vorgänge zeigt schon, dass es für Betreiber einer Biogasanlage sehr schwierig ist, das Optimum aus seiner Anlage herauszuholen. Ziel des optimalen Gärprozesses muss es sein, möglichst hohe Gasausbeuten (sprich o-TS – Umsätze) zu erzielen und die Bildung hoher Prozentzahlen an Methan zu erreichen.

1.2 Vom Substrat zum Methan – beteiligte Mikroorganismen

Das Substrat einer Biogasanlage besteht aus drei wesentlichen, hochmolekularen Substanzklassen

- Kohlenhydrate
- Fette
- Eiweiße

Im ersten Schritt werden diese Nährstoffe in kleinere Bruchstücke wie Oligomere, Monomere, Zucker, Aminosäuren und kürzere Fettsäuren zerlegt. An der Spaltung der hochmolekularen Verbindungen sind zahlreiche und unterschiedliche Mikroorganismen beteiligt. Allerdings reicht die reine Anwesenheit der Mikroorganismen nicht aus, sondern die Exoenzyme, Co-Enzyme bzw. Enzyme stellen mit ihrer katalytischen Wirkung die treibende Kraft des Abbaus da.

¹ www.foesta.de/upload/Biogasanlagen%20deutsch1%20A%20.pdf - Schulungsmaterial Modifizierte Abbildung

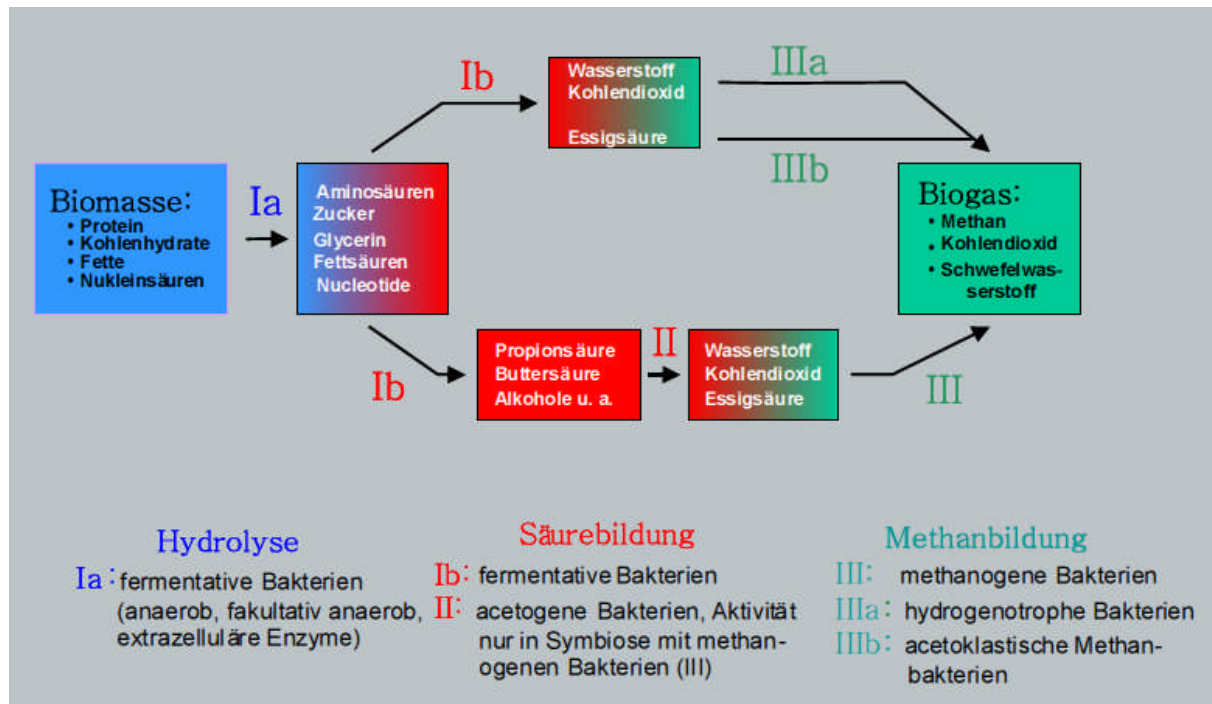


Abbildung 2: Übersicht der beteiligten Mikroorganismen an der Biogasbildung²

Für den Stärkeabbau sind folgende Mikroorganismen zuständig - *Clostridium, Bacillus, Pseudomonas, Micrococcus*

Für den Eiweißabbau - *Peptococcus, Bifidobacterium, Staphylococcus, Bacillus, Clostridium*

Für den Fettabbau - *Bacillus, Alcaligenes, Pseudomonas*³

Welche der oben aufgeführten Mikroorganismen sich durchsetzen und optimal vermehren, hängt in der Regel von der Substratzusammensetzung und den physikalischen Rahmenbedingungen ab (Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential usw.).

² H. Zellmann, H. Friedmann – Optimierung des Fermentationsprozesses bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe www.agraferm.de bzw. www.hansfriedmann.de (Folienvortrag)

³ R. Braun – Biogas-Methangärung organischer Abfallstoffe Springer Verlag, Wien 1982

Beispiele für den Abbau komplexer Verbindungen:

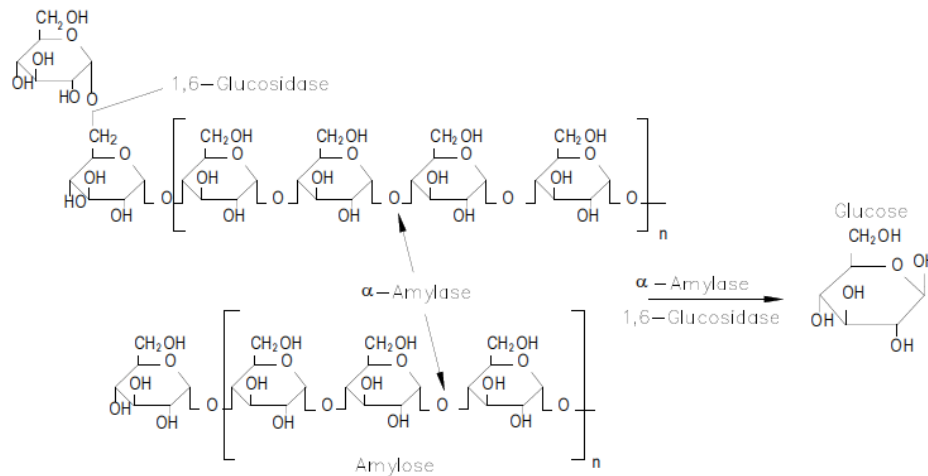


Abbildung 3: Hydrolytische Spaltung von Stärke (Amylose, Kohlenhydrat) zu einem monomeren Zucker (Glucose)

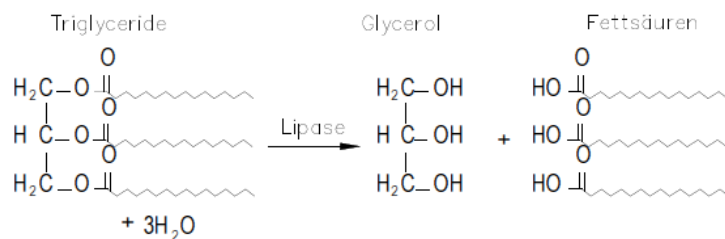


Abbildung 4: Zerlegung von Triglyceriden (Fett) zu Alkohol und Fettsäuren⁴

Da der Abbau in einem Fermenter anaerob verläuft, entstehen sehr energiereiche und somit "nahrhafte" kleinere Bruchstücke, die in weiteren Schritten mikrobiell abgebaut werden.

1.3 Abbau der hydrolysierten Substratmoleküle durch acidogene Mikroorganismen

Die im ersten Schritt erzeugten niedermolekularen Verbindungen aus den verschiedenen Substratklassen werden nun in einem weiteren Schritt weiter abgebaut. Eine strikte Trennung von der Hydrolyse ist meist nicht zu erkennen, die Reaktionen verlaufen in einer Art Kaskade zu den jeweiligen Endprodukten ab.

⁴ C. Bauer, M. Lebuhn, A. Gronauer - Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), 1. Auflage IX 2009

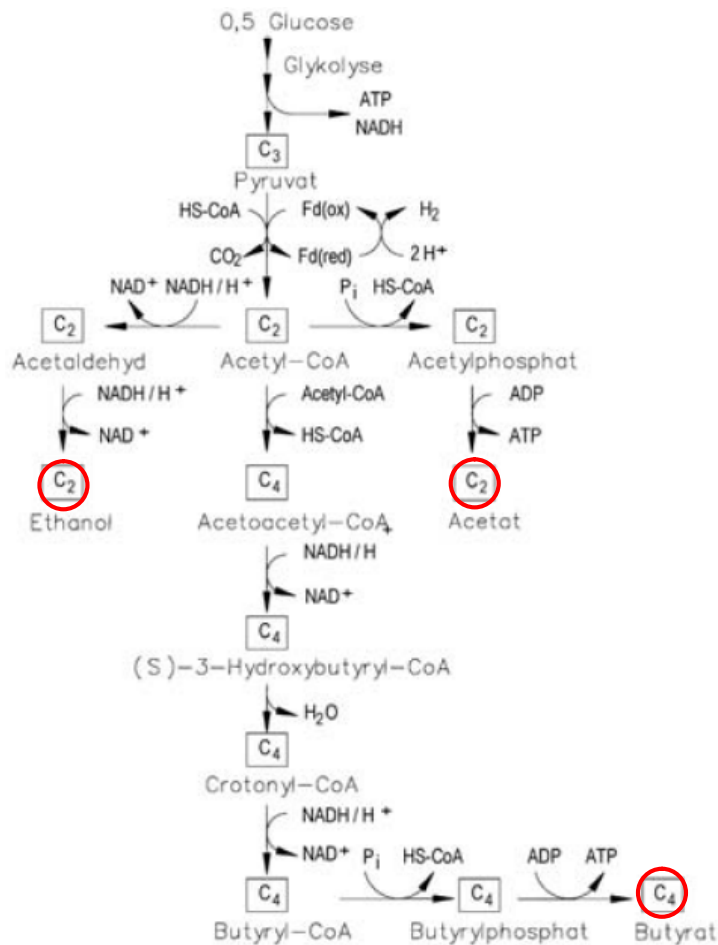


Abbildung 5: Abbau von Glucose zu u.a. Ethanol und Acetat (nach Schlegel 2007)

Neben den Bakterien sind manche *Archaeen* wie etwa *Crenarchaeota* oder der Gram – positiven *Firmicutes* beteiligt. Besonders in Nawaro - Anlagen findet man verstärkt *Clostriden* und *Bacillen* (Krause et. al., 2008) Weiterhin scheinen noch die Vertreter der *Bacteroidetes* und *Actinobacteria* eine wichtige Rolle zu spielen.

