

## *UFZ-Bericht 01/2013*

### **Schaumbildung und Schaumvermeidung in Biogasanlagen**

Lucie Moeller, Kati Görsch, Yvonne Köster, Roland A. Müller, Andreas Zehnsdorf

# **Schaumbildung und Schaumvermeidung in Biogasanlagen**

Schlussbericht

zum Teilvorhaben: Bioprozesstechnische Untersuchungen zur  
Schaumbildung und Auswirkungen von Antischaummitteln

im Verbundprojekt:

Vergleichende Untersuchungen an großtechnischen Biogasreaktoren –  
verfahrenstechnische, mikrobiologische, ökologische und ökonomische  
Bewertung und Optimierung

Gefördert vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

(Förderkennzeichen: 03KB018C)

Laufzeit des Vorhabens: August 2009 – Juli 2012

**Projektpartner:**

Helmholtz-Zentrum Potsdam, Deutsches GeoForschungsZentrum (GFZ)

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ)

Technische Universität Berlin, Fachgebiet Verfahrenstechnik (VT)

Technische Universität Berlin, Fachgebiet Bodenkunde (BK)

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Deutsches BiomasseForschungsZentrum (DBFZ)

**Projektleiter des Teilvorhabens:**

Dr.-Ing. Andreas Zehnsdorf

**Verfasser:**

Dr.-Ing. Lucie Moeller

unter Mitarbeit von Dr.-Ing. Kati Görsch, Dipl.-Ing. Yvonne Köster und Dr. Roland A. Müller

Leipzig, im Januar 2013

Alle Angaben in diesem Bericht erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen. Haftungsansprüche gegen das UFZ oder die Autoren, welche sich auf unmittelbare und mittelbare Schäden und/oder Folgeschäden materieller oder ideeller Art beziehen, die durch die Nutzung oder Nichtnutzung der dargebotenen Informationen beziehungsweise durch die Nutzung fehlerhafter und unvollständiger Informationen verursacht wurden, sind grundsätzlich ausgeschlossen, sofern seitens des UFZ kein nachweislich vorsätzliches oder grob fahrlässiges Verschulden vorliegt.

Die in diesem Bericht enthaltenen Ergebnisse sind zum Teil durch gewerbliche Schutzrechte geschützt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
1.1	Schaum.....	3
1.1.1	Definition .....	3
1.1.2	Grenzflächenaktive Stoffe.....	4
1.1.3	Schaumstabilisierung .....	5
1.1.4	Proteinschaum .....	6
1.2	Folgen übermäßiger Schaumbildung in Biogasanlagen.....	8
1.3	Schaumvermeidungsmethoden .....	9
1.3.1	Prävention .....	9
1.3.2	Schaumbekämpfung.....	10
1.3.3	Antischaummittel .....	12
<b>2</b>	<b>Zielstellung</b> .....	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>17</b>
3.1	Untersuchungen an großtechnischen Anlagen .....	17
3.2	Analytische Methoden .....	20
3.2.1	Untersuchung des Gärmaterials .....	20
3.2.1.1	Probenvorbehandlung für Analysen.....	20
3.2.1.2	Analytik des Gärmaterials.....	20
3.2.2	Bestimmung des Methananteils im Biogas .....	24
3.2.3	Bestimmung der enzymatischen Aktivitäten von Protease, Esterase und Phosphatase.....	25
3.2.3.2	Bestimmung der Proteaseaktivität im Gärmaterial .....	25
3.2.3.3	Bestimmung der Esteraseaktivität im Gärmaterial .....	25
3.2.3.4	Bestimmung der Phosphataseaktivität im Gärmaterial.....	26
3.3	Laborversuche .....	28
3.3.1	Versuchsanlagen.....	28
3.3.1.1	Anaerobe Vergärungsanlagen .....	28
3.3.1.2	Versuchsapparatur für Batch-Versuche .....	29
3.3.2	Versuchsdurchführung.....	30
3.3.2.1	Herstellung eines Modellschaums .....	30
3.3.2.2	Untersuchung des Prozesses der Schaumentstehung .....	30
3.3.2.3	Untersuchungen von Antischaummitteln.....	31
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>35</b>
4.1	Untersuchung der Ursachen von übermäßiger Schaumbildung in Praxisanlagen. 35	
4.2	Untersuchungen im Labormaßstab .....	63

4.2.1	Herstellung eines Modellschaums.....	63
4.2.2	Untersuchung des Prozesses der Schaumentstehung.....	64
4.2.3	Untersuchung von Antischaummitteln .....	71
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>87</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>Anlagen und Tafeln .....</b>	<b>93</b>

## Abkürzungen und Formelzeichen

$Y_{o/a}$	Oberflächenspannung des Entschäumers
$Y_{w/a}$	Oberflächenspannung der schäumenden Flüssigkeit
$Y_{w/o}$	Grenzflächenspannung zwischen Entschäumer und der schäumenden Flüssigkeit
$\sigma$	Standardabweichung
AHS	Anmaisch- und Hydrolysestufe
ASM	Antischaummittel
B	berechnet
BGA	Biogasanlage
BR	Bioreaktor
CCM	Corn-cob-mix
$E$	Eindringkoeffizient
E	Extraktion
F	filtrierte Probe
FAI	Fettabscheiderinhalte
FDA	Fluoreszin-Diacetat
Gc	gaschromatographische Messung
GPS	Ganzpflanzensilage
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HTK	Hühnertrockenkot
IC	Konzentration von anorganischem Kohlenstoff („inorganic carbon“) [g/L]
IC	internal circulation
Ic	ionenchromatographische Messung
k. A.	keine Angabe
n. b.	nicht bestimmt
NawaRo	nachwachsende Rohstoffe (bzw. Biogasanlage, die nachwachsende Rohstoffe als Substrate einsetzt)
O	Originalprobe
OFS	Oberflächenspannung
oTS	organische Trockensubstanz [% TS]
P	pürierte Probe
S	gesiebte Probe
S	Spreitungskoeffizient
SP	spektrophotometrische Messung
TC	Konzentration von Gesamt-Kohlenstoff („total carbon“) [g/L]
TN	Konzentration von Gesamt-Stickstoff („total nitrogen“) [g/L]

TOC	Konzentration von organischem Kohlenstoff („total organic carbon“) [g/L]
TS	Trockensubstanz [%]
VL	Vorlage
VSP	Verfahren System Pfefferkorn
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Z	zentrifugierte Probe

## Einleitung

Übermäßige Schaumbildung im Prozess der anaeroben Vergärung gehört zu den häufigsten Störungen der biologischen Stufe des Biogasproduktionsprozesses. Aufgrund der wechselnden Substratquantität und -qualität sind Anlagen, die biogene Rest- und Abfallstoffe zur Biogaserzeugung nutzen, besonders betroffen. Die Folgen eines Schaumereignisses können je nach Ausmaß der Schaumbildung unterschiedlich ausfallen. Sie reichen von zusätzlichen Ausgaben für Antischaummittel bis zu Reinigungs- und Reparaturkosten bei Konstruktionsschäden. Die Schaumbildung im Reaktor kann vielfältige Ursachen haben. Diese umfassen eine unvorsichtige Nutzung von risikoreichen Substraten, inadäquates Betriebsmanagement oder technische Fehler. Nicht selten bleibt die direkte Ursache des Schäumens ungeklärt. Obwohl die Schaumbildung im Biogasreaktor ein sehr häufiges Phänomen ist, wurde bis jetzt auf diesem Gebiet nur wenig Forschung betrieben.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Aufklärung der Ursachen der übermäßigen Bildung von Schaum in Biogasanlagen sowie eine Übersicht über genutzte Schaumbekämpfungsmethoden und ihre Effektivität darstellen.



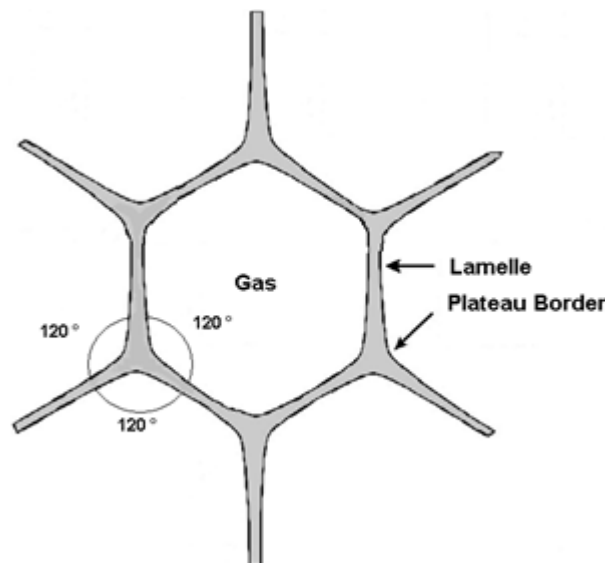


# 1 Theoretische Grundlagen

## 1.1 Schaum

### 1.1.1 Definition

Schaum ist im Allgemeinen eine grobe Dispersion eines Gases in einer Flüssigkeit, wobei der größte Teil aus Gas besteht. Die Flüssigkeit befindet sich im Schaum zwischen den Gasblasen in dünnen Schichten, sog. Lamellen [1]. Die Region, in der die Lamellen aneinandergrenzen, wird „Plateau Border“ genannt (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Schaumstruktur (analog [2])

Für die Entstehung eines Schaums müssen folgende Voraussetzungen erfüllt werden:

- eine Gasbildung oder Gaseinführung in die Flüssigkeit muss gewährleistet sein;
- in der Flüssigphase müssen grenzflächenaktive Substanzen (z. B. Tenside, Proteine, Cellulosederivate, Polyelektrolyte und Polysaccharide) vorhanden sein. Reine Flüssigkeiten und Gase bilden extrem instabile Schäume mit der Lebensdauer von unter einer Sekunde [1]. Das Einbringen des Gases in die Flüssigkeit bewirkt eine Diffusion der grenzflächenaktiven Substanzen aus der Flüssigphase an die neu gebildete Grenzfläche Gas-Flüssigkeit ([3], [4]).

Es werden zwei Schaumtypen unterschieden: Kugelschaum und Polyederschaum. Der Kugelschaum beinhaltet einzelne kugelförmige Gasblasen mit dicken Lamellen und ist instabiler als Polyederschaum. Für die Bildung von Kugelschaum ist allerdings die Anwesenheit von grenzflächenaktiven Stoffen nicht unbedingt notwendig. In diesem Fall spielen für die Stabilität des Schaumes die Viskosität und die Dichte der Flüssigkeit eine wesentliche Rolle [1].

Schäume sind, thermodynamisch gesehen, instabile Mehrphasensysteme, weil sich ihre Formation ständig verändert [3]. Die Gasblasen koagulieren, werden deformiert und

disproportioniert. Disproportionierung (auch als Ostwaldsche Reifung bekannt) ist ein Prozess, bei dem der Innendurchmesser von großen Blasen zunimmt, während das Volumen von kleinen Blasen gleichzeitig abnimmt [3].

Aufgrund der Schwerkraft und der Oberflächenspannung findet Drainage, eine Entwässerung der Lamellen, statt und die Lamellen werden dünner. Dank der Anwesenheit von grenzflächenaktiven Stoffen findet dieser Prozess nur bis zu einem gewissen Punkt statt. Wenn die Lamellen eine kritische Dicke erreichen, beginnen die molekularen Kräfte der Tensidmoleküle, stärker zu wirken. Dabei handelt es sich sowohl um sterische Effekte von gelösten makromolekularen Substanzen (z. B. Proteine) als auch um Abstoßungskräfte infolge der unterschiedlichen elektrischen Ladung der Moleküle an gegenüberliegenden Grenzflächen einer Lamelle ([5], [2]). Wenn die Schaum zerstörenden und bewahrenden Kräfte im Gleichgewicht sind, ist der Schaum metastabil (d. h. stabil gegen kleine Veränderungen) [1]. Als Folge der Neuverteilung der Kräfte in den Lamellen kommt es zur Veränderung der Blasenform und aus einem Kugelschaum entwickelt sich ein Polyederschaum. Dieser enthält weniger Flüssigkeit und wird bei einem Gasanteil von mehr als 75 % gebildet. Seine dünnen Lamellen treffen sich im Plateau Border im Winkel von  $120^\circ$  (Abbildung 1) [3].

### **1.1.2 Grenzflächenaktive Stoffe**

Die Moleküle von grenzflächenaktiven Substanzen (Tensiden) sind amphiphil, d. h. sie beinhalten einen hydrophilen Teil (z. B. eine Phosphatgruppe) und einen hydrophoben Teil (z. B. eine lange Kohlenstoffkette). Sie ordnen sich an der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas so an, dass sich der hydrophobe Teil des Moleküls im Gas und der hydrophile Teil im Wasser befinden. Damit bewirken sie eine Reduzierung der freien Energie des Systems und eine Verringerung der Grenzflächenspannung [3]. Es entsteht eine monomolekulare Schicht – ein dünner Film – gebildet aus Tensidmolekülen. Dieser Film ist die Voraussetzung für die Bildung stabiler Schäume [5].