In manchen neueren Biogasanlagen trennt man an dieser Stelle die anaerobe Vergärung und führt die anschließende Acetogenese (Essigsäurebildung) und die Methanogenese in einer zweiten Stufe durch. Das Hauptargument für diese Verfahrensweise besteht darin, dass man optimale Reaktionsbedingungen für beide Prozesse schaffen kann und dadurch die Gasausbeute steigert.

1.3.1 Bedeutung des H₂ – Partialdruckes in einem Fermenter

Der herrschende Wasserstoffpartialdruck in einem Fermenter beeinflusst maßgeblich die Bildung der flüchtigen organischen Säuren. Bei niederem Partialdrücken bilden sich überwiegend Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid. Steigt der Partialdruck jedoch, so bilden sich die längererkettigen Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure usw.

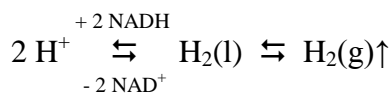
Der Wasserstoff kommt im Fermenter in seiner protonierten Form in der Hauptsache aus den Gleichgewichtsreaktionen des Wassers und der sich bei dem Abbau bildenden organischen Säuren, ebenso wie als Abspaltung von Enzymreaktionen als Produkt und bestimmt damit den pH-Wert.

Neben der direkten Synthese des H₂ – Moleküls aus diversen anaeroben Abbauschritten, spielt auch der Wasserstofftransporter NADH eine Rolle (NADH = Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid). In einer Redoxreaktion wird H⁺ in H₂ umgewandelt:



Kurioserweise hängt diese Reaktion von dem Wasserstoffpartialdruck im Fermenter ab. Ist der Partialdruck hoch, wird die H₂ – Bildung aus dieser Reaktion unterdrückt, ist er jedoch niedrig, läuft die Reaktion in Richtung H₂ – Bildung ab⁵.

Mit Hilfe dieser Formel ergibt sich folgende Gesamtgleichung für die beteiligten Wasserstoffspezies:



Den Engpass stellt hier das gelöste Wasserstoffgas dar. Die Löslichkeit bei 37°C beträgt etwa 1,5 mg/l. Wird der Wasserstoff nicht sofort für weitere Reaktionen von Mikroorganismen verbraucht, geht er in die Gasphase über und ist dann nur noch über die Rücklösung verfügbar. Diese hängt natürlich von dem Wasserstoffpartialdruck ab, der ein Teil des Gesamtdruckes des Systems ist.

$$p_{\text{ges}} = p_{\text{CH}_4} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{S}} + p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2} \text{ (Daltonsche Gleichung)}$$

Der Volumenanteil des Wasserstoffgases in Biogasanlagen macht dabei maximal 1 – 2 % aus. Dabei ist die Rolle der beiden Gase CO₂, NH₃ und H₂S insofern als problematisch zu betrachten, da sie eine nicht zu unterschätzende Löslichkeit in Wasser haben und daher nicht die Anforderungen an ein ideales Gas erfüllen (Voraussetzung für obige Gleichung).

Ob eine chemische Reaktion abläuft oder nicht, hängt u.a. von deren freien Energie ΔG⁶ ab. Ist deren Betrag negativ, kann die Reaktion stattfinden (exogen); bei positiven Werten läuft sie nicht ab (endogen). Bei der Reaktion von z. B. organischen Säuren wie Buttersäure oder Propionsäure zum Endprodukt Methan ist das thermodynamische Fenster, in denen für beide Partner die freie Energie ΔG' negativ ist, sehr eng gefasst. Der Wasserstoffpartialdruck spielt dabei eine entscheidende Rolle. Stimmt das im Biogas enthaltene Wasserstoffvolumen nicht, können organische Säuren nicht abgebaut werden.

⁵ Hrsg.: B. Böhnke, W. Bischofsberger, C.F. Seyfried "Anaerobtechnik – Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm" (1993), 38 - 39, Springer Verlag

⁶ ΔG' unterscheidet sich von ΔG° insofern, dass die freie Energie noch auf pH 7 normiert ist

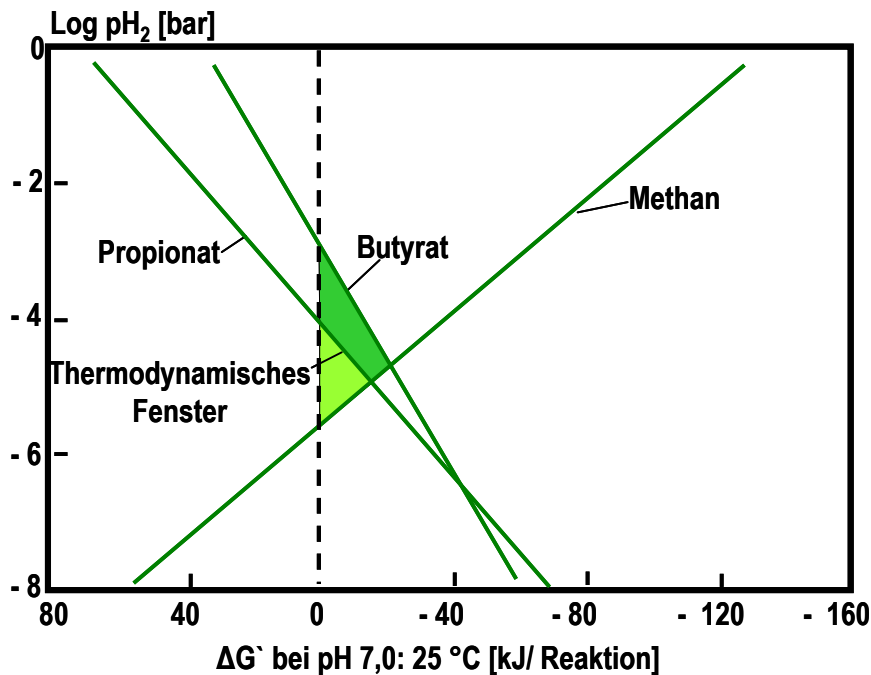
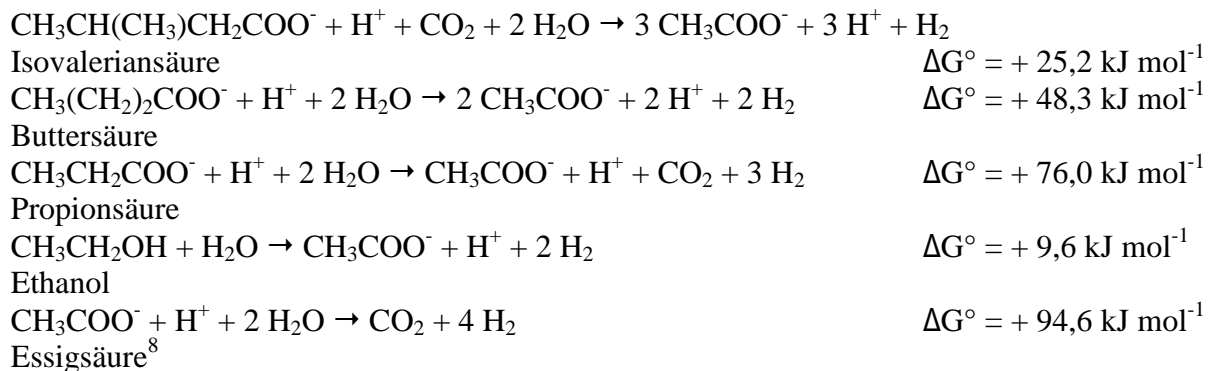


Abbildung 6: Einfluss des H₂-Partialdrucks (pH₂) auf die freie Energie ΔG°¹⁷

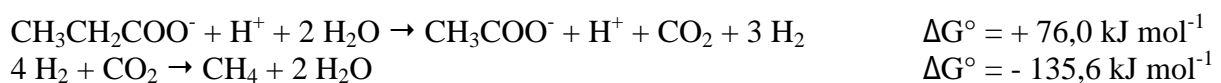
1.3.2 Essigsäure-/ Acetatbildung

Der letzte Schritt der Acetogenese ist die Spaltung höhere Fettsäuren oder Ethanol in Acetat, CO₂ und H₂.



Die Acetatbildung (bzw. Essigsäure) ist für alle oben aufgeführten Reaktionen unter Standardbedingungen Energie verbrauchend, d.h. die beteiligten acetogenen Keime können keine Energie gewinnen, die Reaktion läuft also nicht ab.

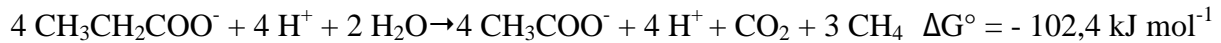
Erst in der Kombination mit der Umsetzung mit Methanbakterien ergibt sich für die Reaktionskaskade ein Energiegewinn. Damit sind beide Prozesse symbiotisch miteinander gekoppelt, eine Trennung ist nicht möglich.



⁷ P. Weiland – Biologie der Biogasgewinnung, ZNR Biogastagung Bad Sassendorf – Ostringhausen, 02.04.2003

⁸ C. Bauer, M. Leuhn, A. Gronauer - Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), 1. Auflage IX 2009

Gesamtreaktion⁹:



1.4 Methanogenese

Die Bildung von Methan in Biogasanlagen ist der gewinnbringende Schritt – sowohl energetisch als auch finanziell. Die Substrate der Methanogenese sind vor allem Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff. Endprodukte der durch u.a. methanogenen *Archaeen* sind Wasser, Kohlendioxid und Methan. Die Methanausbeuten hängen in gewisser Weise von der Substratauswahl ab, da deren Menge die Zusammensetzung des Biogases bestimmt.

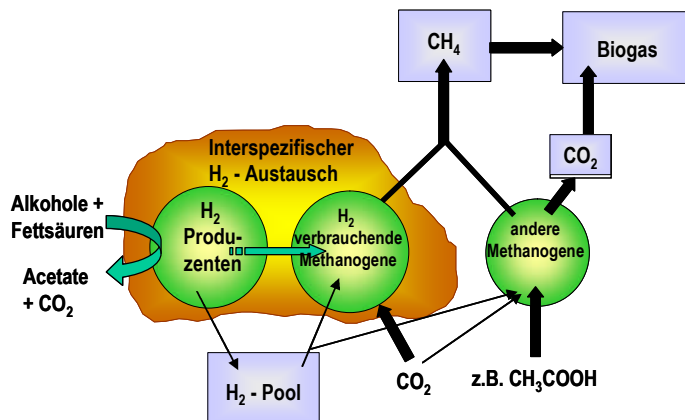


Abbildung 7: "Microenvironment" einer Schlammflocke¹⁰

Der Ablauf der Methanbildung hängt nicht nur von der Konzentration der vorhandenen Substrate ab, sondern auch von der räumlichen Nähe der beteiligten Mikroorganismen. So funktioniert z.B. der Austausch von Wasserstoff zwischen syntrophen Bakterien und Methanogenen, die eng beieinander liegen, ohne in die Umgebung auszutreten. In der Literatur wird dieser Austausch auch "Inter-Species-Elektronentransfer" bezeichnet. Dabei wird die Nähe der beteiligten Organismen mit wenigen µm beziffert (Durchmesser eines Bakteriums). Für den Betreiber einer Biogasanlage bedeutet das in letzter Konsequenz, dass er so wenig wie nur irgend möglich den Fermenterinhalt durchmischen (rühren) darf.

Wie oben schon beschrieben, liefern die methanogenen Bakterien bei dem Umsatz verschiedener Substrate mehr oder weniger hohen Energiegewinn. Es liegt also in der Kombination eine Überkompensation zu der Energie verbrauchenden Acetogenese vor:



Alle methanogenen Bakterien



Viele methanogene Bakterien



Wenige methanogene Bakterien, acetolastische Reaktion



Eine einzige Spezies



Wenige methanogene Bakterien, hydrogenotroph

⁹ Hrsg.: B. Böhnke, W. Bischofsberger, C.F. Seyfried "Anaerobtechnik – Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm" (1993), 38 - 39, Springer Verlag

¹⁰ Hrsg.: B. Böhnke, W. Bischofsberger, C.F. Seyfried "Anaerobtechnik – Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm" (1993), 38 - 39, Springer Verlag

Allerdings verlaufen die oben dargestellten Reaktionen längst nicht so übersichtlich ab, wie sie dargestellt sind. Anhand der hydrogenotrophen Reaktion von Kohlendioxid mit Wasserstoff sei das erläutert.

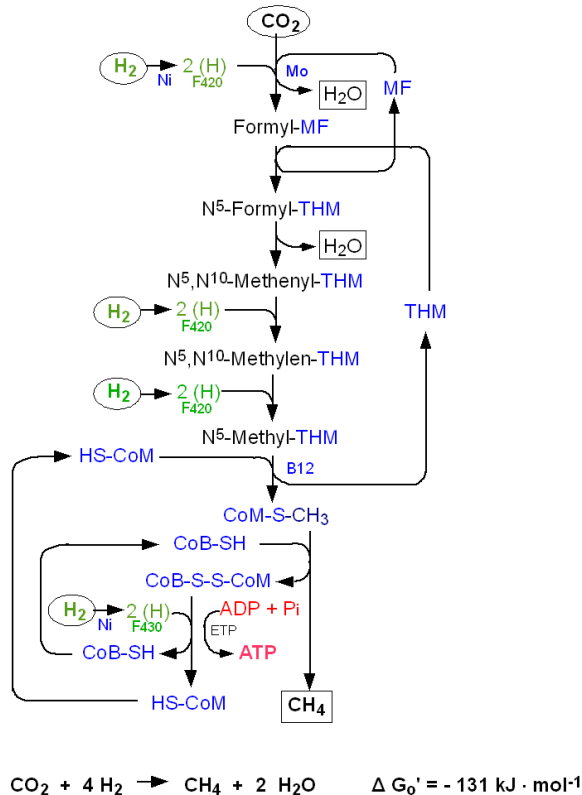


Abbildung 8: Hydrogenotrophe Reduktion von CO₂ durch H₂ zu Methan und Wasser¹¹

Die Reduktion von Kohlendioxid läuft unter massiven Einsatz von Enzymen und Exoenzymen ab. In mehreren Schritten wird nach und nach Wasserstoff an den Komplex gebunden und Wasser ausgeschleust. In dem ersten sind Nickel/ Molybdän und letzten Schritt ist Nickel als Spurenelement beteiligt. Die notwendige Reaktionsenergie wird aus ADP/ ATP geschöpft.

Hauptsächlich aus den Untersuchungen von Faultürmen auf kommunalen Kläranlagen hat man festgestellt, dass die hydrogenotrophe Umsetzung von CO₂ mit H₂ nur etwa zu 30 % stattfindet, obwohl die Reaktion sehr hohen Energiegewinn bringt. Die anderen 70 % stammen dann aus der Acetatreduktion. Zur Erklärung wird in der Literatur angegeben, dass H₂ eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser hat und daher die notwendige H₂ – Konzentration für die hydrogenotrophe Reduktion nicht im ausreichendem Maß zur Verfügung steht (obwohl die Methanbakterien die Fähigkeit besitzen, eine bis zu 100-mal höhere Umsatzrate von H₂ zu erzielen). Um die H₂ – Konzentration entscheidend zu erhöhen, bleibt im Prinzip nur der Weg, den Umgebungsdruck zu erhöhen. Der Nutzen dieser Veränderung steht aber in keinem Verhältnis zu den notwendigen Verfahrensumstellungen und Investitionen.

¹¹http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Methanogenese_aus_CO2_biochemischer_Weg.png&filetimestamp=20100219212917 (Freie Lizenz aus Wikipedia: Brudersohn)

bei Normaldruck		bei 0 °C		bei 50 °C		bei 100 °C	
Temp.	H ₂ in H ₂ O	Druck	H ₂ in H ₂ O	Druck	H ₂ in H ₂ O	Druck	H ₂ in H ₂ O
°C	mg/l	bar	mg/l	bar	mg/l	bar	mg/l
0	1,9	25	48,2	25	37,0	25	43,7
20	1,6	50	96,0	50	73,6	50	85,5
40	1,5	100	191,5	100	146,6	100	169,3
50	1,4	300	551,8	300	427,1	300	489,5
60	1,4	600	1.045,0	600	820,2	600	937,2
80	1,4	1.000	1.618,0	1.000	1.310,2	1.000	1.480,0
100	1,4						

Tabelle 1: Löslichkeiten von H₂ in Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und/ oder Druck¹²

Außerdem hat man festgestellt, dass bei hohen Raumbelastungen der Weg der hydrogenotrophe Methanbildung bevorzugt eingeschlagen wird, während bei der acetolastischen Reaktion niedrige Raumbelastungen vorliegen.

Ein weiteres Problem stellt die Empfindlichkeit der Methanbakterien gegenüber pH – Wert – und Temperaturschwankungen dar. Das optimale Fenster zu hoher Methanproduktion beträgt pH 7,5 bis 8,5. Eine Abweichung aus diesem Bereich bringt schon signifikante Verluste bei der Biogasausbeute. Bei der Temperatur liegt der optimale Arbeitsbereich bei mesophilen Betrieb zwischen 35°C bis 37°C, im thermophilen Bereich sind dies 48°C bis 55°C. Eine Unter- bzw. Überschreitung dieser Bereiche führt wiederum zu Minderungen der Biogasausbeute.

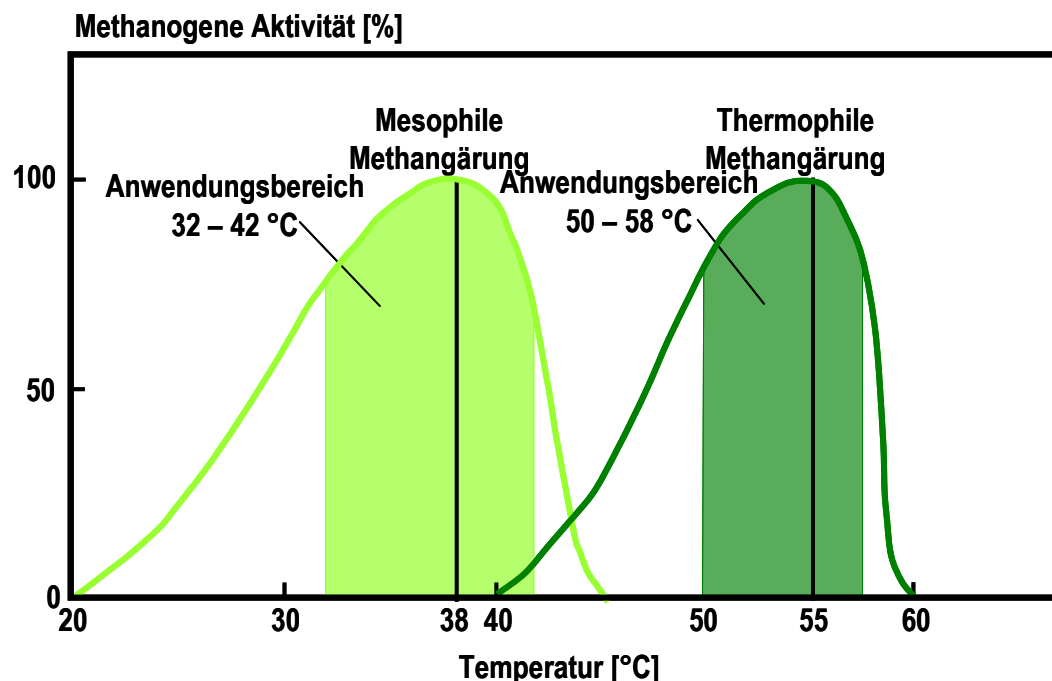


Abbildung 9: Abhängigkeit des Methanertrags von der Gärtemperatur des Fermenters¹³

Methanogene Bakterien haben sehr hohe Generationszeiten (40 – 100 h). Treten Störungen wie oben ein (oder durch Giftstoffe etc.), die zu einem Absterben der Methanogenen führen, kann das sehr schnell zu fatalen Konsequenzen führen. Da die organischen Säuren aus den

¹² Tabellenbuch Chemie VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1975, Seite 299

¹³ P. Weiland – Biologie der Biogask Gewinnung, ZNR Biogastagung Bad Sassendorf – Ostringhausen, 02.04.2003

vorherigen Stufen des Substratabbaus nicht mehr weiterverarbeitet werden, kommt es zu einem Stau in der organischen Säureproduktion. Der Fermenterinhalt wird immer saurer und die wenigen vorhandenen Methanogenen sterben auch noch ab. Deshalb kommt der Untersuchung der organischen Säuren eine wichtige Rolle zu.