Die Wirkung eines grenzflächenaktiven Stoffes ist konzentrationsabhängig; bei niedrigen Konzentrationen verhalten sich diese Stoffe unauffällig. Ab einer bestimmten Konzentration, der sog. kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc-Konzentration), steigt bei einem Gaseintrag in die Flüssigkeit ihre Fähigkeit zur Bildung von Schäumen [6]. In Lösung formen sich dann Mizellen und auf den Oberflächen entstehen monomolekulare Schichten. Allgemein gilt für Tenside, dass sie effizientere Schaumbildner sind, je niedriger ihre cmc ist [1].

Die grenzflächenaktiven Stoffe können unterschiedlich groß sein. Neben niedermolekularen Tensiden (z. B. Phospholipide) gibt es hochmolekulare organische Verbindungen, die sich ebenfalls an der Grenze Wasser/Luft anreichern können ([3], [5]). Dabei handelt es sich z. B.

um Saponine, Proteine, Polysaccharide, Cellulosederivate, Huminsäuren und Polyelektrolyte. Gerade diese Stoffe können zu einer sehr starken Stabilisierung gebildeter Schäume beitragen. Für solche hartnäckigen, stabilen und elastischen Schäume ist ein kleiner Blasendurchmesser charakteristisch. Deswegen werden sie als Mikroblasenschaum bezeichnet [5].

Für das Problem der Schaumbildung in Biogasanlagen spielen neben Tensiden (dazu gehören flüchtige organische Säuren, Öle, Fette, Detergenzien, ...) auch sog. Biotenside eine wesentliche Rolle. Es handelt sich dabei um Naturstoffe, die im Biogasreaktor von den Mikroorganismen selbst produziert werden [7]. Sie werden in sechs Gruppen unterteilt [8]: hydroxylierte und vernetzte Fettsäuren, Glykolipide, Lipopolysaccharide, Lipoproteine und Lipopeptide, Phospholipide und die Oberfläche der mikrobiellen Zelle selbst. Im letzten Fall sind vor allem filamentöse Mikroorganismen (z. B. *Microthrix parvicella*) von Bedeutung. Diese Bakterien kommen in Klärschlämmen vor, wo sie sich besonders im Winter rasch vermehren und in Faultürmen Probleme durch Schaumstabilisierung verursachen ([9], [10]). Biotenside, die den Zusammenhalt der mikrobiellen Zellen in Agglomeraten und die Anhaftung von den Zellen an Oberflächen ermöglichen, werden als extrazelluläre polymere Substanzen bezeichnet [10].

Flüchtige organische Säuren sind als Zwischenprodukte der Biogasproduktion im Gärmaterial immer vorhanden. Bei einem Störfall kann es zu ihrer Anreicherung kommen. Es wurden Fälle veröffentlicht, wo eine erhöhte Konzentration dieser Verbindungen in Zusammenhang mit übermäßiger Schaumbildung beobachtet wurde ([11], [9]). Allerdings wurde nicht festgestellt, ob die Erhöhung der Konzentration der Säuren Ursache oder Folge der Schaumbildung war.

### **1.1.3 Schaumstabilisierung**

Aufgrund der Schwerkraft verlieren die Lamellen der Schaumblasen Flüssigkeit. Dadurch wird ihre Stabilität vermindert. Die Wände der Lamellen werden so dünn, dass sie sich gegenseitig beeinflussen [5]. Die Anwesenheit von Tensiden hat eine Stabilisierung des Schaums zur Folge, indem die Elastizität der Lamelle der Schaumblase durch die Tensidmoleküle verbessert wird. Bei einer Dehnung der Lamelle kommt es zur Vergrößerung ihrer Oberfläche und gleichzeitig zur lokalen Senkung der Konzentration der Tensidmoleküle (sog. Gibbs-Effekt) [3]. Dies hat einen Anstieg der Oberflächenspannung zur Folge, der eine rückstellende Kraft erzeugt und dadurch den Schaum stabilisiert. Bei der Ausdehnung kommt es zum Ablauf des Lamellenwassers, das schneller als die Tensidmoleküle abfließt. Somit erhöht sich die Konzentration der Tensidmoleküle auf der Grenzfläche. Dieses Phänomen, das als Marangoni-Effekt bezeichnet wird, führt zur zusätzlichen Stabilisierung der Schaumblase [1].

Stabilisiert werden die Schaumblasen auch durch eine geringe Viskositätserhöhung in der zwischenlaminaeren Flüssigkeit. Zu hohe Viskositäten verhindern allerdings die Schaumbildung [5]. Eine Erhöhung der Viskosität wird z. B. von Polysacchariden (Pektin, Stärke usw.) verursacht.

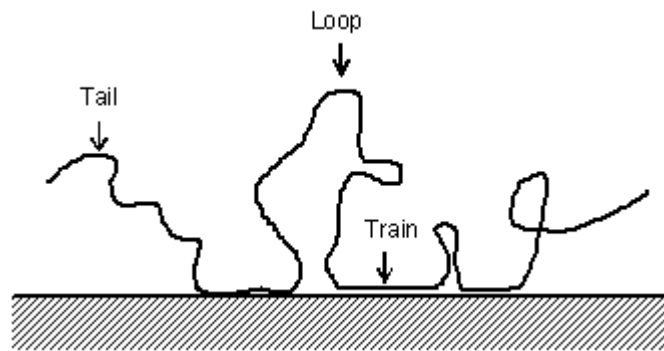
Zur Schaumstabilisierung können unter bestimmten Bedingungen auch Schwebstoffe beitragen, die in der Flüssigphase vorkommen [7]. Es handelt sich beispielsweise um Faserbruchstücke (z. B. Zellstoff-, Kunststoff- und Mineralfasern), Pigmente, Kalkseifen und Metallhydroxide [5]. Der Schaum kann sich dann zwischen den Feststoffen bilden. Durch Austrocknung wird eine hohe Festigkeit erreicht [5].

#### **1.1.4 Proteinschaum**

In der Lebensmitteltechnologie wird zwischen fettstabilisierten und proteinstabilisierten Schäumen unterschieden [3]. Die Herstellung des fettstabilisierten Lebensmittelschaums erfolgt durch Eintrag mechanischer Energie, die die native Membran der Fettkügelchen zerstört. Diese adsorbieren sich dann einfacher an der Grenzfläche und erhöhen die Stabilität des Schaums [3].

Die Herstellung der proteinstabilisierten Schäume, wie sie aus Schaumzuckerwaren und Desserts bekannt sind, erfolgt in mehreren Schritten. Nach einer Adsorption der Proteine an der Grenzfläche wird durch Veränderung der Bedingungen ihre Struktur modifiziert, wodurch es zur Stabilisierung des Schaums kommt. Die Eiweißmoleküle sind komplex aufgebaut und können sowohl durch nichtkovalente als auch durch kovalente (Sulfidbrücken) Bindungen interagieren, sodass auf der Grenzfläche viskoelastische Filme entstehen. Durch die zusätzliche Erhöhung der Viskosität der flüssigen Phase wird die Schaumstabilität zusätzlich verbessert [3].

Tierische und pflanzliche Proteine besitzen in Lösung sehr komplexe räumliche Strukturen. Diese erhalten oft erst durch Zerstörung (z. B. durch Denaturierung) die für die Schaumbildung geeignete Konformation [1]. In Molekülen von Proteinen sind hydrophobe und hydrophile Bereiche, die entweder eine kettenförmige („trains“) oder eine schleifenförmige („loops“, „tails“) Anordnung auf der Oberfläche ermöglichen (Abbildung 2).



**Abbildung 2:** Proteinadsorption an einer Grenzfläche (nach [12])

In Biogasanlagen werden Proteine mit Substraten in den Fermenter eingetragen. Sie werden aber auch im Reaktorinneren von den Mikroorganismen selbst produziert. Ihre Freisetzung erfolgt während des Zellstoffwechsels sowie infolge des enzymatischen Abbaus während der Autolyse. Manche Mikroorganismen scheiden extrazelluläre polymere Substanzen aus, die ihren Zusammenhalt mit anderen Zellen bzw. Partikeln sowie ihre Bindung an Oberflächen ermöglichen. Durch die Wirkung von physikalischen Prozessen wie z. B. Rühren werden Zellwände einer Scherbeanspruchung ausgesetzt, die zum Freisetzen von Stoffen mit oberflächenaktiven Eigenschaften führen kann ([13], [10]).

Fütterung von proteinreichen Substraten, wie Klee und Luzerne, kann im Pansen von Wiederkäuern den gleichen Effekt verursachen wie in einer Biogasanlage (ein umfassender Vergleich von Schaumbildung in Biogasanlagen mit der Blähung im Pansen wurde im Review [14] publiziert). Es wurde festgestellt, dass während des Verdauungsprozesses im Pansen aus Chloroplasten sog. Fraktion I-Proteine freigesetzt werden. Diese Proteine sind in Lösung kugelförmig. Gelangen sie aber an die Oberfläche, rollen sie sich ab, werden unlöslich und Schaum stabilisierend [15].

Neben der Beschaffenheit der Proteine selbst wirken auf die Schaumneigung im Prozess der anaeroben Gärung auch die Metabolite von Proteinen. Eiweiße beinhalten große Mengen an Stickstoff, gebunden in Form von Aminogruppen. Im Laufe der Vergärung wird der Stickstoff in Form von Ammonium freigesetzt. Durch verschiedene Einflüsse, wie z. B. Temperaturerhöhung und pH-Veränderung, kann es zu einer Dissoziation von Ammonium zu Ammoniak, einem starken Zellgift, kommen [16]. Das Absterben der Mikroorganismen infolge von der Ammoniakwirkung erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der übermäßigen Schaumbildung.

## 1.2 Folgen übermäßiger Schaumbildung in Biogasanlagen

Der Schaum in einer Biogasanlage ist ein sehr häufig vorkommendes Phänomen. Da er meistens ungefährlich ist, wird er nicht als Störfaktor angesehen. Allerdings kommt es ab und an zu exzessiver Schaumbildung, die dann mit ökonomischen Einbussen für den Biogasbetrieb einhergeht. Solcher Schaum verursacht in Biogasreaktoren Betriebsstörungen und Schäden ([7], [17], [18]), wie z. B. Krustenbildung auf der Reaktorwand und der Ausfall von Schiebern. Durch das Eindringen des Schaums in die Gas- und Kondensatleitungen kommt es zu deren Verschmutzung und Verstopfung. Aufgrund der Fixierung der Schaumfeststoffe werden Rezirkulatpumpen in ihrer Funktion gestört. Letztendlich kann eine übermäßige Schaumbildung zu Konstruktionsschäden an der Anlage führen und diese muss für die Zeit der Reparatur stillgelegt werden.

Des Weiteren treten Probleme mit der Prozesssteuerung im Biogasbehälter auf, weil die Messsonden durch den Schaum gestört werden. Schäumen kann zu einem umgekehrten Feststoffprofil mit höheren Feststoffkonzentrationen im oberen Teil des Reaktors und zur Bildung von Totzonen sowie zur Reduzierung des aktiven Volumens des Fermenters führen, sodass die Faulzeit verkürzt wird ([7], [10]). Bei starker Schaumbildung verschlechtert sich ebenfalls der Mischzustand im Medium – die Mikroorganismen in der Schaumphase werden nicht ausreichend mit Nährstoffen versorgt, womit die Prozessleistung beeinträchtigt wird [13].

Durch die Notwendigkeit der Zugabe von Antischaummitteln, durch Reparatur der kaputten Anlagenteile, aber auch durch Überstunden des Personals und die Reinigung entstehen zusätzliche Kosten ([9], [18], [19]). Die Folgekosten eines Schaumereignisses unterscheiden sich von Fall zu Fall. Sie können sich nur auf das genutzte Antischaummittel begrenzen oder aber auch durch Konstruktionsschäden mehrere Hunderttausend Euro betragen [20]. Westlund et al. [9] beschrieben ein zehnwöchiges Schaumereignis im Frühjahr 1996 in der Stufe der anaeroben Gärung einer schwedischen Kläranlage, die 2.000 m<sup>3</sup>/d Biogas produziert. Das Schaumproblem führte zur Reduktion der Gasproduktion um 40 %. Durch die Minderung der Elektrizitätsproduktion, zusätzliche Personalkosten, erhöhten Ölverbrauch und Polymernutzung in der Entwässerungsphase wurde der Gesamtschaden auf 150.000 USD beziffert.

## 1.3 Schaumvermeidungsmethoden

### 1.3.1 Prävention

Bei den Methoden der Schaumvermeidung steht an erster Stelle die Prävention. Durch umsichtiges Agieren kann der Anlagenbetreiber vor vielen Problemen bewahrt werden. Deswegen muss er seine Anlage wie einen lebenden Organismus betrachten. Er muss für seine Betonkuh denken. Eine echte Kuh reguliert die Futtereinnahme je nach momentaner Befindlichkeit. Bei einer Biogasanlage, die ähnlich wie ein Pansen funktioniert, muss diese Regulierung vom Bedienpersonal übernommen werden ([21], [14]).

Die Gefahr einer Schaumbildung muss auch bereits bei der Planung einer Biogasanlage beachtet werden. Bei der Strömungsführung ist zu berücksichtigen, dass Reaktorteile vermieden werden, die die Bewegung des Mediums behindern und Strömungen oder Aufwirbelungen an der Oberfläche verursachen. Eine Installation von rotierenden Einbauten ist von Vorteil, da diese den Schaum einer Scherbeanspruchung aussetzen und dieser dann zerstört wird. Eine Sprühanlage für Antischaummittel ist eine Notwendigkeit.