Mikroorganismen	Generationszeit
Aerobe Organismen	
<i>Escherichia coli</i>	20 min
Belebtschlamm	2 h
Bodenbakterien	1 - 5 h
Säurebildende Organismen	
<i>Bacterioides</i>	< 1 d
<i>Clostriden</i>	1,5 d
Acetogene Bakterien	3,5 d
Methanogene Bakterien	
<i>Methanosacina</i>	5 - 15 d
<i>Methanococcus</i>	ca. 10 d

Tabelle 2: Übersicht von einigen ausgewählten Mikroorganismen und deren Generationszeit¹⁴

1.5 Konkurrenz zwischen Methanogenen und Desulfurikanten

Schwefelverbindungen werden in Fermenter durch den Eiweißanteil im Substrat eingeführt (übrigens auch Stickstoffverbindungen). Durch die hydrolytische Spaltung wird Sulfat freigesetzt, das unter anaeroben Bedingungen mit den gleichen Edukten reagiert, wie die Methanogenen. Dabei ist der Energiegewinn aus den Reaktionen etwas höher als bei der Methanbildung und somit bevorzugt.

Sulfatreduktion¹⁵:



Methanbildung



Das entstehende H₂S geht mit fallenden pH immer stärker in die wässrige Phase über. Schon bei pH 7 sind 50 % der Gleichgewichtsreaktion



zugunsten des prozesstoxischen H₂S verschoben und wirkt daher hemmend auf die Methanproduktion. Das Schwefelwasserstoffgas ist extrem giftig und korrosiv. Zudem wird es bei der Verstromung mit BHKW (Verbrennung) in Schwefeldioxid überführt. Das Gas löst sich in Wasser der Umgebungsluft und bildet dann Schwefelsäure, die ebenfalls sehr korrosiv

¹⁴ H. Zellmann, H. Friedmann – Optimierung des Fermentationsprozesses bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe www.agraferm.de bzw. www.hansfriedmann.de (Folienvortrag)

¹⁵ P. Pipyn, W. Vertrate, R. Rygole – Winning van methangas mit organischen avfalstoffen, Rijkuniversiteit Gent 1979

auf die Maschinenteile wirkt. Führende Hersteller von BHKW übernehmen keine Garantie mehr für die Maschinen, wenn ein H₂S – Gehalt > 200 ppm überschritten wird.

1.6 Zusammensetzung des erzeugten Biogases

Die Zusammensetzung des Biogases hängt in großen Teilen von dem Volumenanteil der zugeführten Substrate ab. Theoretisch kann man die Zusammensetzung des Biogases nach der *Buswell – Gleichung*¹⁶ errechnen, wenn man die Elementaranalysen der Substratmasse bestimmen lässt.

$$C_a H_b O_c N_d S_e + \left\{ a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2} \right\} * H_2O \Rightarrow$$

$$\left\{ \frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{b} + \frac{e}{4} \right\} * CO_2 + \left\{ \frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4} \right\} * CH_4 + c * NH_3 + d * H_2S$$

Hat ein Substrat z.B. einen großen Anteil an Kohlenhydrate, so ist ein hoher Anteil an CO₂ im Biogas zu erwarten. Laut Angaben von Linke, Mähnert, Heiermann und Mumme¹⁷ besteht ein Großteil der organischen Verbindungen aus Kohlenhydraten. Bei dieser Substanzklasse hält sich die Anzahl von Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen im Gleichgewicht, so dass sie zu 50 % Methan und 50 % Kohlendioxid bestehen. Anders sieht es bei anderen Verbindungsklassen wie z.B. Fetten aus, die nur geringe Anteile an Sauerstoff im Molekül tragen.

Stoffgruppe	Molgewicht [g·mol ⁻¹]	Molanteil CO ₂ und CH ₄ im Biogas [mol]	Molvolumen des Biogases [mol]	mögliche Bio- gasausbeute [l·g ⁻¹]
Kohlenhydrate C ₆ H ₁₂ O ₆ oder (CH ₂ O) _n	180	3 CO ₂ + 3 CH ₄	6 · 22,4 = 134,4	134,4/ 180 = 0,746
Fette (z.B. Palmitin) C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	4,5 CO ₂ + 11,5 CH ₄	16 · 22,4 = 358,4	358,4/ 256 = 1,39
Protein mit 21 Aminosäuren C ₁₃ H ₂₅ O ₇ (N ₃ S)	367	5,125 CO ₂ + 7,857 CH ₄	13 · 22,4 = 291	291/ 367 = 0,79
Pflanzliche Biomasse C ₃₈ H ₆₀ O ₂₆	932	18 CO ₂ + 20 CH ₄	38 · 22,4 = 851	851/ 932 = 0,91

Tabelle 3: Biogaszusammensetzung und -ausbeuten ausgewählter Stoffgruppen¹⁸

Aus der Praxis gibt es mittlerweile zahlreiche Untersuchungen zur spezifischen Biogaserzeugung verschiedener Substrate. Da dafür keine normierten Verfahren existieren (z.B. Temperatur, pH – Wert, Verweilzeit, Raumbelastung, H₂S – Konzentration usw.), geben

¹⁶ www.erneuerbare-energien-konzepte.de

¹⁷ Linke, B.; Mähnert, P.; Heiermann, M., Mumme, J. – Grundlagen und Verfahren der Biogasgewinnung, Leitfaden Biogas 2006, Seite 13 ff.

¹⁸ Linke, B.; Mähnert, P.; Heiermann, M., Mumme, J. – Grundlagen und Verfahren der Biogasgewinnung, Leitfaden Biogas 2006, Seite 13 ff.

Autoren oft stark voneinander abweichende Zahlen an. Daher ist es sehr schwierig, aus den Tabellenwerken die zu gewinnende Biogasmenge und –zusammensetzung exakt zu ermitteln. Hinzu kommt, dass die Umsetzung der Biomasse nicht zu 100 Prozent erfolgt, wenn sie z.B. Lignin oder sonstige kaum abbaubare Stoffe enthalten.

Neben dem Verhältnis der einzelnen Substrate und deren Bioverfügbarkeit spielen offenbar auch die Milieubedingen für die Biogasausbeute eine Rolle. Es ist sehr schwer, die gesamte Gruppe der Mikroorganismen auf den höchsten Punkt der Aktivität zu fahren.

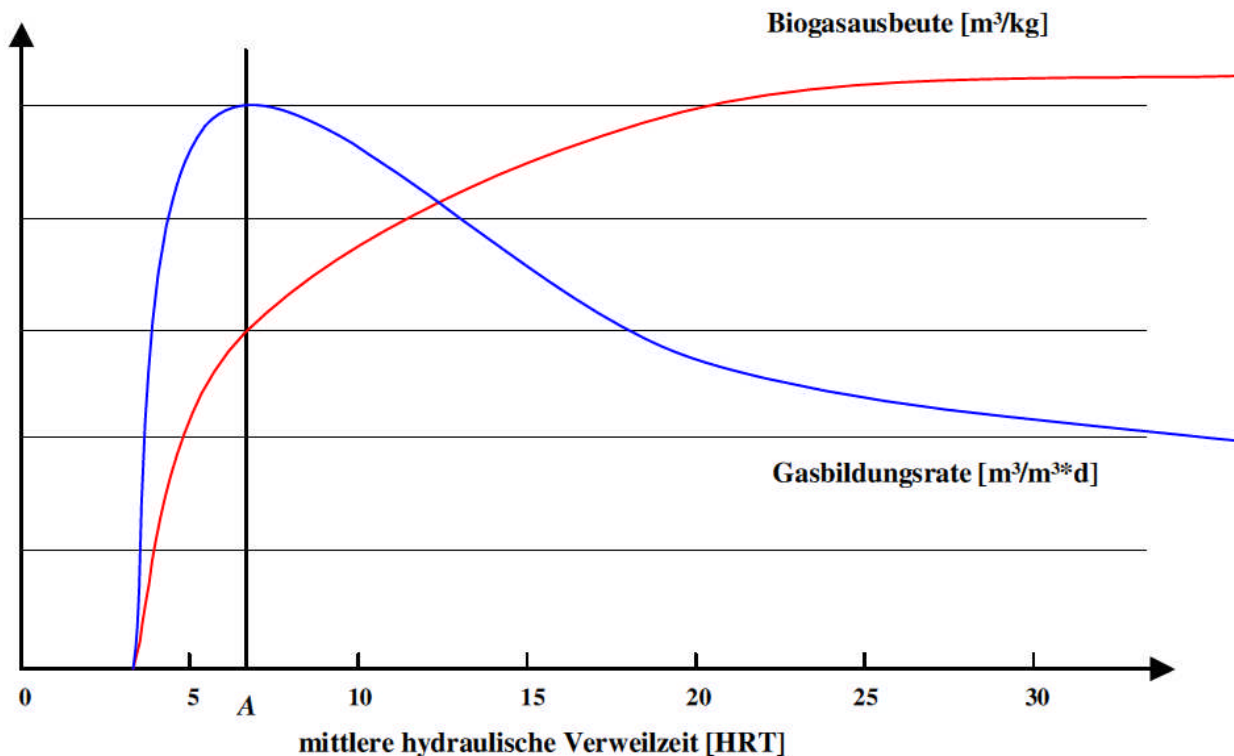


Abbildung 10: Abhängigkeit der Biogasausbeute und Gasbildungsrate von der mittleren hydraulischen Verweilzeit [HRT]. Der Punkt A hängt von der Substartzusammensetzung ab.¹⁹

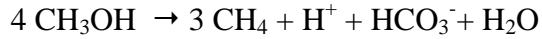
Die Biogasausbeute nimmt bei zunehmender Verweilzeit (HRT) der Substrate im Fermenter kontinuierlich zu, weil auch schwerabbaubare Verbindungen zugänglich werden und die Bakteriendichte im Vergleich zu der Substratkonzentration zunimmt. Allerdings steigt die Konkurrenz der einzelnen Organismen um die Substrate und es entsteht immer mehr eine „Hungersituation“ im Reaktor. Daher nimmt gleichzeitig die Gasbildungsrate der Mikroorganismen ab. Der optimale Punkt für den Betrieb läge also bei dem Punkt A in der Grafik. Biogasanlagen werden aber in der Regel rechts vom Punkt A gefahren, da die Gefahr eines Abrutschen in instabile Betriebszustände dort nicht zu hoch ist (HRT = hydraulic retention time).

Weiterhin hängen die Biogasbildung und deren Zusammensetzung auch von dem Wasserstoffpartialdruck und der mittleren Oxidationszahl der im Substrat gebundenen Kohlenstoffatome zusammen. Je stärker der Kohlenstoff schon reduziert ist desto höher ergibt sich der Methangasanteil. So ist in der folgenden Grafik die Methangasausbeute aus Methanol am höchsten, weil offensichtlich die Ausschleusung eines Moleküls Kohlendioxid nicht

¹⁹ Biogas in der Landwirtschaft – Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg; Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg; Potsdam 2001

möglich ist, da schlicht und ergreifend das zweite Kohlenstoffatom als Reaktionspartner fehlt. Daher muss der im Methanol enthaltene Sauerstoff offensichtlich als Reaktionswasser abgespalten bzw. unter Bildung von Hydrogencarbonat abgegeben werden.