Weiterhin hat ein gutes Betriebsmanagement eine bedeutende präventive Rolle. Ungeeignete Betriebsführung kann eine exzessive Schaumbildung zur Folge haben. Hierzu zählen sowohl technische Fehler als auch die Nutzung von risikoreichen Substraten.

Für die Inbetriebnahme und nach Wartungsarbeiten ist genügend Zeit einzuplanen, damit ein allmähliches Anfahren der Biogasanlage ermöglicht wird. So haben die Mikroorganismen genügend Zeit, um sich an die neue Situation zu gewöhnen.

Für jede Anlage sollte ein optimaler Rühr- und Fütterungszyklus ermittelt werden. Plötzliche Temperaturänderungen müssen vermieden werden. Der Substratmix sollte ausgewogen sein, sodass es zu keiner Überlastung des Bioprozesses kommt [22]. Hier spielen auch die Fütterungsraten und -mengen eine wesentliche Rolle: Wenn diese nicht auf die Anlage abgestimmt sind, kann es zu Überfütterung kommen, und als Begleiteffekt einer Überlastung der Mikrobiologie wird Schaum gebildet. Übermäßige Fütterung mit leicht abbaubaren Substraten wie Obst- und Gemüseresten wird mit Schaumbildung in Verbindung gebracht [23]. Durch ihre schnelle Abbaubarkeit kommt es zur Anreicherung von Intermediaten des Biogasbildungsprozesses und zu Instabilitäten im Reaktor. Baserga [24] brachte das Phänomen der Übersäuerung in Zusammenhang mit übermäßiger Schaumbildung. Aus diesem Grund sollten diese Substrate in kleineren Mengen oder in Kombination mit neutralisierenden Rohstoffen in die Biogasanlage eingebracht werden ([23], [16], [25]).

Ebenso erhöht das Einbringen von Getreide sowohl in Form von Schrot als auch als Ganzpflanzensilage die Wahrscheinlichkeit eines Schaumereignisses. Vor allem Roggen spielt hier eine bedeutende Rolle. Der Mechanismus des Schaumpotenzials von Roggenmahlprodukten ist bisher nicht vollkommen verstanden worden. Meuser et al. [26]



identifizierten ein homogenes wasserlösliches Protein als schaumbildende Substanz während einer Knäckebrotherstellung aus Roggenmehl. Kohlenhydrate haben nach ihren Beobachtungen einen Einfluss auf die Stabilität des gebildeten Schaums: Pentosane wirken destabilisierend, während Fructosane den Schaum stabilisieren. Zehle [27] stellte fest, dass in Roggenprodukten auch Stärke stabilisierend wirkt. Außerdem fand er heraus, dass die Mahlfeinheit der Getreideprodukte für die Schaumstabilität eine wesentliche Rolle spielt.

Auch die Qualität der Substrate ist von großer Bedeutung. Wenn durch eine schlechte Abdeckung der Silage Schimmelbefall vorkommt, werden in dem Substrat Mycotoxine angereichert, die eine antibakterielle Wirkung haben und den Biogasprozess negativ beeinflussen ([28], [16]). Die besonders stark verdorbenen Teile der Silage sollten entsorgt und auf keinen Fall der Anlage zugeführt werden.

Die Wahrscheinlichkeit einer Schaumbildung kann auch durch eine ungünstige Konstruktion des Biogasfermenters, was v. a. Heiz- und Rührsysteme betrifft, beeinflusst werden [29]. Schlecht dimensionierte Heizapparate führen zur unzureichenden Wärmeübertragung. Dies hat eine Temperaturfluktuation zur Folge, die für empfindliche Mikroorganismen nicht akzeptabel ist [16]. Rühr- und Mischsysteme müssen auf der einen Seite für eine gute Durchmischung des Biogasreaktors sorgen, auf der anderen Seite dürfen sie die Mikroorganismenagglomerate nicht stören [30]. Darüber hinaus führt auch das Aufrühren von Sedimenten zur Schaumbildung. Pagilla et al. [18] verglichen zwei Systeme bezüglich der Durchmischung des Biogasbehälters. Sie fanden heraus, dass die Schaumneigung von mechanisch gerührten Systemen wesentlich niedriger war, als die von Mischsystemen, die auf einer Gasrückführung basierten.

### **1.3.2 Schaumbekämpfung**

Falls sich der Schaum im Biogasreaktor bereits gebildet hat, ist anzuraten, ihn zu beobachten und ggf. mit geeigneten Mitteln zu bekämpfen, damit kein Schaden entsteht. Dabei wird der bereits entstandene Schaum zerstört und, falls die Ursache für seine Bildung bekannt ist, seine weitere Produktion verhindert. Hierzu zählen Eingriffe in die Betriebsführung (Substratminimierung, Veränderung der Substratzusammensetzung, Änderungen im Rührmanagement usw.), aber auch die Zugabe von speziellen Chemikalien mit schaumzerstörender Wirkung, sog. Antischaummitteln. Eine Übersicht über Methoden, die in der Biotechnologie üblich sind und die Möglichkeiten ihrer Anwendung in der Biogaspraxis sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Obwohl es eine ganze Reihe von Schaumbekämpfungsmethoden gibt, ist die Auswahl der geeigneten Methode nicht immer einfach. Oft müssen mehrere Methoden ausprobiert werden, bis es zur Minderung des Schaumproblems kommt.

Tabelle 1: Schaumzerstörungsmethoden und ihre Anwendbarkeit in der Biogaspraxis ([19], [10], [16], [31], [32])

Verfahren	Prinzip	Vor-/Nachteile für Biogaserzeugung
<b>Thermische Verfahren</b>		
<b>Erhitzen</b>	Kontakt mit Heizflächen oder Dampf	+ universell - hoher Energiebedarf - Verkrustungen an den Wärmetauschern
<b>Mechanische Verfahren</b>		
<b>Rotierende Einbauten</b>	Scherbeanspruchung des Schaums	+ universell und einfach - Investitionskosten - schnell bewegte Teile - zusätzlicher Energiebedarf
<b>Ultraschall-Desintegration</b>	Zerstörung der Schaum stabilisierenden Strukturen (z. B. fadenförmige Mikroorganismen)	+ zusätzlicher Aufschluss von schwer abbaubaren Strukturstoffen + Zellaufschluss und Verflüssigung des Gärguts - zusätzlicher Energiebedarf
<b>Tropfenberegnung</b>	Zerschlagen von Lamellen durch rasches Aufsaugen der Flüssigkeit in die Adsorptionsschichten	+ wartungsfrei + niedrige Investitionskosten + auch für kleinblasige Schäume geeignet
<b>Chemische Verfahren</b>		
<b>Entschäumerzugabe zum Substrat</b>	Verminderung der Grenzflächenspannung des Substrats	+ sehr wirkungsvoll auch in der Schaumprävention + geringer apparativer Aufwand - enge Auswahl, es dürfen nur silikonfreie Entschäumer verwendet werden - zusätzliche Betriebskosten
<b>Aufsprühen des Entschäumers</b>	Verdrängen von Schaum stabilisierenden Stoffen von der Grenzfläche Beschleunigung des Drainage-Effekts Verminderung der Grenzflächenelastizität	+ zusätzlicher mechanischer Effekt durch Aufsprühen + schnellere Wirkung durch direkten Kontakt mit Schaum + sehr wirkungsvoll auch in der Schaumprävention + geringer apparativer Aufwand - enge Auswahl, es dürfen nur silikonfreie Entschäumer verwendet werden - zusätzliche Betriebskosten

### 1.3.3 Antischaummittel

Antischaummittel (ASM) und Entschäumer sind zwei Begriffe für eine Chemikaliengruppe, die Schaum zerstörend (bei ASM) bzw. Schaum inhibierend (im Fall der Entschäumer) wirken. Ihr Wirkprinzip ist aber gleich [2], und sie werden nachfolgend als Synonyme genutzt.

Entschäumer sind kompliziert formulierte Produkte, die grenzflächenaktive Stoffe, Öle und hydrophobe Partikel (z. B. Kieselsäure) mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  beinhalten. Die Form der hydrophoben Partikel ist von großer Bedeutung. Glatte Teilchen sind ineffektiv, während Partikel mit Oberflächenunebenheiten und scharfen Ecken auf den Schaum zerstörend wirken.

Allgemein gibt es zwei Arten von Entschäumern: wasserbasierte und ölbasierte Entschäumer, wobei die letzteren effektiver sind ([33], [2]). Die meisten Entschäumer, die auf Mineralölbasis entwickelt wurden, beinhalten allerdings kleine Mengen von freiem Silikonöl mit hydrophobem Siliziumoxid [2]. Solche Antischaummittel sind für Biogasanlagen nicht geeignet, da das Silizium in Form von Siloxan ins Biogas übergeht und zum Verschleiß im Motor des BHKWs durch Siliziumablagerungen führt [34].

Ein effektives Antischaummittel muss eine Reihe von Charakteristika aufweisen ([33], [1]). Es muss im zu entschäumenden Medium wenig löslich sein – nur so viel, dass es im Oberflächenfilm als Komponente noch vorhanden ist. Die Oberflächenspannung des Antischaummittels muss niedrig sein.

Aus der Differenz der Oberflächenspannungen der schäumenden Flüssigkeit ( $\gamma_{w/a}$ ) und des Entschäumers ( $\gamma_{o/a}$ ) ergeben sich zwei Koeffizienten. Wird zu dieser Differenz die Grenzflächenspannung zwischen Entschäumer und der schäumenden Flüssigkeit ( $\gamma_{w/o}$ ) addiert, spricht man von einem Eindringkoeffizienten ( $E = \gamma_{w/a} + \gamma_{w/o} - \gamma_{o/a}$ ). Wird die Grenzflächenspannung abgezogen, entsteht ein Spreitungskoeffizient ( $S = \gamma_{w/a} - \gamma_{w/o} - \gamma_{o/a}$ ). Im Fall eines effektiven Entschäumers müssen beide Koeffizienten positiv sein. Dies wird vor allem durch die geforderte niedrige Oberflächenspannung des Entschäumers erreicht.

Die wesentliche Funktion eines Entschäumers beruht in der Erhöhung der Geschwindigkeit des Zerreißens einer Lamelle, gefolgt von der Koaleszenz von zwei Blasen. Durch die vergrößerte Koaleszenzrate wird die durchschnittliche Blasengröße in der Flüssigphase erreicht [2]. Der Auftrieb einer durch die Vereinigung von zwei etwa gleich großen Blasen entstandenen Blase ist schon doppelt so groß wie der der ursprünglichen Blase. Es erfolgt also auch eine Beschleunigung der Entgasung [5].

Der erste Schritt im Prozess einer Entschäumung ist die Kollision eines Tröpfchens der Entschäumeremulsion mit der Gasblase, die ein Anheften des Entschäumers auf der Blasenoberfläche zur Folge hat. Dabei kommt es zur Verformung des Tröpfchens, das nun auf der Blasenwand die Form einer Linse angenommen hat [2]. Voraussetzung für dieses

Phänomen ist ein positiver Spreitungskoeffizient des Entschäumers [33]. Die Form der Linse kommt durch die Wirkung von zwei Kräften – der Grenzflächenspannung und der Gravitation – zustande. Falls hydrophobe Partikel die aktive Schaum brechende Komponente darstellen, ist ihre Platzierung in der Entschäumerlinse von großer Bedeutung [2]. Der fortschreitende Prozess der Ausbreitung führt zu einer Verringerung der Linsendicke. Der Entschäumer dringt bis zur anderen Seite der Lamelle durch und bildet in der Lamelle eine Brücke [5]. Dieser Prozess wird auch als Filmüberbrückung bezeichnet [33]. Die aufgetretenen Spannungen verursachen einen Bruch der Linse. Der entstandene Film ist weniger elastisch als der Tensidfilm, der zuvor die Lamelle stabilisierte. Diese Destabilisierung erleichtert das Reißen der Lamelle. Das Entschäumertröpfchen wird wieder freigesetzt und kann erneut aktiv werden [33].

Die wasserbasierten Entschäumer wirken auf der molekularen Ebene, indem sie die Schaum stabilisierenden oberflächenaktiven Substanzen und Polymere von der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit einfach verdrängen [2].

Obwohl es auf dem Markt eine große Auswahl von Entschäumern für Biogasanlagen gibt, ist die Wahl des geeigneten Entschäumers für den gegebenen Schaum letztendlich ein Versuch- und Irrtumsverfahren.



## 2 Zielstellung

Obwohl übermäßige Schaumbildung im Prozess der anaeroben Gärung eine hohe Relevanz hat, steht die Erforschung dieses Phänomens erst am Anfang. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu diesem Thema leisten, indem die ermittelten Ursachen der übermäßigen Schaumbildung im Biogasreaktor in der Praxis zusammengefasst sowie Effektivität und Wirkung der kommerziell verfügbaren Antischaummittel überprüft und verglichen werden.

Insbesondere werden dabei die folgenden Ziele angestrebt:

- Spezifikation von Ursachen der Schaumbildung im Biogasreaktor durch Proben- und Datenerfassung an großtechnischen Anlagen (Erfassung von risikoreichen Substraten, Untersuchung des Einflusses von Prozessführungsstrategien),
- Untersuchung des Prozesses der Schaumentstehung im Labormaßstab,
- Entwicklung eines Frühwarnsystems für die Schaumbildung im Biogasfermenter,
- Ermittlung und Vergleich der Effektivität ausgewählter Antischaummittel sowie ihres Einflusses auf den Biogasprozess.