Wenige methanogene Bakterien, acetolastische Reaktion



$$\Delta G^\circ = - 314,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

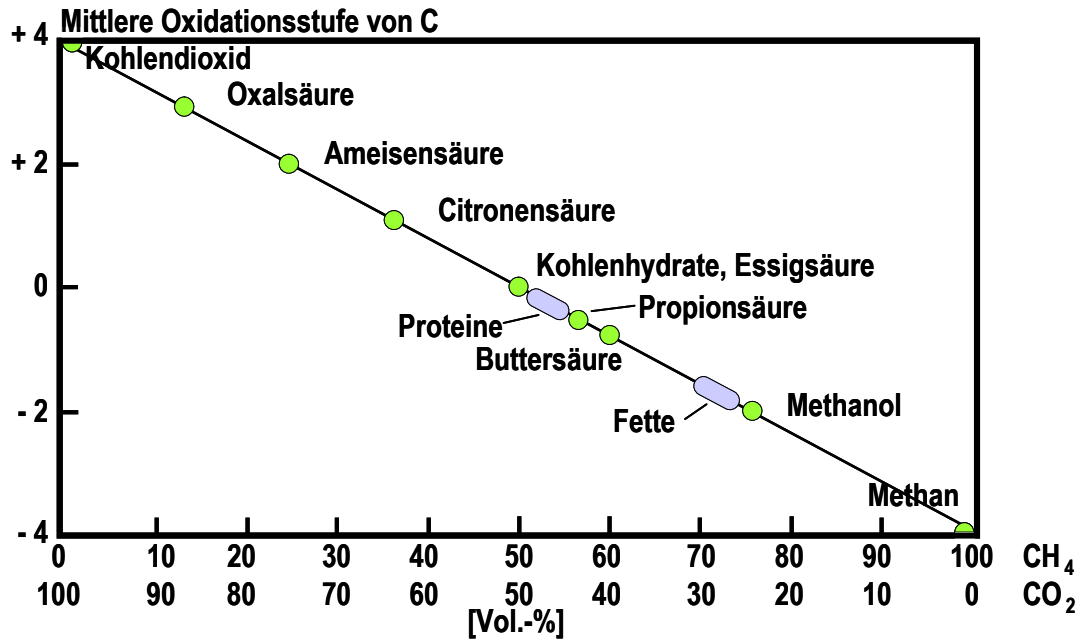


Abbildung 11: Zusammensetzung von Biogas in Abhängigkeit von der mittleren Oxidationsstufe des Kohlenstoffs²⁰

²⁰ P. Weiland – Biologie der Biogasgewinnung, ZNR Biogastagung Bad Sassendorf – Ostringhausen, 02.04.2003 (leicht modifiziert)

2 Spurenelemente in der Fermentertechnologie

2.1 Einführung

Wie oben schon erwähnt, begleiten die komplexen Abbauprozesse der zugeführten Substrate zahlreiche unterschiedliche Enzyme und Exoenzyme (Biokatalysatoren). Diese Verbindungen haben nicht selten verschiedene Spurenelemente als Zentralatom in dem Rest des organischen Moleküls gebunden. Enzyme haben unterschiedliche Funktionen bei Abbau von Substraten.

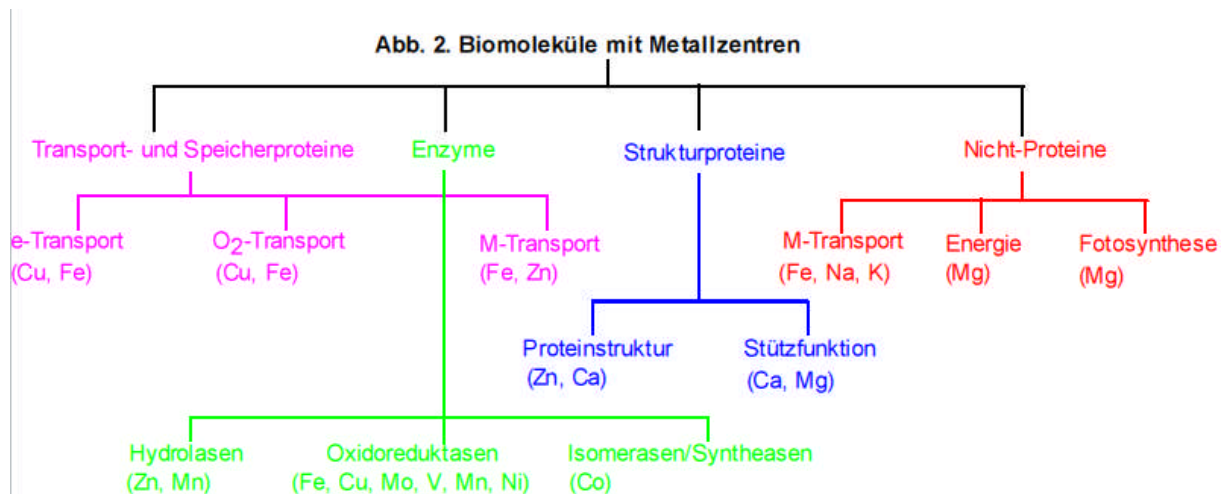


Abbildung 12: Beteiligung unterschiedlicher Metalle an biologisch aktiven Verbindungen / Enzyme²¹

Zur Bewältigung Ihrer Funktion benötigen Enzyme fehlende Bestandteile, die so genannten Co-Enzyme. Die Co-Enzyme sind Bestandteile der Substrate und werden bei einer Reaktion im Gegensatz zum Enzym verbraucht. Als Co-Enzyme fungieren Vitamine, Mineralstoffe und Spurenelemente. Dazu gehören vor allem die Vitamine B1, B2, B6, B12 sowie C, dazu Eisen, Kupfer, Nickel, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Selen und Zink. Das Zink dient rund 80 % als Grundstoff und ist damit ein essentieller Bestandteil des Stoffwechsels.

2.2 Mikronährstoffe

Die Anwesenheit der in der Abbildung 12 aufgeführten Metalle ist für den optimalen Betrieb essentiell. Allerdings müssen sie in ausgewogenen Konzentrationen in einem Fermenter vorhanden sein. Eine zu geringe Konzentration kann zu Einbußen bei der Biogasproduktion und Überkonzentrationen zu Vergiftungen führen. Außerdem kann es bei Überdosierungen bzw. schädlichen begleitenden Schwermetallen zu Problemen bei der landwirtschaftlichen Verwertung kommen. Daher ist eine genaue Analyse des Fermenterinhalt bei Verdacht auf fehlende Mikronährstoffe das Mittel der Wahl, um angemessen zu reagieren.

Außerdem ist es notwendig, dass die vorhanden Metalle (Kationen) für die Mikroorganismen auch verfügbar sind. So können z.B. bei hohen Sulfidkonzentrationen und Verschiebungen

²¹ H. Zellmann, H. Friedmann – Optimierung des Fermentationsprozesses bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe www.agraferm.de bzw. www.hansfriedmann.de (Folienvortrag)

des pH – Wertes in den basischen Bereich Metallsulfide (oder Reaktionen mit anderen Anionen wie z.B. Carbonat, Phosphat, Sulfat) aufgrund ihrer schweren Löslichkeit aus dem wässrigen Milieu ausfallen.

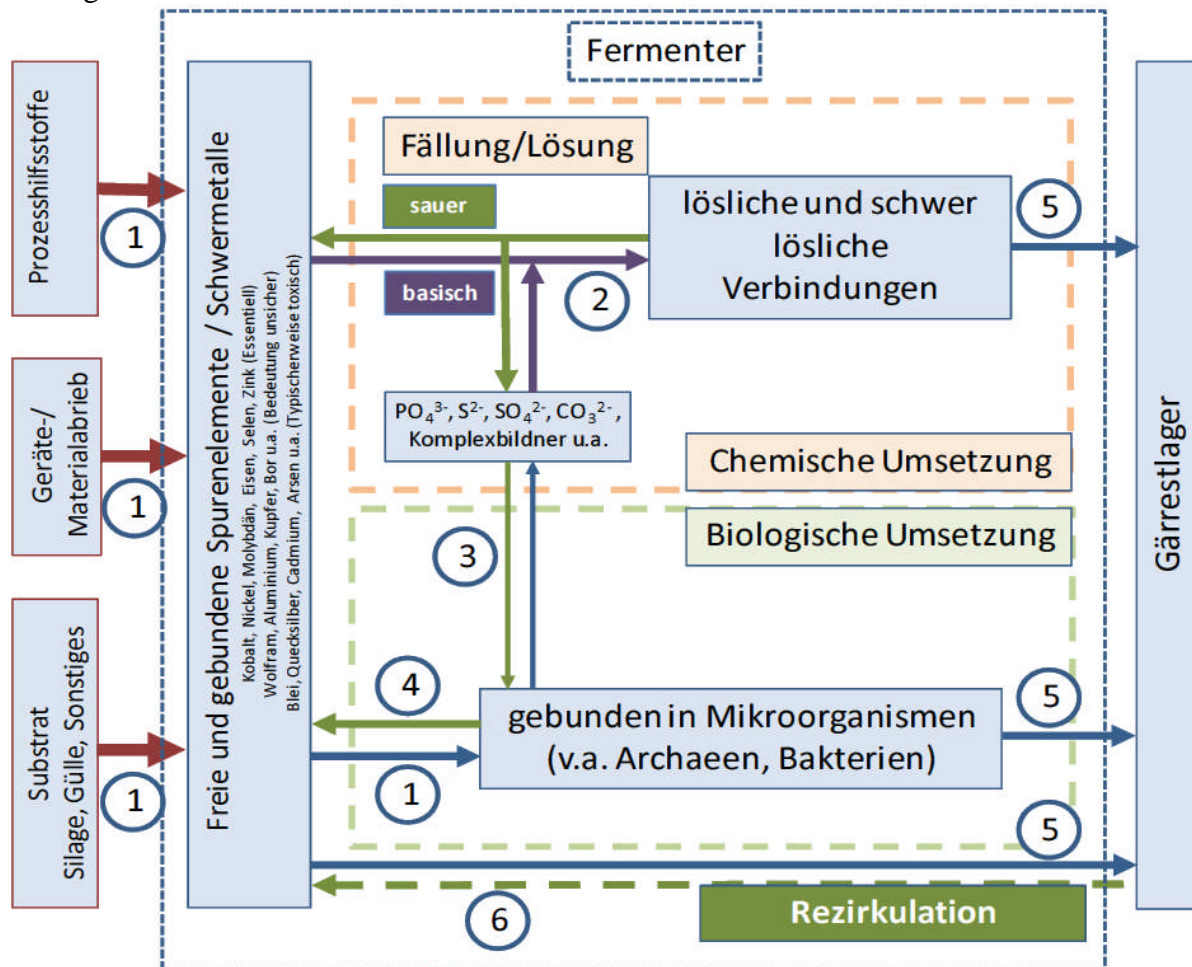


Abbildung 13: Übersicht von Mikronährstoffen in einem System Fermenter und Gärrestelager²²

Die essentiellen Spurenelemente werden genauso wie die schädlichen Schwermetalle über die drei Pfade Substrat (größter Anteil), Geräte-/ Metallabrieb und Prozesshilfsstoffe eingetragen. Im Fermenter werden sie je nach physikalischen und chemischen Bedingungen aufgenommen oder entziehen sich dem Prozess. Ein Argument für die Rezirkulation ist die Tatsache, dass ein Teil der Mikronährstoffe aus dem Material der abgestorbenen Artgenossen wiederverwertet werden kann.

Neben den wichtigen Mikronährstoffen werden noch eine Anzahl anderer Elemente in den Prozess eingeführt. Noch nicht erforscht sind die Rollen von den Elementen Wolfram, Kupfer, Aluminium, Vanadium und Bor, dagegen sind die Schwermetalle wie Kupfer (in höheren Konzentrationen bekannt aus der Landwirtschaft), Silber, Blei, Quecksilber, Cadmium, Gold und Arsen toxisch auf den Prozess der Biogasbildung.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der notwendigen Konzentrationen an einigen Mikronährstoffen (Spurenelemente), unter deren Einfluss eine optimale Biogausausbeute gewährleistet sein sollte.

²² C. Bauer, M. Leuhn, A. Gronauer - Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), 1. Auflage IX 2009

Element		Konzentrationen		Mudrack	
		nach Sahm in mol	umgerechnet in mg/l	pfi-Pirmasens in mg/l	Bischoffsberger in mg/l
Kobalt	Co	1×10^{-6}	0,06	0,05 - 0,4	0,003 - 0,06
Molybdän	Mo	5×10^{-7}	0,05	0,01 - 0,1	0,005 - 0,05
Nickel	Ni	1×10^{-7}	0,006	0,005 - 0,1	0,005 - 0,5
Selen	Se	2×10^{-7}	0,008	0,05 - 0,5	
Chrom	Cr	$10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$	0,005 - 50		
Mangan	Mn	$10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$	0,005 - 50	0,03 - 1,0	
Blei	Pb	$10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$	0,02 - 200		
Wolfram	W			0,001 - 0,005	
Eisen	Fe			0,5 - 5,0	1,0 - 10

Tabelle 4: Literaturangaben von optimalen bzw. nicht schädlichen Konzentrationen verschiedener Metalle

2.3 Mechanismen der enzymatischen Reaktion

Als Beispiel für den Eingriff in die hydrogenotrophe Methanogenese durch Enzyme soll noch einmal die schon zuvor dargestellte Reaktion näher erläutert werden.

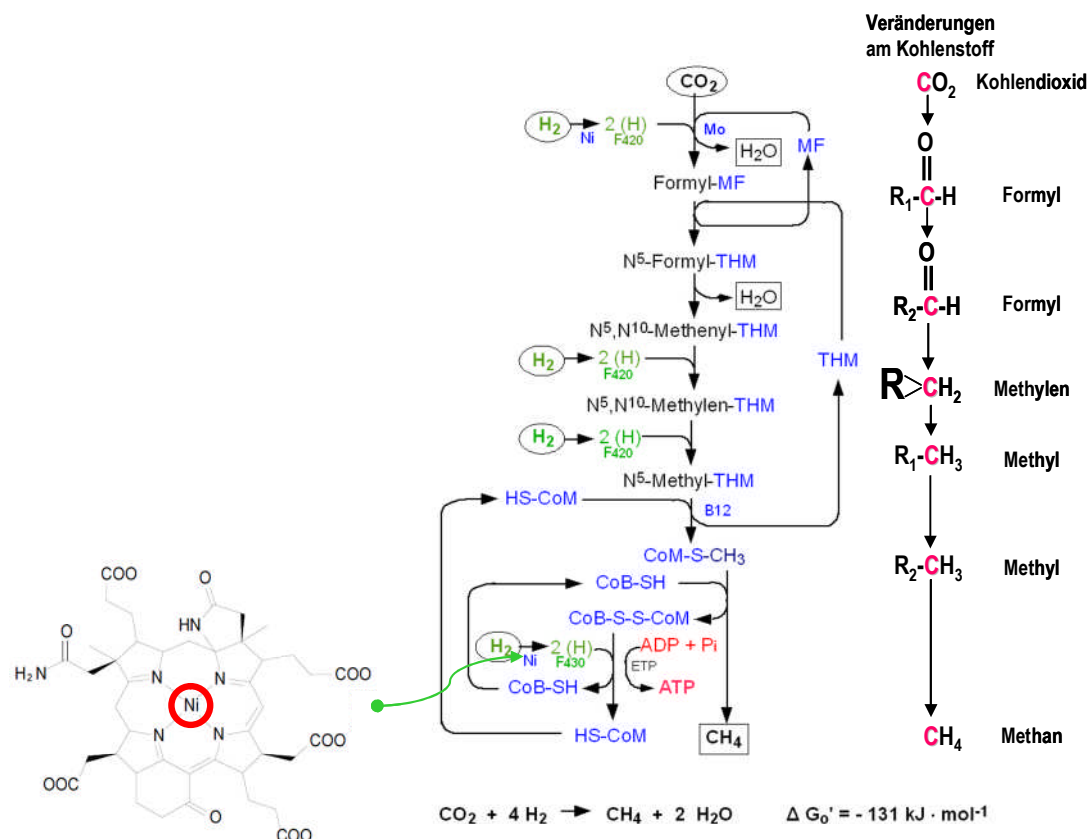


Abbildung 14: Einfluss des Cofaktors F430 (Methyl-Coenzym-M-Reduktase) auf die Methanbildung
Rechts sind die schrittweisen Veränderungen am Kohlenstoff dargestellt

Im ersten Schritt der Reaktion wird das CO₂ an ein Enzym fixiert. Im ersten Schritt der Wasserstoff induzierten Reaktion wird das CO₂ zur Formylgruppe reduziert (in diesem Schritt sind die Spurenelemente Ni und Mo beteiligt). In einem zweiten Schritt wird dann wiederum durch Wasserausschlebung die Formylgruppe in einen Methylenkomplex überführt.

In der Folge bildet sich durch den Verbrauch von weiterem Wasserstoff die Methylen- in die Methylgruppe um. Der letzte Schritt läuft dann sehr komplex ab, bis dann letztendlich das Methan als Endprodukt entsteht. Hierbei ist der nickelbasierte Co – Faktor F430 beteiligt, dessen Struktur in der Abbildung 14 zu sehen ist. Letztendlich wird deutlich, dass die CO₂ – Reduktion in einer Biogasanlage eine komplexe Angelegenheit ist. Die an sich erwünschte Umwandlung von Kohlendioxid in Methan verläuft deshalb nur zu einem geringen Prozentsatz, weil die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser nur sehr gering ist. Daher können die notwendigen vier Moleküle Wasserstoffe für das eine Molekül Kohlendioxid nur unzureichend für die Reaktion bereitgestellt werden (stöchiometrischer Aspekt).

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Vielfalt der Spurenelemente, die an biochemischen Prozessen beteiligt sind:

Element	Symbol	Funktion in der Zelle
Chrom	Cr	Glucosestoffwechsel
Kobalt	Co	als Cofaktor in Vitamin B12 enthalten
Kupfer	Cu	Pigmente
Mangan	Mn	Cofaktor für viele Enzyme
Molybdän	Mo	Cofaktor in zahlreichen flavinhaltigen Enzymen
Nickel	Ni	Cofaktor in Kohlenmonoxiddehydrogenasen und Ureasen
Selen	Se	Cofaktor für Hydrogenasen
Wolfram	W	Cofaktor für einige Formiat - Dehydrogenasen
Vanadium	V	Cofaktor für Nitrogenasen
Zink	Zn	Cofaktor für RNA- und DNA - Polymerasen
Eisen	Fe	Cofaktor für Cytochrome, Katalasen, Peroxidasen u.a.
Bor	B	Cofaktor für Enzyme
Silizium	Si	Strukturstoff in Schalen von Kieselalgen

Tabelle 5: Beteiligung von unterschiedlichen Elementen an biochemischen Prozessen²³

2.4 Spurenelemente in der Praxis

Die Verfügbarkeit von Spurenelementen in einem biochemischen Prozess einer Biogasanlage sind notwendige Faktoren für einen hohen Biogasertrag. Die Substratrückführung ist in einer Biogasanlage nicht die Norm, so dass die Spurenelemente, die über die Substratzugabe in den Fermenter gelangen, mit dem Austrag der Fermentermasse wieder ausgeschwemmt werden. Da es sich oft um klassische Durchflussanlagen handelt, ist der Verlust an Mikronährstoffen entsprechend hoch. Meist äußert sich dies in einem Leistungsabfall der Biogasproduktion.

In der Literatur gibt es nur wenige Untersuchungen, inwiefern Spurenelemente in den Substraten "natürlich" vorhanden sind. Daher ist bei der Dosierung dieser Substanzen zunächst eine Analyse des Fermenterinhalt vorzunehmen, um keine Überdosierung und damit toxische Effekte hervorzurufen.

²³ H. Zellmann, H. Friedmann – Optimierung des Fermentationsprozesses bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe www.agraferm.de bzw. www.hansfriedmann.de (Folienvortrag)

Wie unterschiedlich die Gehalte an Mikronährstoffen sein können, zeigt die nächste Abbildung.