In diesem Teilprojekt wurde das Augenmerk auf die physikochemischen Merkmale der Schaumbildung gelegt. Die mikrobiologische Seite des Problems der Schaumbildung in Biogasanlagen wurde vom Projektpartner GeoForschungsZentrum in Potsdam untersucht.



## **3 Material und Methoden**

### **3.1 Untersuchungen an großtechnischen Anlagen**

Die Untersuchung der Schaumbildung an großtechnischen Anlagen erfolgte auf zwei Ebenen. Einerseits wurde eine Umfrage unter Abfallbiogasanlagenbetreibern in Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen durchgeführt. Das Ziel dieser Aktion war es, die Erfahrungen vieler Anlagenbetreiber mit übermäßiger Schaumbildung im Biogasreaktor zusammenzubringen. Außer der Häufigkeit der Schaumereignisse und den Folgen der übermäßigen Schaumbildung wurden Erfahrungen mit Schaumbekämpfungsmethoden abgefragt.

Darüber hinaus wurden von Schaumbildung betroffene Anlagen besichtigt und beprobt. In diesem Teil wurden außer Abfallanlagen auch NawaRo-Anlagen in die Untersuchung mit einbezogen. Die Betriebsdaten der untersuchten Abfallanlagen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Daten der besichtigten NawaRo-Anlagen sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Namen der Anlagen wurden aus Datenschutzgründen kodiert. Die Biogasanlagen „NawaRo 9“ und „NawaRo 10“ waren stabil laufende Anlagen, von denen das Probenmaterial für Laborversuche entnommen wurde.

Die Biogasanlagen „Gül-Abfall“, „Nawaro“ und „Nawaro 2“ wurden über mehrere Monate regelmäßig beprobt, in den Anlagen „Abfall“ und „Nawaro 3“ wurde eine intensive Beprobung über mehrere Tage durchgeführt.



**Tabelle 2:** Betriebsdaten der untersuchten Abfallanlagen

Anlage	Substrate	Verfahren	Installierte elektrische Leistung	Verweilzeit	Anzahl der Fermenter	Durchmischung
<b>KS-Abfall</b>	Klärschlamm, Fettabscheiderinhalte	mesophil, einstufig	k. A.	20 d	6 (à 8.000 m <sup>3</sup> )	Umwälzung
<b>Gül-Abfall</b>	Schweine- und Rindergülle, biogene Abfälle aus Gewerbe, Handel und Industrie	mesophil, zweistufig	2x 469 kWel, (7,4 Mio. kWhe/a)	25 d	2x Hydrolyse (à 520 m <sup>3</sup> ) 2x Fermenter (à 2.300 m <sup>3</sup> )	Rührwerke
<b>Abfall</b>	Kartoffelabfälle, Speisereste, Fettabscheiderinhalte, Obst- und Gemüseabfälle, Altbrot, Getreideabsiebung	mesophil, einstufig	860 kWel	29 d	2 Fermenter (à 1.000 m <sup>3</sup> )	Umwälzpumpen und pneumatisch
<b>Abfall 2</b>	> 95 % Getreidespreu, < 5 % Fettabscheiderinhalte	mesophil, zweistufig (offene AHS)	k. A.	30-35 d	1 VSP (5.000 m <sup>3</sup> )	hydraulisch
<b>KF-Abfall</b>	Abfälle und Abwasser aus der Kartoffelverarbeitung	thermophil, einstufig	400 kWel	IC: 15 h BGA: 36 d	2 IC-Reaktoren, 1 LARAN <sup>®</sup> -Schlaufenreaktor	Umwälzung

VSP = Verfahren System Pfefferkorn, IC = Internal circulation

**Tabelle 3:** Betriebsdaten der untersuchten NawaRo-Anlagen

Anlage	Substrate	Verfahren	Installierte elektrische Leistung	Verweilzeit	Anzahl der Fermenter	Durchmischung
<b>Nawaro</b>	Mais- und Grassilage, Roggen-GPS, Roggenkorn	mesophil, einstufig	5 x 4,4 MWel	60-80 d	5 Module à 4 Fermenter (à 4.650 m <sup>3</sup> )	4 Rührwerke pro Fermenter
<b>Nawaro 2</b>	Rindergülle, Schweinegülle, Maissilage, Getreide	mesophil, einstufig	499 kWel	20 d	1 Fermenter (2.540 m <sup>3</sup> )	4 Rührwerke
<b>Nawaro 3</b>	Rindergülle, Maissilage	mesophil, zweistufig (offene AHS)	280 kWel	30 d	1 Hydrolyse (136 m <sup>3</sup> ), 1 Fermenter (1.252 m <sup>3</sup> )	Rührwerke
<b>Nawaro 4</b>	Mais- und Grassilage, Gerste-GPS, Roggen-GPS, Getreide, Hirse	mesophil, einstufig	40 x 500 kWel	50 d	40 Fermenter (à 2.575 m <sup>3</sup> )	Rührwerke
<b>Nawaro 5</b>	Schweinegülle, Mais- und Grassilage, Kartoffeln, Hirse	mesophil, einstufig	499 kWel	35 d	1 Fermenter (2.400 m <sup>3</sup> )	Rührwerke
<b>Nawaro 6</b>	Rinderjauche, Hühnertrockenkot, Maissilage	mesophil, einstufig	k. A.	k. A.	1 Fermenter (2.500 m <sup>3</sup> )	4 Rührwerke
<b>Nawaro 7</b>	Schweinegülle, Maissilage, Festmist, Hühnertrockenkot	mesophil, einstufig	340 kWel	180 d	1 Fermenter (2.218 m <sup>3</sup> )	Rührwerke
<b>Nawaro 8</b>	Anweilksilage, Getreideschrot, Maisschrot, Schweinegülle	mesophil, zweistufig	537 kWel	40 d	1 Hydrolyse (190 m <sup>3</sup> ), 2 Fermenter (à 1.000 m <sup>3</sup> )	2 Rührwerke pro Fermenter
<b>Nawaro 9</b>	Rindergülle, Maissilage, Grassilage, Getreide	mesophil, einstufig	500 kWel	25 d	1 Fermenter (1.380 m <sup>3</sup> ), 1 Nachgärer (1.380 m <sup>3</sup> )	Rührwerke
<b>Nawaro 10</b>	Rindergülle, Futterreste	mesophil, einstufig	370 kWel	31 d	1 Fermenter (3.500 m <sup>3</sup> )	2 Rührwerke

## **3.2 Analytische Methoden**

### **3.2.1 Untersuchung des Gärmaterials**

#### **3.2.1.1 Probenvorbereitung für Analysen**

Um eine ausreichende Homogenität der Proben für die physikochemischen Analysen zu gewährleisten, wurden die Proben vorbereitet. Für die Messung von FOS/TAC und der Oberflächenspannung wurden die ersten Proben zentrifugiert (20 min, 5.300 rpm und 20 °C, Gerät: Avanti 30 Centrifuge, Fa. Beckman). Die Analyseergebnisse wurden mit „Z“ gekennzeichnet. Später wurden die Proben vor der Messung lediglich durch ein Sieb (Maschenweite 0,75 mm) filtriert. Die Analyseergebnisse wurden dann mit „S“ gekennzeichnet. Gesiebte Proben wurden weiterhin zur Analyse von Ammonium-Stickstoff mit einer ammoniumsensitiven Elektrode sowie zur Bestimmung des Phosphatgehaltes genutzt.

Zur Messung von TOC/TN wurden die Proben anfangs mit einem handelsüblichen Pürierstab homogenisiert (bezeichnet als „P“), später wurden gesiebte Proben (Maschenweite des Siebs 0,75 mm) für die Analyse angewendet.

Für spektrophotometrische Analysen, die Bestimmung von organischen Säuren mit Hilfe der HPLC und die Elementaranalyse mittels ICP-AES wurden die Proben filtriert. Hierfür wurde eine Druckfiltrationseinheit (Gerät: SM 16 249, Fa. Sartorius) mit einem Nylon-Membran-Filter (Porengröße: 0,45 µm, Durchmesser: 47 mm, Fa. Whatman oder Pall) genutzt. Dieser Behandlungsschritt wird in Protokollen mit „F“ bezeichnet.

Die Bestimmung des Fettsäuremusters erforderte eine Extraktion als Vorbereitungsschritt. Nähere Angaben hierzu sind im Kapitel 3.2.1.2 angegeben.

Unbehandelte Proben („Originalproben“) wurden mit dem Index „O“ gekennzeichnet.

#### **3.2.1.2 Analytik des Gärmaterials**

Die Untersuchung der Biogasschäume, des Gärmaterials sowie der Gülleproben wurde nach den in Tabelle 4 aufgeführten Methoden durchgeführt. Die Bestimmungen des Rohproteingehalts, der Konzentrationen der flüchtigen organischen Säuren, des Schaumpotenzials und des Fettsäuremusters werden nachfolgend im Detail beschrieben.

**Tabelle 4:** Parameter und Verfahren zur Untersuchung von Gärmaterial

Parameter	Vorbehandlung der Probe	Verfahren/Gerät
TS	O	DIN 12880
oTS	O	DIN 12879
pH-Wert	Z oder S	Microprocessor pH-Meter pH95 (Fa. WTW)
FOS/TAC	Z oder S	Titrationmethode nach Nordmann [35]
Ammonium	F	DIN 38406 E5, Testkit Spektroquant® (Messbereich 0,01-3 mg/L NH <sub>4</sub> -N, Fa. Merck), photometrische Messung mit MultiLab P5 (Fa. WTW)
Ammonium	S	Elektrometrisches Verfahren mit einer gaselektiven NH <sub>3</sub> -Elektrode (NH500/2, Fa. WTW), VD LUFA Methodenbuch II 1995 (3.2.6)
o-Phosphat	S oder F	DIN EN ISO 6878, Testkit Spektroquant® (Messbereich 0,01-5 mg/L PO <sub>4</sub> -P, Fa. Merck), photometrische Messung mit MultiLab P5 (Fa. WTW)
Chlorid	F	Testkit Spektroquant® (Messbereich 2,5-250 mg/L Cl <sup>-</sup> , Fa. Merck), photometrische Messung mit SpektralPhotometer CADAS 200 (Fa. Dr. Lange)
TOC/IC/TC/TN	P oder S	TOC-VCSH/CSN mit einer TN-Einheit (Fa. Shimadzu)
Kohlenhydrate	F	Phenol-Schwefelsäure-Test nach DUBOIS [36]
mit Wasser eluierbare Komponenten	F	Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) (Spectroflame, Fa. Spectro Int.)
Oberflächen-spannung	Z oder S	Tropfenvolumen-Tensiometer (Lauda TV T-1, Fa. Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG)

### Bestimmung des Rohproteingehaltes

Die Konzentration des Rohproteins wurde mit einer Methode, die in Anlehnung an die Analyse nach Dumas zur Bestimmung des Gehaltes an N/Protein [37] entwickelt wurde, bestimmt. Hierbei werden der TN-Gehalt und die NH<sub>4</sub>-N-Konzentration (Tabelle 4) ermittelt. Der Rohproteingehalt wird dann mit Hilfe einer empirischen Formel berechnet:

$$\text{Rohprotein} = 6,25 * ([\text{TN}] - [\text{NH}_4\text{-N}] - [\text{NO}_3\text{-N}] - [\text{NO}_2\text{-N}]) \quad [\text{mg/L}] \quad [1]$$

TN Gesamt-Stickstoff („total nitrogen“) in der Probe [mg/L]

[NH<sub>4</sub>-N] Konzentration des Ammonium-Stickstoffs in der Probe bzw. im Filtrat [mg/L]

[NO<sub>3</sub>-N] Konzentration des Nitrat-Stickstoffs im Filtrat [mg/L]

[NO<sub>2</sub>-N] Konzentration des Nitrit-Stickstoffs im Filtrat [mg/L]

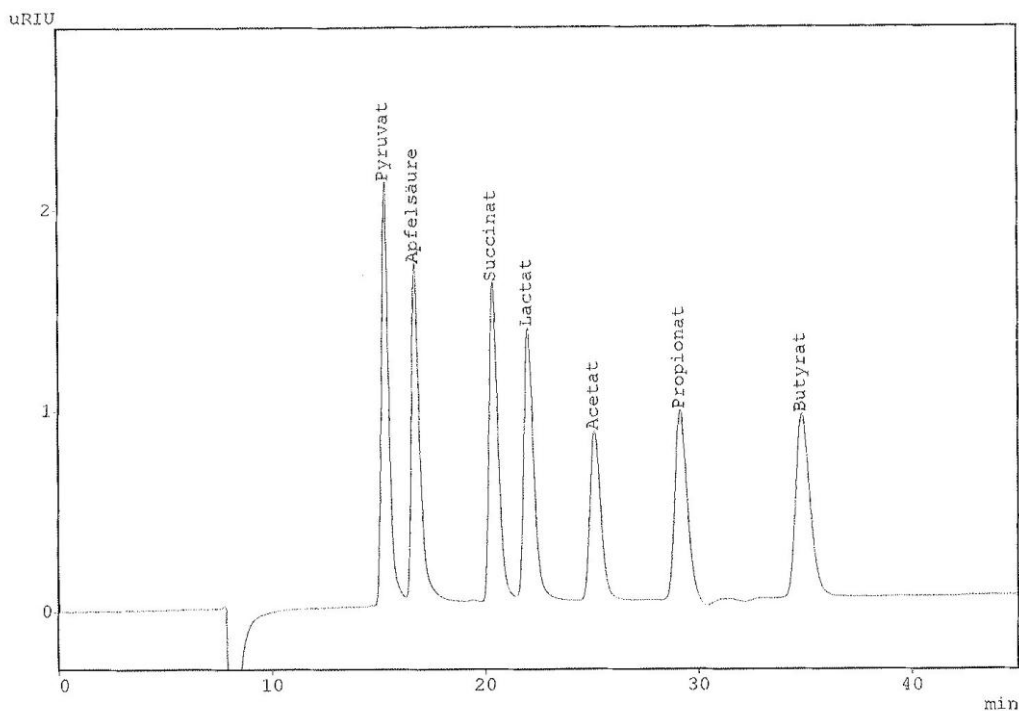
Aufgrund der niedrigen Konzentrationen von Nitrat und Nitrit im Gärmaterial wurde auf deren Vermessung verzichtet.

### Bestimmung der Konzentration der flüchtigen organischen Säuren

Die Bestimmung der Konzentrationen von flüchtigen organischen Säuren (v. a. Acetat, Propionat und Butyrat) in filtrierten Proben erfolgte mit Hilfe einer Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) der Fa. Shimadzu mit einem Detektor RID-10A. Als externe Standards wurden Lösungen der entsprechenden Salze mit Konzentrationen von 28,5 - 285 mg L<sup>-1</sup> eingesetzt. Die Auftrennung der Säuren erfolgte unter Bedingungen, die in Tabelle 5 dargestellt sind. Ein Beispielchromatogramm zeigt Abbildung 3.

**Tabelle 5:** Trennparameter in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

<b>Säule</b>	VA 300/7.8 Nucleogel Ion 300 OA
<b>Flussrate</b>	400 µL min <sup>-1</sup>
<b>Injektionsvolumen</b>	10 µL
<b>Eluent</b>	0,01 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (isokratisch)



**Abbildung 3:** Beispielchromatogramm zur Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren mit Hilfe einer HPLC

Alternativ wurde für die Bestimmung der organische Säuren eine Ionenchromatographie (IC) (DX 600, Fa. Dionex) mit unterdrückter Leitfähigkeitsdetektion genutzt. Als Betriebsparameter der Anlage konnten die Empfehlungen der Fa. Dionex zur Auftrennung

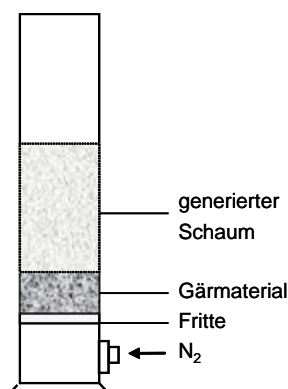
und Detektion von Oxocarbonsäuren (und ausgewählter Anionen) übernommen werden (Tabelle 6).

**Tabelle 6:** Trennparameter in der Ionenchromatographie

<b>Säule</b>	IonPac® AS 11-HC
<b>Flussrate</b>	1,5 mL min <sup>-1</sup>
<b>Temperatur</b>	30 °C
<b>Injektionsvolumen</b>	10 µl
<b>Eluent</b>	NaOH

### Bestimmung des Schaumpotenzials

Die Neigung einer Flüssigkeit zur Schaumbildung wurde mit Hilfe eines Schaumgenerators bestimmt. Hierbei handelt es sich um einen Messzylinder, der mit einer Fritte zum Gaseinblasen ausgestattet ist (Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Schaumgenerator zur Bestimmung des Schaumpotenzials einer Flüssigkeit

Das sog. Schaumpotenzial wurde als Volumen des generierten Schaums ( $V_{\text{Schaum}}$ ), der auf die Gasdurchströmungsgeschwindigkeit ( $F_{\text{N}_2}$ ) nach 5 Minuten Generationszeit bezogen wurde, berechnet:

$$\text{Schaumpotenzial} = \frac{V_{\text{Schaum}}[\text{mL}]}{F_{\text{N}_2}[\text{mL}/\text{min}]} \quad [\text{II}]$$

### Bestimmung des Fettsäuremusters

Das Fettsäuremuster wurde gaschromatographisch nach einer Extraktion in Anlehnung an Bligh & Dyer [38] und Morisson & Smith [39] bestimmt.

15 mL Probe wurden zentrifugiert (20 min, 5.300 rpm) und das Zentrifugat wurde entfernt. Ein Aliquot des Feststoffs (10-15 mg Trockensubstanz) wurde in 0,5 mL bidest. Wasser resuspendiert. Die Fettsäure-Extraktion erfolgte in einem Chloroform-Methanol-System:

Nach Zugabe von 1 mL Methanol und 2 mL Chloroform wurde die Lösung drei Minuten auf dem Vibromix (Fisons WirliMixer™) vermischt. Eine weitere Extraktionsstufe erfolgte durch Zugabe von 0,5 mL bidest. Wasser und erneutem Schütteln auf dem Vibromix für 30 Sekunden. Die Phasentrennung wurde durch eine zehninütige Zentrifugation bei 3.000 rpm (Sepatech Labofuge 200, Fa. Heraeus) erreicht. Die Chloroform-Phase (untere Flüssigkeitsphase) wurde mit Hilfe einer Pasteurpipette entnommen und in ein 2-mL-Autosampler-Fläschchen übertragen. Das Chloroform wurde durch Begasung mit Stickstoff verdampft. Die Veresterung der Fettsäuren erfolgte durch Zugabe von 0,6 mL Methanol im Gemisch mit dem Katalysator Bortrifluorid. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei 95 °C für 15 Minuten in einem Trockenschrank (SLM 500, Memmert) inkubiert. Ein weiterer Extraktionsschritt erfolgte durch Zugabe von 0,3 mL Wasser und 0,3 mL Hexan und dem gemeinsamen Vermischen auf dem Vibromix für eine Minute. Die Hexanphase wurde danach in einen Gaschromatograph (System 5890 Series II GC, mit der Software Chemstation und dem RTE-Integrator, Fa. Hewlett-Packard) für die Messung überführt. Die Bestimmung des Fettsäuremusters wurde im Department Umweltbiotechnologie des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung durchgeführt.

### 3.2.2 Bestimmung des Methananteils im Biogas

Die Bestimmung des Anteils von Methan, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff im Biogas wurde mit Hilfe einer Gaschromatographie mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD) durchgeführt. Die Technischen Daten des Geräts sind der Tabelle 7 zu entnehmen. Für die Kalibrierung des Geräts wurde ein Methan-Stickstoff-Gasgemisch (80 % Methan, 20 % Stickstoff) genutzt.

**Tabelle 7:** Technische Daten des GC-WLD Gerätes

Komponente	Kennzahlen
GC-WLD Gerät	Agilent GC 6850 WLD
Temperaturprogramm	Isotherm (Detektor: 150-155 °C)
Trennsäule	HP Plot (Mol-Sieb-Säule), Maße: 30 m x 0,32 mm x 0,12 µm
Trärgas	Argon

Der Methangehalt des trockenen Gases wurde wie folgt berechnet (nach VDI 4630 [40]):

$$c_{\text{CH}_4}^{\text{tr}} = c_{\text{CH}_4}^{\text{f}} \frac{p}{p - p_w} [\text{Vol. - \%}] \quad [\text{III}]$$

$c_{\text{CH}_4}^{\text{tr}}$  Methankonzentration im trockenen Gas [Vol.-%]

$c_{\text{CH}_4}^{\text{f}}$  Methankonzentration im feuchten Gas [Vol.-%]

$p$  Druck des Gases zum Zeitpunkt der Ablesung [hPa]

$p_w$  Wasserdampfdruck in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur [hPa]

### **3.2.3 Bestimmung der enzymatischen Aktivitäten von Protease, Esterase und Phosphatase**

#### **3.2.3.1 Probenvorbereitung**

Die enzymatische Aktivität wurde im Zentrifugat gemessen. Hierfür wurden 50 mL Probenmaterial für 10 Minuten bei Raumtemperatur und 13.000 rpm (Avanti 30 Centrifuge, Fa. Beckman) zentrifugiert. Es wurde lediglich die extrazelluläre Enzymaktivität ermittelt. Zur Messung der Absorption wurde ein Cadas 200 Spektralphotometer (Fa. Dr. Lange) genutzt.

#### **3.2.3.2 Bestimmung der Proteaseaktivität im Gärmaterial**

Die Aktivität des Enzyms Protease wurde in Anlehnung an Thiel & Hattingh [41] und Mshandete et al. [42] bestimmt. 5 mL Zentrifugat wurden mit 5 mL einer 20-g/L-Caseinlösung (in Kaliumphosphatpuffer, pH 7,0) für 2 h in einem Wasserbad (Kompaktschüttler mit Inkubator TH15, KS 15, Fa. Edmund Bühler) bei 37 °C inkubiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 5 mL des Reaktionsgemisches entnommen und die Reaktion wurde durch Zugabe von 0,5 mL 70 %iger Perchlorsäure gestoppt. Die Lösung wurde gründlich gemischt und dann 15 Minuten stehen gelassen. Danach wurde sie für 30 Minuten bei 5 °C und 63.000 g zentrifugiert (Zentrifuge KR25i, Fa. Jouan). Die Absorption des Zentrifugats wurde bei 280 nm gegen eine verdünnte Caseinlösung gemessen. Die Enzymaktivität der Protease wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Proteaseaktivität} = (A_1 - A_2) \times 21,25 \left[ \frac{\text{mg}_{\text{Protein}}}{\text{mL}_{\text{Zentrifugat}} \times d} \right] \quad \text{[IV]}$$

A<sub>1</sub> Absorption der behandelten Probe

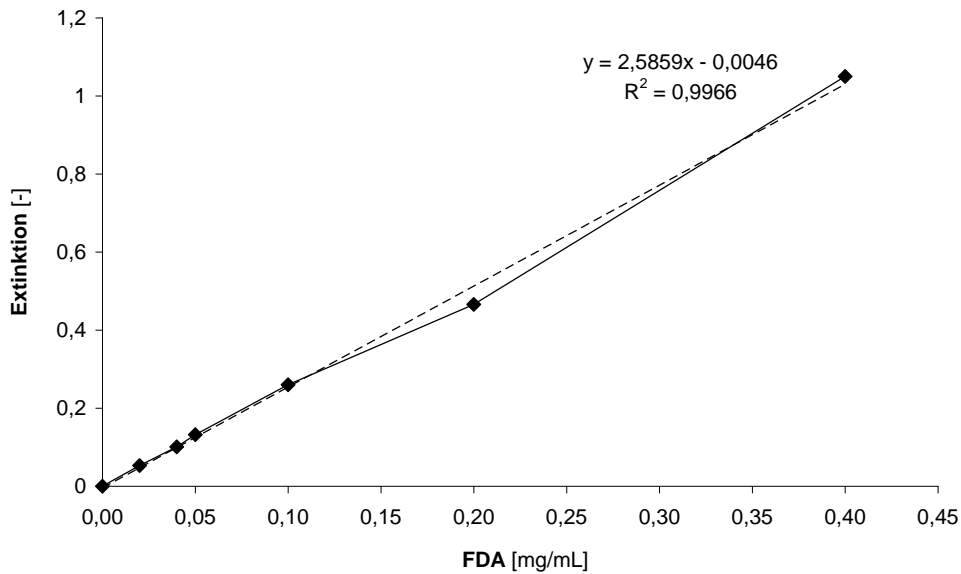
A<sub>2</sub> Absorption des Blanks (sofortige Zugabe der Perchlorsäure zum Zentrifugat-Casein-Gemisch)

#### **3.2.3.3 Bestimmung der Esteraseaktivität im Gärmaterial**

Als Grundlage für die Bestimmung der Aktivität des Enzyms Esterase wurden die Arbeiten von Tielen [43] und Obst [44] genutzt. Der Nachweis basiert auf der Hydrolyse von Fluoreszin-Diacetat (FDA) zum Farbstoff Fluoreszin durch mikrobielle Aktivität.

9 mL Zentrifugat wurden mit 1 mL TRIS-HCl-Puffer (pH 7,5) und 10 µL 20 mM FDA-Reagenz (Fluoreszin-Diacetat in Aceton) vermischt und 60 Minuten bei 30 °C inkubiert (Kompaktschüttler mit Inkubator TH15, KS 15, Fa. Edmund Bühler). Die enzymatische Reaktion wurde durch Kältezufuhr gestoppt, indem das Reaktionsgemisch bei 4 °C und 10.000 rpm (Avanti 30 Centrifuge, Fa. Beckman) zentrifugiert wurde. Die Absorption des Zentrifugats wurde bei 490 nm gegen den Blindwert (Probenzentrifugat ohne Zugabe von Reagenzien) gemessen. Zur Ermittlung der Esteraseaktivität als Menge des umgesetzten FDA pro mL und Tag wurde eine Kalibriergerade erstellt (Abbildung 5).