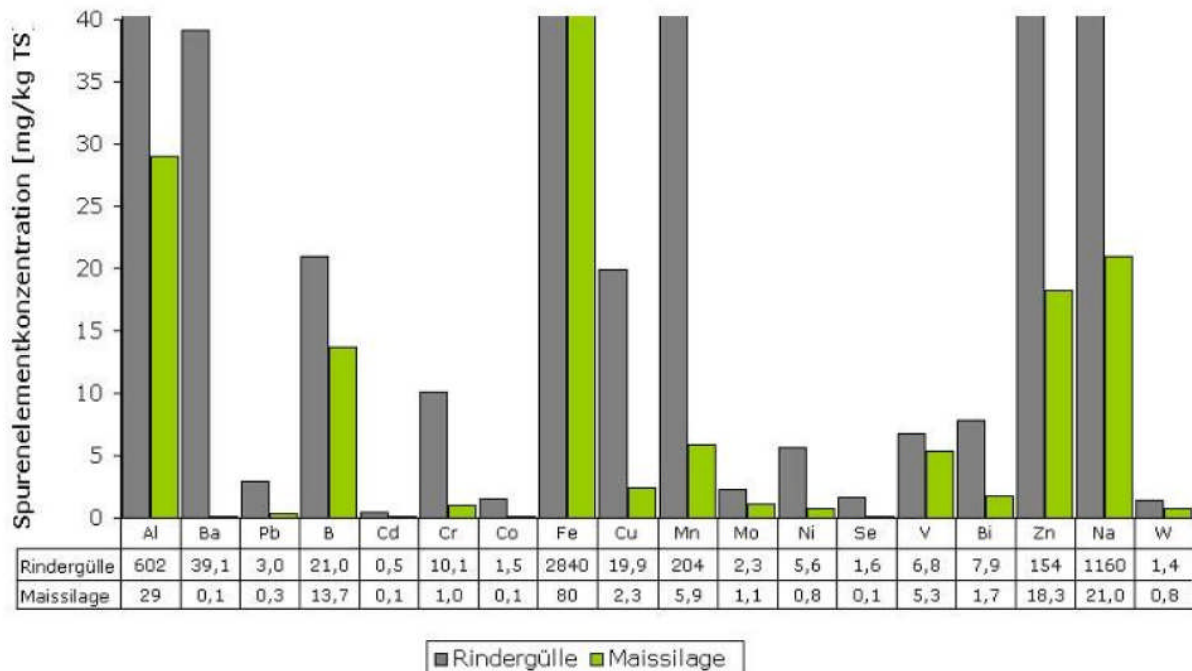


Abbildung 15: Im Vergleich zu Rindergülle hat Maissilage ein unausgewogenes Verhältnis von Spurenelementen²⁴

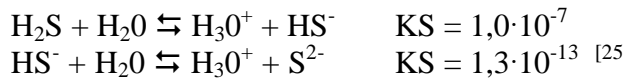
Im Gegensatz zu Nawaro und oder Wirtschaftsdüngeranlagen findet man Untersuchungen zu reinen Speiseresteanlagen bzw. Anlagen zur Cofermentation von Gülle-/ Speisereste – Anlagen nicht. Wahrscheinlich liegt das darin begründet, dass die Substratzusammensetzung sehr stark schwankt und damit die Übertragbarkeit auf andere Anlagen nur eingeschränkt möglich ist.

2.5 Inaktivierung von Spurenelemente durch Konkurrenzreaktionen

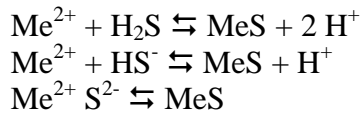
Die Konzentration der Spurenelemente ist allein nicht entscheidend, sondern deren Bioverfügbarkeit. Es ist bekannt, dass viele Metalle mit z.B. Sulfid schwerlösliche Verbindungen bilden und so aus der Lösung "herausfallen". Damit ist eine interne Unterdrückung der H₂S – Bildung auf Fermenterebene umso wichtiger – nicht nur aus Gründen der späteren Verbrennung in einem BHKW. Ein Mittel dafür ist die Dosierung von Lösungen mit Eisensalzen, die das Sulfidion sicher abfangen und binden. Außerdem wird berichtet, dass Eisensulfid selbst eine notwendige Verbindung ist, um mit Co-Enzymen wirksame Komplexe zu bilden.

Wie oben schon beschrieben, ist H₂S als Gas in Wasser gut löslich (2,6 l/ l Wasser bei 20°C). Das Gas ist eine schwache zweibasige Säure mit folgender Gleichgewichtsreaktion:

²⁴ Schwalbe - Einsatz von Spurenelementmischungen in Biogasanlagen – Neueste Forschungsergebnisse und Anwendungsempfehlung (2009) Folienvortrag der Schmack Biogas AG www.dbfz.de/files/Download/2009-04-29-schwalbe_schmackspurenelemente.pdf



Welche der drei Schwefelverbindungen in einer wässrigen Lösung vorliegen, ist wiederum stark vom pH – Wert abhängig. Daher können zweiwertige Metallionen auf drei verschiedene Arten ihr korrespondierendes Sulfid bilden



Der Nachteil der oben dargestellten oberen beiden Gleichungen ist, dass sie durch die H^+ - Abspaltung den pH – Wert selbst beeinflussen. Allerdings befinden sich die Schwefelspezies noch mit anderen Anionen wie OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} etc. in Konkurrenz, so dass sich die Metallkationen zu vielfältigen Verbindungen bilden können. Die Sulfide vieler Metalle sind aber schwer löslich und entziehen sich dem Geschehen, indem sie ausfallen.

Metall	Hydroxid		Sulfid	
	Formel	Löslichkeitsprodukt	Formel	Löslichkeitsprodukt
Aluminium	$\text{Al}(\text{OH})_3$	2×10^{-32}	—	—
Blei	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	10^{-7} bis 10^{-13}	PbS	3×10^{-28}
Cadmium	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$1,3 \times 10^{-14}$	CdS	$5,1 \times 10^{-29}$
Chrom	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	3×10^{-28}	—	—
Eisen ^{II}	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	2×10^{-15}	FeS	$3,7 \times 10^{-19}$
Eisen ^{III}	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$8,7 \times 10^{-38}$	—	—
Kupfer	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	2×10^{-19}	CuS	8×10^{-45}
Nickel	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$5,8 \times 10^{-15}$	NiS	1×10^{-26}
Silber	AgOH	$1,24 \times 10^{-8}$	Ag_2S	$1,6 \times 10^{-49}$
Zink	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	4×10^{-17}	ZnS	$6,9 \times 10^{-26}$
Zinn ^{II}	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	6×10^{-25}	SnS	ca. 10^{-20}
Zinn ^{IV}	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	1×10^{-56}	—	—

Tabelle 6: Löslichkeitsprodukte von einigen Metallhydroxiden und -sulfiden²⁶

Stellt man in Biogasanlagen also einen Mangel an bestimmten Spurenelementen fest, so muss man sich darüber klar sein, dass sie unter Umständen durch den vorhandenen Schwefel als Sulfid gefällt wird und dadurch unwirksam wird.

So stellten Dröge/Ewen/Pacan²⁷ in einer Nawaro – Anlage fest, dass es einen Mangel an Kobalt, Nickel und Molybdän gibt. Die Spurenelemente wurden als Lösung ihrer Carbonate hinzugefügt und man stellte den verstärkten Abbau von Propionsäure fest. Allerdings dauerte dieser Effekt nur ein paar Tage, dann stellte sich der ursprüngliche Mangelzustand wieder ein. Der Grund lag darin begründet, dass die Metalle als ihre Sulfide gefällt wurden und daher nicht mehr bioverfügbar waren. Erst die begleitende Zugabe von Eisensalzen verhinderte

²⁵ <http://www.chempage.de/lexi/schwefelh.htm>

²⁶ Quelle: Hartinger, L. - Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie, Carl Hanser Verlag München Wien, 1991

²⁷ Dröge, S.; Ewen, A.; Pacan, B. – Wenn es in Spuren mangelt – Biogasjournal 2/08 Seiten 30 ff

diese Reaktionen und der gewünschte Effekt des hohen Abbaus der organischen Säuren konnte erreicht werden.



Abbildung 16: Farbigkeit der Metallsulfide dargestellt in einer Experimentalvorlesung²⁸

²⁸ Achenbach, A. – Schwefel – Experimentalvorlesung an der Phillips - Universität – Marburg am 11.97.2007
http://www.chids.de/veranstaltungen_experimentalvortrag.html

3 Schlussfolgerungen

Die Vorgänge in einer Biogasanlage sind im Wesentlichen immer noch eine weitgehende "black box" für den Betreiber. Die Mikroorganismenpopulation bildet sich je nach ihrer Generationszeit mehr oder minder schnell heraus. Jeder Vermehrung oder Absterben einzelner Stämme der Lebensgemeinschaft kann für den Abbauprozess der Substrate zu Biogas negative Folgen haben. Das hängt damit zusammen, dass die einzelnen Abbauschritte der zugeführten Substrate voneinander abhängig sind. Die methanogenen Mikroorganismen stellen in der Regel den Flaschenhals der Reaktionskaskade dar, da sie sehr lange Generationszeiten haben.

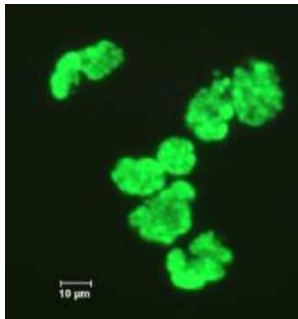


Abbildung 17: Isolierte und gefärbte Methanbakterien²⁹

Um optimalen Gasausbeuten zu erzielen, kann der Anlagenbetreiber jedoch Rahmenbedingungen schaffen, um optimale Ergebnisse zu erzielen.

Im Einzelnen sind das:

- optimale Temperaturbereiche für mesophilen und thermophilen Betrieb
- pH – Wert im Fermenter
- Redoxpotential im System
- Spektrum an organischen Säuren
- Beachtung des Verhältnisses von C/N
- Ausreichende Konzentration an Spurenelementen (bioverfügbar)
- Vermeidung von Hemmstoffen wie Antibiotika, Desinfektionsmittel, Herbizide, Salze oder Schwermetalle

Für die ideale Vermehrung von Mikroorganismen in einem Fermenter ist die Einstellung eines optimalen Temperaturfensters essentiell. Dabei gilt der Temperaturbereich von 35 – 37 °C für mesophile und 48 – 55 °C für thermophile Anlagen als Optimum. Eine Unter- oder Überschreitung der Temperatur hat zur Folge, dass die Umsatzraten der Mikroorganismen sinken und damit die Biogasbildung abnimmt.

²⁹ 8. Biomassetagung Rheinland-Pfalz 6. Und 7. November 2008 Umweltcampus-Birkenfeld
 B. Pacan - Optimierung der Gasausbeute durch Beeinflussung der Fermenterbiologie
 PFI – Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V.

Hydrolytische und säurebildende Mikroorganismen leben in einem pH – Fenster von 4,5 – 6,3 am günstigsten. Dagegen stehen die Acetogenen und Methanogenen, die sich in einem pH – Bereich von 6,8 bis 7,5 besonders wohl fühlen. Da wie schon mehrfach betont, besonders die Unterstützung der Methanogenen der Geschwindigkeit bestimmende Schritt der Methanbildung ist, sollte ein pH – Wert um 7,2 angestrebt werden.