**Abbildung 5:** Kalibriergerade für die Bestimmung der Esteraseaktivität

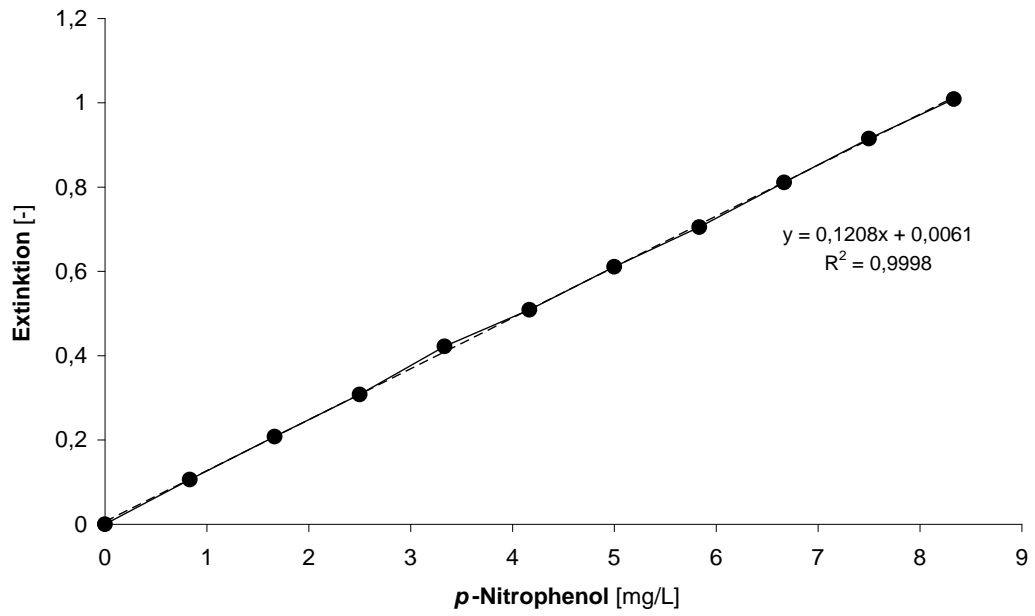
### 3.2.3.4 Bestimmung der Phosphataseaktivität im Gärmaterial

Die Bestimmung der Aktivität der sauren und alkalischen Phosphatase erfolgte in Anlehnung an Ashley & Hurst [45]. Die Vorgehensweise der Analyse war für beide Phosphatasen gleich; der einzige Unterschied lag im genutzten Puffer: für die Bestimmung der Aktivität der alkalischen Phosphatase wurde ein  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -/ $\text{NaHCO}_3$ -Puffer (pH 10,3) verwendet, die Bestimmung der Aktivität der sauren Phosphatase wurde im Citronensäure-/Trinatriumcitrat-Puffer (pH 4,2) durchgeführt.

1 mL Probenzentrifugat wurde mit 2 mL 1 % (w/v) *p*-Nitrophenylphosphat-Dinatriumsalz (gelöst im jeweiligen Puffer) vermischt und 90 Minuten bei 37 °C inkubiert (Kompaktschüttler mit Inkubator TH15, KS 15, Fa. Edmund Bühler). Die enzymatische Reaktion wurde durch Zugabe von 2 mL 0,2 M NaOH gestoppt. Die Absorption der Reaktionslösung wurde bei 410 nm gegen den Blank gemessen. Als Blank diente 1 mL Probenzentrifugat in 5 mL Pufferlösung. Für die Quantifizierung wurde eine Kalibriergerade des Reaktionsprodukts *p*-Nitrophenol hergestellt (Abbildung 6).

Die Phosphataseaktivität wurde als Menge des freigesetzten Phosphats pro mL Supernatante und Tag ermittelt. Dabei entspricht ein Mol *p*-Nitrophenol einem Mol Phosphat [41]:

$$\text{Phosphataseaktivität} = c_{\text{Phosphat}} \times 0,0072 \times 16 \left[ \frac{\mu\text{mol}}{\text{mL} \times \text{d}} \right] \quad [\text{V}]$$



**Abbildung 6:** Kalibriergerade für die Bestimmung der Phosphataseaktivität

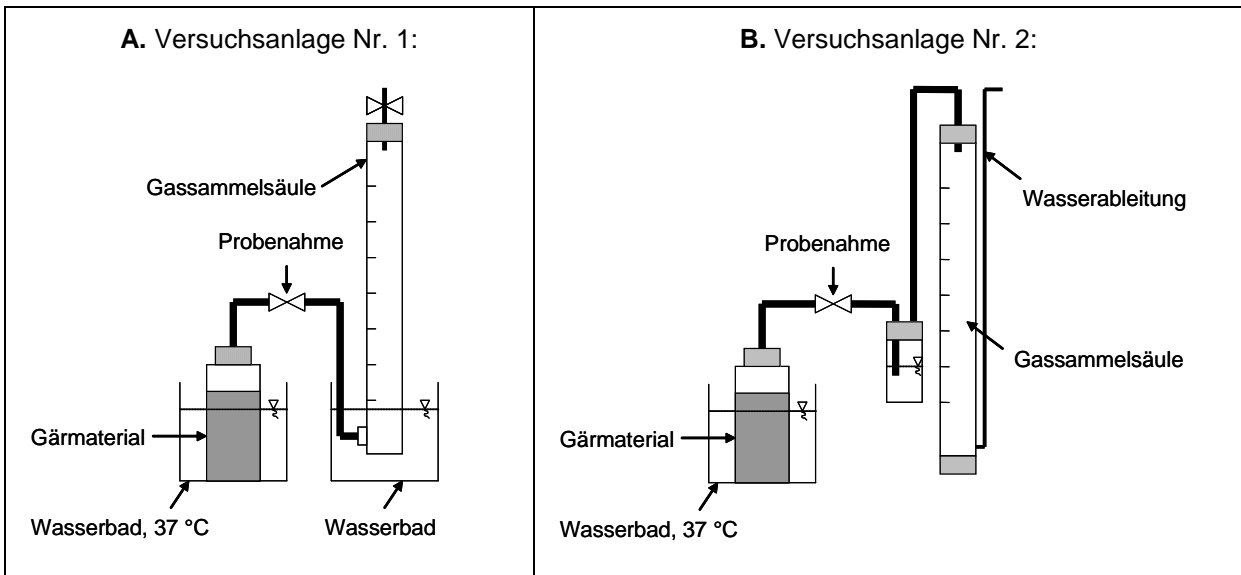
### 3.3 Laborversuche

#### 3.3.1 Versuchsanlagen

##### 3.3.1.1 Anaerobe Vergärungsanlagen

Versuche zur Untersuchung des Einflusses der Antischaummittel und Störstoffe auf den Biogasbildungsprozess wurden in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 4630 [40] in anaeroben Vergärungsanlagen durchgeführt. Es wurden zwei Anlagen aufgebaut. Die Schemata der Versuchseinheiten der zwei Anlagen sind in Abbildung 7 dargestellt. Die Versuchsanlage Nr. 1 (Abbildung 7A) beinhaltete sechs Versuchseinheiten, die Versuchsanlage Nr. 2 (Abbildung 7B) war mit zehn Versuchseinheiten ausgestattet.

Die 250-mL- bzw. 500-mL-Schottflaschen wurden mit Versuchsmaterial befüllt und gasdicht verschlossen. Die Quantifizierung des gebildeten Biogases erfolgte mit Hilfe einer Gassammelsäule, die über einen Schlauch mit der Schottflasche verbunden war. Dieser Schlauch enthielt einen 3-Wege-Hahn zur Beprobung der Gasphase. Das Gassammelrohr war im Fall der Versuchsanlage 1 unten offen und in einem Wasserbad eingetaucht. Bei der Versuchsanlage 2 erfolgte die Wasserableitung aus der Gassäule durch einen Schlauch, der im unteren Bereich der Säule angeschlossen war. Die Inhalte der Schottflaschen wurden durch tägliches Schütteln durchmischt.



**Abbildung 7:** Schemata der Versuchseinheiten der anaeroben Vergärungsanlagen 1 (A) und 2 (B)

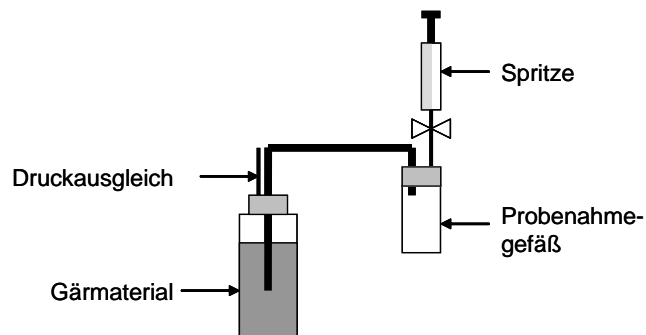
Die ermittelten Mengen an Biogas wurden mit Hilfe der Formel [VI] in Normliter berechnet [40].

$$V_0^{\text{tr}} = V \times \frac{(p - p_w) \times T_0}{p_0 \times T} \text{ [mL}_N\text{]} \quad \text{[VI]}$$

- $V_0^{\text{tr}}$     Volumen des trockenen Gases im Normzustand [mL<sub>N</sub>]
- $V$         Volumen des produzierten Gases [mL]
- $p$         Druck der Gasphase zum Zeitpunkt der Ablesung [hPa]
- $p_w$       Wasserdampfdruck in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur [hPa]
- $T_0$       Normtemperatur [K]
- $p_0$       Normdruck [hPa]
- $T$         Temperatur des Biogases bzw. Umgebungstemperatur [K]

### 3.3.1.2      Versuchsapparatur für Batch-Versuche

Versuche zur Untersuchung des Schaumbildungsprozesses wurden in 1-L-Schottflaschen durchgeführt, die zum Zweck der regelmäßigen Probenahme durch einen Schlauch mit einem Probenahmegefäß verbunden waren (Abbildung 8). Mit Hilfe einer Spritze wurde in der Probenahmegefäß Unterdruck erzeugt, sodass das Gärmaterial aus der Gärflasche durch den Schlauch in das Probenahmegefäß gelangte. Durch flexible Positionierung des Schlauches konnte wahlweise Gärmaterial oder Schaum beprobt werden.



**Abbildung 8:** Apparatur zur Entnahme von Proben aus Batch-Versuchen

### **3.3.2 Versuchsdurchführung**

#### **3.3.2.1 Herstellung eines Modellschaums**

Für die Herstellung des Modellschaums war eine ähnliche Stabilität wie von realen Biogasschäumen ausschlaggebend. Als Maß für die Stabilität der Schäume wurde die Veränderung des Schaumvolumens mit der Zeit zugrunde gelegt. Zwei Biogasschäume (aus einer Laboranlage des UFZ und aus der BGA „Nawaro 4“) wurden in einem 500-mL-Becherglas auf ihre Stabilität untersucht, indem die Abnahme der Schaumhöhe mit der Zeit aufgezeichnet wurde. Über die sich verändernden Schaumhöhen ließen sich die Veränderungen des Volumens bestimmen. Alle Werte wurden auf das Startvolumen (zum Zeitpunkt  $t = 0$ ) bezogen, um die relative Schaumvolumenabnahme zu ermitteln.

Die Experimente zur Entwicklung des Modellschaums wurden mit Eiweißpulver (Fa. BÄKO Gruppe Nord) durchgeführt. Zur Herstellung der Modellschäume wurden Lösungen von 100, 80, 60, 40, 20, 10, 5 und 2 g/L Eiweißpulver (in destilliertem Wasser) hergestellt. Die Mischungen wurden zwei Minuten lang mit einem handelsüblichen Haushaltsmixer (Modell: HM-628 AWH, Fa. Aera Rundfunk und Fernseh GmbH, Rührstäbe, Stufe 2) geschlagen. Danach wurde die unebene Oberfläche zügig mit einem Löffel glattgestrichen und dies als Zeitpunkt  $t = 0$  angenommen. In zeitlichen Abständen von fünf bis zehn Minuten wurden die Schaumhöhen mittels Lineal abgelesen (auch bei Phasentrennung von Eiweißpulverschäum und Wasser galt nur die tatsächliche Schaumhöhe). Diese Schaumhöhen wurden in Schaumvolumina umgerechnet und auf das Startvolumen der jeweiligen Mischung bezogen, womit sich die relative Schaumvolumenabnahme ergab. Alle Modellschaumversuche mit den unterschiedlichen Anteilen an Eiweißpulver wurden 3 bis 4 mal wiederholt, aus den Einzelergebnissen wurden die jeweiligen Mittelwerte und die zugehörige durchschnittliche relative Abweichung ermittelt.

#### **3.3.2.2 Untersuchung des Prozesses der Schaumentstehung**

##### **Ermittlung der Fähigkeit ausgewählter Substrate, Schaum im Gärmaterial zu generieren**

Zu jeweils 500 g Gärmaterial aus der Biogasanlage „Nawaro 9“, das zuvor durch ein 5 mm Sieb gefiltert wurde, wurden in 1 L-Schottflaschen verschiedene Mengen von Substraten gegeben, die potenziell Schaumbildung im Gärmaterial unterstützen (Tabelle 8). Die Schottflaschen wurden bei 37 °C in einem Wasserbad über Nacht kultiviert. Am darauf folgenden Tag wurde die Schaumentwicklung beobachtet, indem der entstandene Schaum gemessen und in Relation zur Gesamthöhe des Flascheninhaltes gestellt wurde. Darüber hinaus wurden Proben von Schäumen und Gärresten entnommen und analysiert. Dabei wurden Fettsäuremuster sowie die Konzentrationen des Rohproteins und des Glucose-

Äquivalents bestimmt. Die Probenahme des Gärmaterials erfolgte mit Hilfe der in der Abbildung 8 dargestellten Apparatur.

**Tabelle 8:** Substrate, die potenziell Schaumbildung im Gärmaterial unterstützen

Substrat	Hersteller / Lieferant	Zudosierte Menge
Eiweißpulver	BÄKO Gruppe Nord	5 g
Pektin A	Roth (4510.1)	10 g
Fettabscheiderinhalt	Großküche	50 mL
Zuckerrübensilage	DBFZ	10 g
Hühnerkot frisch	Bauernhof	5 g
Hühnerkot trocken*	Bauernhof	10 g
Gelatine	Applichem (A 1693,1000)	5 g
Molkereiabwasser	BGA „Abfall“	50 mL
Roggenschrot	BGA „Nawaro 2“	10 g

\* „Hühnerkot trocken“ entstand aus „Hühnerkot frisch“ durch eine Trocknung (5 Std. bei 105 °C)

### Untersuchung des Prozesses der Schaumbildung auf enzymatischer Ebene

Es wurden zwei Versuche durchgeführt. Vier Schottflaschen wurden mit jeweils 500 mL Gärmaterial (einmal aus der BGA „Nawaro 9“ und einmal aus der BGA „Gül-Abfall“) befüllt. Das Gärmaterial war zuvor durch ein 5-mm-Sieb gefiltert und einen Tag bei 37 °C temperiert worden. Zwei Ansätze dienten als Kontrolle, in zwei weiteren Flaschen wurden 10 g Eiweißpulver zugegeben. Die Flaschen wurden im Laufe des Versuchs in einem Wasserbad mit 37 °C temperiert. In regelmäßigen Abständen wurden Proben entnommen und analysiert. Dabei wurden die Aktivitäten der Enzyme Protease, Esterase, saure und alkalische Phosphatase bestimmt. Zur Probenahme diente die in Abbildung 8 dargestellte Apparatur. Die Versuche liefen jeweils drei Tage.

### **3.3.2.3 Untersuchungen von Antischaummitteln**

#### Untersuchte Antischaummittel

Für die Untersuchung wurden Antischaummittel ausgewählt, die von den Biogasanlagenbetreibern empfohlen wurden oder die silikonfrei und dadurch für den Biogasprozess geeignet sind. Die einzelnen Antischaummittel wurden mit Nummern kodiert, um der Wettbewerbsfähigkeit der Hersteller nicht zu schaden. Zusammensetzung und Preise sind in der Tabelle 9 aufgelistet.

**Tabelle 9:** Zusammensetzung und Preise der untersuchten Antischaummittel

Bezeichnung	Zusammensetzung	Preis [€ / L] bzw. [€/kg]
ASM 1	Fettsäuren, Fettsäureester, langkettige Alkohole	5-6*
ASM 2	Fettsäuren, Fettsäureester, langkettige Alkohole	5-6*
ASM 3	Fettsäureester, Alkohole	3,5-5,6*
ASM 4	natürliche Fette, Fettsäuren, Alkohole, Emulgatoren	3,5-5,6*
ASM 5	Paraffinöl, Fettsäurederivate, nichtionogene Emulgatoren, geringe Mengen Kieselsäure	wird nicht mehr angeboten
ASM 6	5-Komponenten-System aus Fettsäure-Ester, Fettalkoholen und Kieselsäure	4
RAPSÖL	Fettsäuren	1,4

\* Preis je nach bestellter Menge

### Wirkung von Antischaummitteln auf die Oberflächenspannung eines Realschaums

Zum Biogasschaum aus der Biogasanlage „Abfall“ wurde das jeweilige Antischaummittel (Tabelle 9) zugegeben, sodass folgende Endkonzentrationen im Schaum entstanden: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 1; 10 Vol.-%. Die Oberflächenspannung des entstandenen Gemischs wurde mit Hilfe eines Tropfenvolumensometers (Tabelle 4) bestimmt. Die Messungen wurden als Doppelbestimmungen durchgeführt.

### Wirkung von Antischaummitteln auf Modellschaum in einem Schaumgenerator

Unterschiedliche Mengen von Antischaummitteln (Tabelle 9) wurden dem Modellschaum zugegeben (0,5 %ige Lösung von Eiweißpulver in destilliertem Wasser) und die Schaumbildung von 50 mL Lösung durch Einblasen von Stickstoff (10 L/h) über einen definierten Zeitraum (5 min) generiert. Nach Beendigung der Begasung wurde das gebildete Schaumvolumen abgelesen. Das Schaumpotential wurde als Volumen des Schaums bezogen auf die Gasdurchströmungsgeschwindigkeit berechnet (Formel 2). Im Ansatz ohne Antischaummittel wurde 683 mL Schaum gebildet, d. h. das Schaumpotenzial des Modellschaums war 4,1 mL/(mL<sub>N2</sub>/min). Jede Messung wurde einmal wiederholt.

### Ermittlung der Effektivität der Antischaummittel

Zu 500 g des frischen Gärmaterials aus der Biogasanlage „Nawaro 10“, das zuvor durch ein 5-mm-Sieb gefiltert worden war, wurden in einer 1-L-Schottflasche 10 g Eiweißpulver (Eiweißpräparat, Fa. BÄKO Gruppe Nord) und 1 bzw. 0,1 g Antischaummittel zugegeben. Als Kontrolle diente ein Ansatz ohne Zugabe von Antischaummittel. Im Laufe der drei bis vier

darauf folgenden Tage wurde täglich die Höhe des gebildeten Schaums gemessen. Nach jeder Messung wurde der Schaum durch Schütteln zerstört.

### Ermittlung des Einflusses der Antischaummittel auf den Biogasproduktionsprozess

Der Versuchsansatz enthielt Gärmaterial aus dem Nachgärer der Biogasanlage „Nawaro 9“, das vor dem Versuch durch ein 5-mm-Sieb gesiebt und bei 37 °C ein bis fünf Tage ausgegast worden war (in den ersten Versuchen fünf Tage, später wurde die Ausgärdauer auf einen Tag verkürzt). Das Gärmaterial wurde vor dem Versuchsstart mit 1,5 g Glucose und 2 mL eines Antischaummittels vermengt. Das Versuchsmaterial wurde mit ausgegastem Leitungswasser verdünnt, sodass der Trockensubstanzgehalt des Versuchsansatzes bei 5 % lag. Vor dem Versuchsstart waren in jeder 250-mL-Schottflasche 200 g Versuchsmaterial vorhanden. In jeder Versuchsserie war ein Kontrollansatz ohne Antischaummittel. Jede Kontroll- und Versuchsvariante mit Antischaummitteln wurde dreifach angesetzt.

Die Schottflaschen wurden in ein Wasserbad (37 °C) gestellt (Abbildung 7). Das gebildete Biogas wurde an jedem Arbeitstag abgelesen. Zweimal wöchentlich wurde der Methangehalt des Biogases bestimmt (s. Kapitel 4.2.2). Als Abbruchkriterium für die Versuche galt die Regel, dass die Rate des täglich produzierten Biogases weniger als 1 % des bis zu dem Zeitpunkt angefallenen Biogasgesamtvolumens betragen muss [40].

### Einfluss von Antischaummitteln auf den Biogasprozess auf enzymatischer Ebene

Im Versuch zur Untersuchung der Schaumentstehung auf enzymatischer Ebene (s. Kapitel 3.3.2.2) wurde auch der Einfluss der Antischaummittel auf den Biogasprozess untersucht. Dabei wurden zum Gemisch aus 500 g gesiebttem Gärmaterial aus der Anlage „Nawaro 9“ und 10 g Eiweißpulver noch 5 g Antischaummittel ASM 1 bzw. ASM 6 (Tabelle 9) zugegeben. Im Laufe des Versuchs wurden die Enzymaktivitäten von Protease, Esterase und alkalischer und saurer Phosphatase ermittelt. Darüber hinaus wurden flüchtige organische Säuren analysiert. Zur Probenahme diente die in Abbildung 8 dargestellte Apparatur. Der Versuch lief 135 Stunden.





## **4 Ergebnisse und Diskussion**

### **4.1 Untersuchung der Ursachen von übermäßiger Schaumbildung in Praxisanlagen**

#### **4.1.1 Umfrage unter Abfallanlagenbetreibern**

Die Relevanz des Problems der Schaumbildung in Biogasreaktoren wurde untersucht, indem eine Umfrage unter Betreibern von 18 Abfallanlagen in Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen durchgeführt wurde. Die Eckdaten dieser Anlagen sind in der Tabelle 3 zusammengefasst. Die Interviews fanden telefonisch statt, fünf Anlagen wurden besucht. Es wurden Erfahrungen, vor allem über die Ursachen und Folgen der übermäßigen Schaumbildung im Biogasreaktor sowie über Präventions- und Bekämpfungsmaßnahmen abgefragt. Die Ergebnisse der Umfrage wurden in Moeller et al. [20] veröffentlicht und sind in der Tabelle 10 zusammenfassend dargestellt.

Von achtzehn Betreibern waren fünfzehn bereit, eine Auskunft über die Schaumbildung in ihrem Biogasreaktor zu geben. Zwölf Betreiber (d. h. 80 % der Auskunftgeber) gaben an, dass sie bereits Erfahrungen mit Schaumbildung im Fermenter hatten; zwei Betreiber berichteten über übermäßige Schaumbildung in der biologischen Entschwefelungsstufe. Allgemein war ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Schaumbildung im Biogasreaktor und der Nutzung von spezifischen Substraten zu erkennen. Weiterhin wurden suboptimales Betriebsmanagement, wie z. B. Überfütterung, oder Nährstoffmangel als Folge eines unausgewogenen Substratangebots als Ursache des Schäumens erkannt.

Der Schaum wurde am häufigsten mit der Änderung des Betriebsmanagements (z. B. Erhöhung der Rührintensität, Anpassung der Substratzufuhr) bekämpft. Weiterhin wurden Prozesshilfsstoffe genutzt, um eine übermäßige Schaumbildung in den Griff zu bekommen. Neben Nährstoffmischungen wurden von einigen Betreibern auch Entschäumer angewendet. Zur Nutzung von Antischaummitteln gab es unterschiedliche Meinungen. Allgemein wurde primär Rapsöl als billiges Antischaummittel verwendet. Aber auch verschiedene kommerzielle Entschäumer wurden mit mehr oder weniger Erfolg zur Schaumbekämpfung genutzt. Die im Rahmen der Umfrage von den Betreibern erwähnten Antischaummittel wurden im Labor auf ihre Effektivität untersucht (nähere Informationen im Kapitel 4.2.3).

Ein Anlagenbetreiber berichtete, dass während eines extremen Schaumereignisses die Dachkonstruktion des Biogasfermenters beschädigt wurde. Die Kosten der Beseitigung des Schadens wurden auf 500.000 € beziffert.

**Tabelle 10:** Ergebnisse der Umfrage unter Betreibern von Biogasanlagen, in denen biogene Rest- und Abfallstoffe verarbeitet werden, zur Schaumbildung im Biogasreaktor [20]

BGA	Schaumbildung	Häufigkeit der Schaumbildung	Vermutete Ursachen der Schaumbildung	Bekämpfungsmaßnahmen	Antischaummittel
<b>Sachsen:</b>					
1	ja	1 x jährlich	Tenside, tierisches Eiweiß uvm.	Verdünnen, Pegel absenken	ja
2	ja	immer	unbekannt	Rühren	nein
3	ja	nur am Anfang	unbekannt		
4	ja	früher	Nährstoffmangel, Überfütterung	„Hungerkur“, Anpassung des Fütterungsregimes	nein
5	keine Auskunft				
6	keine Auskunft				
<b>Sachsen-Anhalt:</b>					
7	ja	einmal	Keine Informationen mehr vorhanden, weil es schon lange her ist.		
8	nein				
9	nein (Schaumproblem nur in der Entschwefelungsstufe)				
10	ja	k. A.	Aufarbeitung von Resten aus der Bioethanolproduktion	k. A.	
11	ja	2 x jährlich	Nährstoffmangel	Zugabe einer Nährstoffmischung	ja
12	ja	regelmäßig	unbekannt	Verdünnen des Substrates mit Wasser	ja
13	ja	einmal	Überfütterung	Minderung der Substratzufuhr	nein
<b>Thüringen:</b>					
14	ja	manchmal			
15	keine Auskunft				
16	ja	früher	eipweißhaltige Schlachtabfälle, cellulosehaltige Abfälle aus Papierfabrik	Der Betreiber hat alles Mögliche ausprobiert, aber nichts hat maßgeblich geholfen.	k. A.
17	nein (Schaumproblem nur in der Entschwefelungsstufe)				
18	ja	regelmäßig	Fettabscheiderinhalte	Minderung der Substratzufuhr	k. A.