Die fakultativ anaeroben hydrolytischen Bakterien und Säurebildner haben ein optimales Wachstum zwischen + 400 bis – 300 mV, während die strikt anaeroben Methanbakterien ein niedriges Redoxpotenzial < - 330 mV benötigen. Der ausschlaggebende Faktor ist aber wieder die Bildung der Methanbakterien. Ein Zusammenbruch der Methanbildung wird in der Literatur bei – 520 mV angegeben. Die Redoxmessung ist außerordentlich sensibel, denn schon Verschiebungen um nur ± 10 mV zeigen Prozessstörungen im System an^{30/31}.

Versagt der letzte Schritt der Biogasbildung an mangelnder Aktivität der Methanogenen, bleibt der gesamte Prozess des Substratabbaus in der Phase der Bildung flüchtiger organischer Säuren stecken (C2 - bis C6 – Säuren). Folglich steigen die Summe der flüchtigen Säuren und das Verhältnis von FOS/TAC an. Verschiedene Autoren berichten übereinstimmend, dass ein isoliert gemessener Wert besonders für das FOS/TAC – Verhältnis keiner großen Aussagekraft zukommt. Daher muss man eine kontinuierliche Messreihe be- und auswerten. Als Richtschnur gilt, dass der Gesamtsäuregehalt < 4.000 mg/l sein sollte. Ein stabiler Prozess ergibt sich in der Regel bei Konzentrationen < 1.000 mg/l.

Weiterhin ist für einen optimalen Betrieb einer Biogasanlage das Gleichgewicht der Makronährstoffe zueinander in einem günstigen Verhältnis zu halten. Dies wird wiederum von der Menge der zugeführten Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße festgelegt. Dabei sollte das Verhältnis von C/N von 20 – 30 angestrebt werden. Bezieht man noch andere Elemente mit ein, so ist ein Substrat dann ausgewogen, wenn das Verhältnis C/N/P/S von etwa 450/15/5/1 erreicht wird. Allerdings werden Biogasanlagen mit nur wenig oder gar einem Substrat in der Beeinflussung der Substratzusammensetzung stark limitiert. Selbst bei einem großem Spektrum an Substraten muss man erst einmal wissen, wie die einzelnen Komponenten zusammengesetzt sind, um ein ideales Makronährstoffverhältnis einzustellen³².

Ein Mangel an Spurenelementen kann die Biogasbildung beeinträchtigen. Insbesondere sind die Spurenelemente Eisen, Nickel, Kobalt, Selen, Molybdän und Wolfram notwendig. Allerdings muss man in der Dosierung der angebotenen Präparate vorsichtig sein, um des Guten nicht zuviel zu tun. Eine Überdosierung der Präparate kann letztendlich zu einer Vergiftung führen, ähnlich wie es Schwermetalle verursachen. Eine reine Gabe von Spurenelemente ohne Beachtung der Milieubedingungen ist dann kontraproduktiv, wenn die Spurenelemente z.B. mit Sulfid schwerlösliche Verbindungen eingehen und den Mikroorganismen nicht mehr zur Verfügung stehen. So ist die gleichzeitige Dosierung von eisenhaltigen Produkten das Mittel der Wahl, um die Sulfidbildung zu unterdrücken.

Ein weiterer Punkt, den es zu beachten gilt, ist die Vermeidung der Zugabe von Hemmstoffen mit den Substraten. Dies gilt besonders für reine Biogasanlagen zur Verwertung von

³⁰ P. Weiland, C. Rieger – Prozessstörungen frühzeitig erkennen Biogas Journal 4/2006, Seiten 18 - 20

³¹ R. König, J. Wiese – Einsatz von Mess- Automationstechnik auf modernen Biogasanlagen – Ergebnisse großtechnischer Anwendungen energie / wasser-praxis 11/2008, Seite 16 -21

³² Hrsg.: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) – F. Metzner, M. Effenberger, A. Gronaur – Sicherung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, VI/2007 Internet: <http://www.LfL.bayern.de>

Speiseresten oder solchen, die Speisereste als Co-Fermente einsetzen. Die Abwesenheit von Stoffen wie Antibiotika, Desinfektionsmittel, Herbizide, übermäßig viel Salz, Schwermetalle etc. sollten notfalls per Analytik der Substrate vor deren Einsatz ausgeschlossen werden. Es besteht nicht nur die Gefahr der drastischen Verminderung der Biogasbildung, sondern auch im Falle der landwirtschaftlichen Verwertung der Gärreste den Verlust dieses Entsorgungswegs durch Überschreitung der zulässigen Grenzwerte. Auch Substrate mit hohem Schwefelgehalt (z.B. Glycerin) oder hohen Anteilen an Blut (Stickstoff!) sollten einer Biogasanlage wenn überhaupt nur in Maßen zugeführt werden.

Hemmstoff	Konzentration
Natrium Na ⁺	zwischen 6 - 30 g/l
Kalium K ⁺	ab 3 g/l
Calcium Ca ²⁺	ab 2,8 g/l CaCl ₂
Magnesium, Mg ²⁺	ab 2,4 g/l MgCl ₂
Ammonium NH ₄ ⁺	2,7 - 10 g/l
Ammoniak NH ₃	ab 0,15 g/l
Schwefel	ab 50 mg/l H ₂ S, 100 mg/l S ²⁻ , ab 160 mg/l Na ₂ S
<u>Schwermetalle</u>	
als freie Ionen:	
Nickel Ni	ab 10 mg/l Ni ²⁺
Kupfer Cu	ab 40 mg/l Cu ²⁺
Chrom Cr	ab 340 mg/l Cr ²⁺
Zink Zn	ab 400 mg/l Zn ²⁺
<i>in Carbonatform:</i>	
Zink Zn	ab 160 mg/l ZnCO ₃
Kupfer Cu	ab 18 mg/l CuCO ₃
Cadmium	ab 530 mg/l CdCO ₃
Chrom Cr	ab 530 mg/l CrCO ₃
Eisen Fe	ab 1.750 mg/l FeCO ₃

Tabelle 7: Übersicht von toxischen Konzentrationen für die Biogasbildung³³

Außerdem können Produkte aus dem mikrobiologischen Abbau der Substrate unter ungünstigen Bedingungen selbst toxisch werden. So sind die ionischen Formen prozessverträglich, die molekularen Verbindungen dagegen bei zunehmenden Konzentrationen immer toxischer. Beispiele sind NH₄⁺/NH₃, S²⁻/HS⁻/H₂S, R-COO⁻/**R-COOH**³⁴ usw. (siehe Abbildung 18).

³³ Quelle: Kaltschmitt, H.; Hartmann, H. - Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren; Springer Verlag - Berlin, Heidelberg, New York, 2001

³⁴ **ROT** = bei höheren Konzentrationen zunehmend toxischer Einfluss auf die Biogasbildung

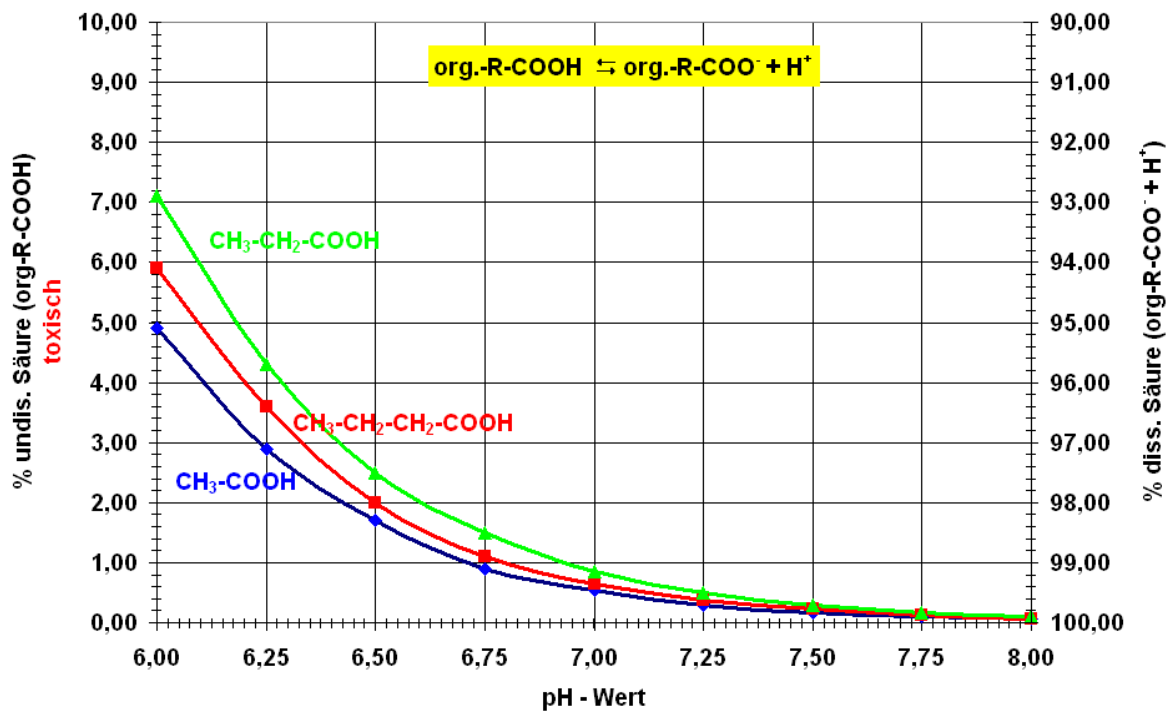


Abbildung 18: Durch Verschiebung des pH – Wertes in saure Bereiche wird die Toxizität der organischen Säuren gesteigert³⁵

Eine Biogasanlage am Optimum zu fahren, bedarf sehr viel Fingerspitzengefühl. Man muss sich darüber im Klaren sein, dass Eingriffe in den Ablauf mannigfaltige Veränderungen des Prozessablaufes nach sich ziehen können. Außerdem fehlt es den meisten Anlagen an der nötigen Online – Messtechnik, so dass sich negative Veränderungen schnell und sicher erkennen lassen. Neben den Gasmessungen für CH₄, CO₂, H₂S und O₂ wäre die verlässliche Messung des H₂ wünschenswert, da der Wasserstoffpartialdruck für einige wichtige mikrobiologische Prozesse beeinflussend ist. Einfache Messungen wie pH – Wert, Temperatur, Gasmenge etc. sollten in einer Anlage Standard sein. Die Messung des Redoxpotential lässt Störungen sehr schnell erkennen; ist in Biogasanlagen aber längst noch nicht Standard.

³⁵Kroiss, H. – Anaerobe Abwasserreinigung, Wiener Mitteilungen, Wasser-Abwasser-Gewässer, Band 62 (1986)