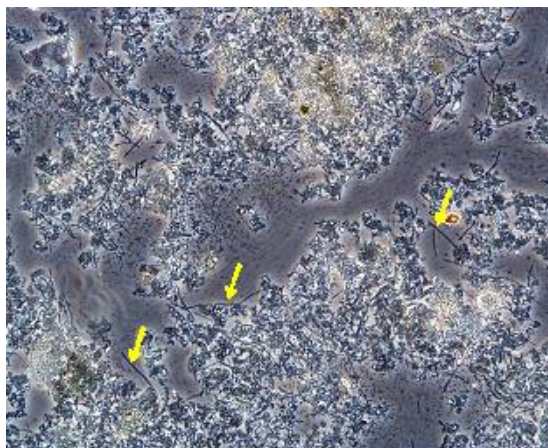
## 4.1.2 Untersuchung der Schaumereignisse in großtechnischen Biogasanlagen

### 4.1.2.1 Abfall-Biogasanlagen

#### KS-Abfall

Das Klärwerk „KS-Abfall“ verfügt über sechs 35 Meter hohe Biogasreaktoren mit jeweils 8.000 m<sup>3</sup> Reaktorvolumen, die in mesophiler Betriebsweise arbeiten. Die Reaktorinhalte werden mit Hilfe von Umwälzpumpen zweimal täglich umgewälzt. Die Verweilzeit betrug zum Zeitpunkt des Besuchs 20 Tage. Die Biogasreaktoren wurden mit einer Mischung von Primär- und Überschussschlamm beschickt. Zusätzlich wurden in einem der Bioreaktoren (Nr. 3) Fettabscheiderinhalte verwertet.

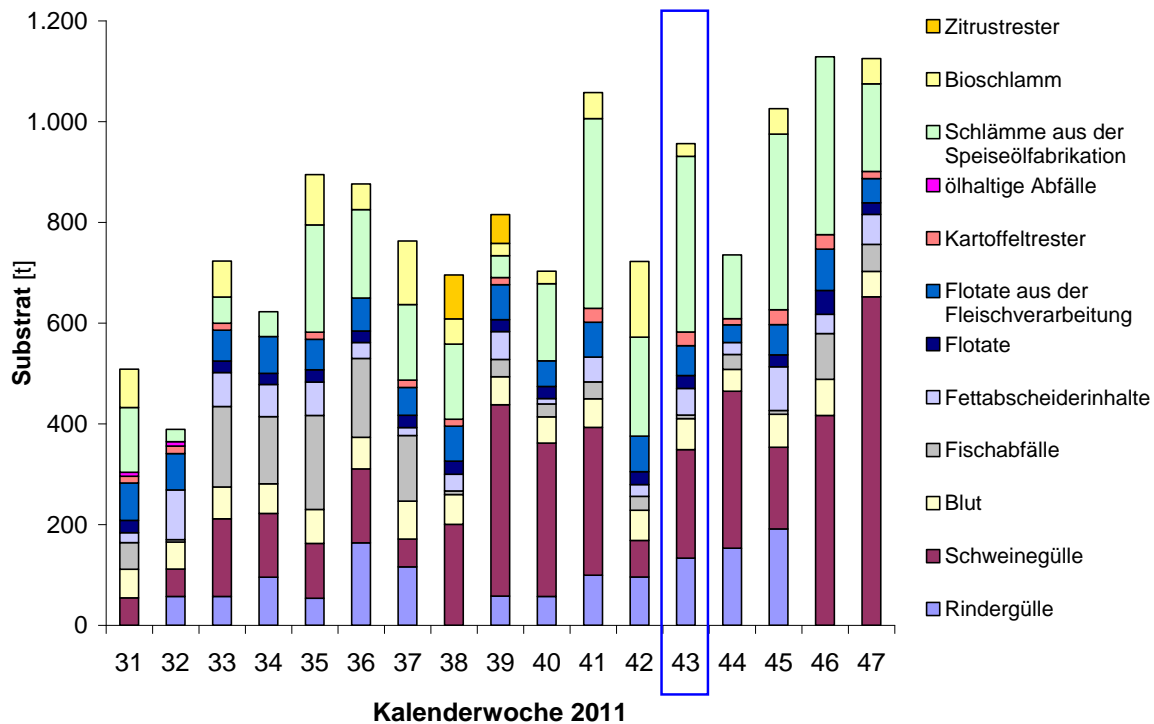
Zum Zeitpunkt des Besuches gab es ein Schaumereignis im Biogasreaktor Nr. 3. Die Reaktoren 1, 2 und 3 wurden beprobt, aus dem Überlauf des Biogasreaktors 3 wurde eine Probe von Schaum entnommen. Die Proben wurden anschließend im Labor analysiert. Die Analyseergebnisse sind in der Tabelle 22 zusammengefasst. Diese Daten deuten auf einen ausgewogenen Gärprozess hin [16]: die FOS/TAC-Werte liegen unter 0,1, die Konzentrationen des Ammonium-Stickstoffs und der niedrigen organischen Säuren (Acetat, Propionat, Butyrat) sind auch gering. Allerdings wurde bei einer mikroskopischen Analyse der Proben die Anwesenheit von fadenförmigen Mikroorganismen festgestellt (Abbildung 9). Aus diesem Grund wurden weitere Analysen dem Projektpartner Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ Potsdam überlassen. Die Bildung und Stabilisierung von Schaum als Folge der Anwesenheit von fadenförmigen Mikroorganismen (v. a. *Microthrix parvicella*) ist ein allgemein bekanntes Problem, das in Kläranlagen und deren Faultürmen sehr häufig vorkommt [10].



**Abbildung 9:** Mikroskopische Aufnahme des Schaums aus dem Reaktor 3 der Biogasanlage „KS-Abfall“ (Vergrößerung: 1:200). Die gelben Pfeile zeigen auf fadenförmige Mikroorganismen.

## Gül-Abfall

Die Biogasanlage „Gül-Abfall“ ist eine Abfallanlage, die jährlich 50 Tausend Tonnen Schweine- und Rindergülle und 30 Tausend Tonnen biogene Abfälle verwertet. Das Fütterungsdiagramm dieser Anlage für den Zeitraum August bis November 2011 ist in Abbildung 10 dargestellt.

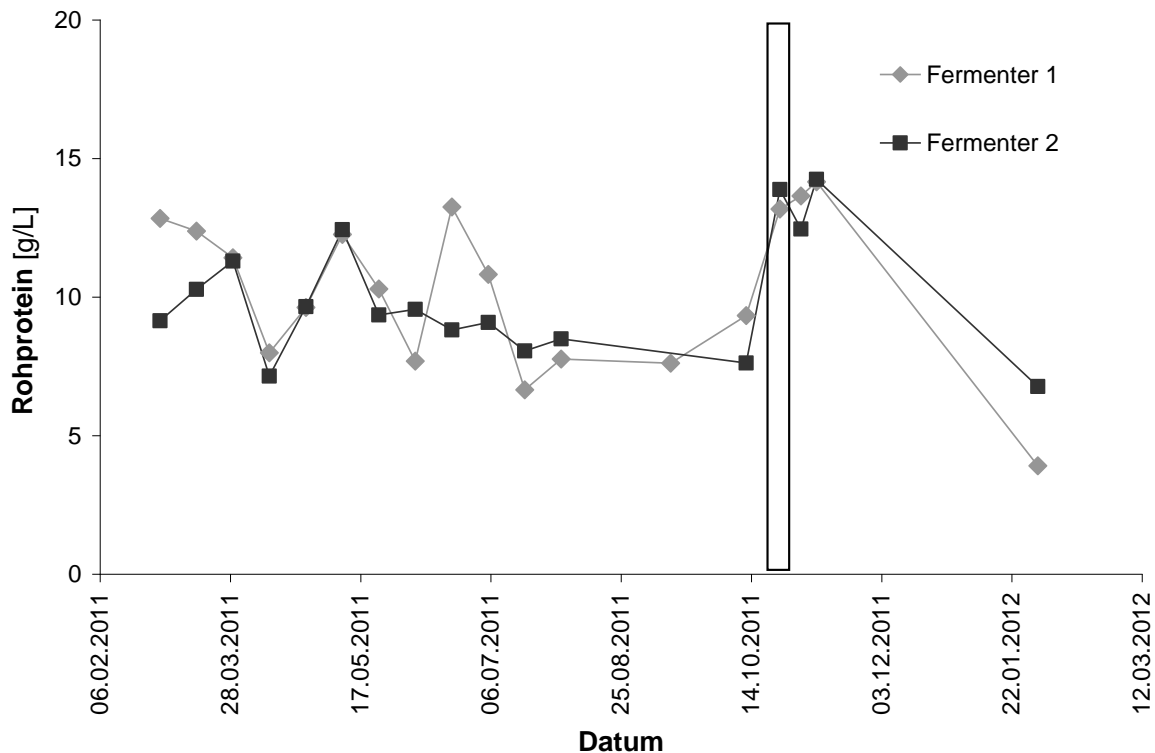


**Abbildung 10:** Fütterungsdiagramm der Biogasanlage „Gül-Abfall“ (Der Zeitraum des Schaumereignisses ist im Diagramm mit einem blauen Viereck gekennzeichnet.)

Der Betreiber der Biogasanlage „Gül-Abfall“ reagierte auf den Aufruf in der Zeitschrift „Biogas Journal“, der vom Verbundprojekt konzipiert worden war und sich an Betreiber gerichtet hatte, die in ihrer Anlage Prozessstörungen wie Schaum- bzw. Schwimmschichtbildung haben. Der Betreiber gab an, bisher keine Probleme mit der Schaumbildung gehabt zu haben, allerdings befand sich in seiner Anlage eine dicke Schwimmschicht. Im Jahr 2010 wurden in den zwei Fermentern der Anlage jeweils fünf Proben entnommen. Die Ergebnisse der Analysen dieser Proben befinden sich in der Tabelle 23. Weiterhin wurde die Anlage im Zeitraum vom 1.3.2011 bis 1.2.2012 im zwei-Wochen-Rhythmus beprobt. Das Ziel der Langzeitbeprobung war es, Unterschiede zwischen dem stabilen und dem instabilen Zustand der Biogasanlage anhand der analytischen Daten zu erkennen, um eventuell einen Frühwarnindikator für übermäßige Schaumbildung zu identifizieren. Die Proben wurden mit einem Kurierdienst gekühlt über Nacht ins Labor gebracht, wo sie am nächsten Tag aufgearbeitet und analysiert wurden. Die Analysenergebnisse der Langzeitbeprobung sind im Anhang in den Tabellen 24, 25, 26 und 27 zusammengefasst.

Die Analysen deuten auf einen ausgewogenen Biogasprozess hin. Die FOS/TAC-Werte lagen zwischen 0,1 und 0,2, die Konzentrationen der flüchtigen organischen Säuren überschritten nie 1 g/L. Auffallend sind allerdings die hohen Ammonium-Stickstoff-Konzentrationen, die am Anfang der Langzeitbeobachtung Werte von bis zu 4 g/L erreichten. Im Fermenter 1 wurden am 10.5.2011 erhöhte Konzentrationen der flüchtigen organischen Säuren festgestellt: 2,1 g/L Acetat, 0,14 g/L Propionat und 0,02 g/L Butyrat. Daraus resultierte auch ein relativ hoher FOS/TAC-Wert von 0,31. Die Konzentration von Ammonium-Stickstoff lag dagegen mit 2,96 g/L im Rahmen der üblichen  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen von anderen Proben dieser Anlage. Der Grund für diese abnormal erhöhten Säure-Werte blieb allerdings ungeklärt - die Gasproduktion lief stabil und es war kein Störfall gemeldet worden.

Im Zeitraum vom 25. bis 27. Oktober kam es in der Anlage „Gül-Abfall“ zu einem Schaumereignis. Zunächst war der Fermenter 2 betroffen, dann kam es zur Schaumbildung auch im Fermenter 1. Im Hydrolyse-Fermenter wurde kein Schaum beobachtet. Als Ursache der Schaumbildung wurde eine plötzliche Erhöhung der Betriebstemperatur in den Fermentern von 35 °C auf 38 °C festgestellt. Andere Betriebsparameter blieben unverändert, die Substratzusammensetzung war der Aussage des Anlagenfahrers nach seit längerer Zeit gleich. Zur Vorbeugung eines Schadens, der durch die Verstopfung der Gasleitung mit Schaum verursacht werden könnte, wurde der Pegel des Gärguts in beiden Fermentern herabgesetzt. Damit wurde eine Unterrührung des Schaums mit den Rührwerken erreicht. Die Analyseergebnisse zeigten in dieser Zeit keine ausschlaggebenden Veränderungen gegenüber dem stabilen Zustand der Anlage. Sowohl die FOS/TAC-Werte als auch die Konzentrationen von Ammonium-Stickstoff und flüchtigen organischen Säuren blieben konstant. Es ist davon auszugehen, dass die Funktion der Biozönose der Anlage durch die Temperaturerhöhung nicht maßgeblich gestört worden war. Warum es zur Bildung von Schaum kam, kann nur spekuliert werden. Es kann sein, dass sich durch die Temperaturerhöhung die Löslichkeit des Kohlenstoffdioxids im Wasser verändert hatte und dadurch größere Mengen dieses Gases entweichen waren [Telschow, persönliche Mitteilung]. Die erhöhte Freisetzung von  $\text{CO}_2$  allein konnte aber nicht die Bildung eines Schaums verursacht haben, d. h. die Wände der Gasblasen mussten stabilisiert werden. Dies wäre durch eine Steigerung der Protein- und Schleimstoffkonzentration aufgrund der erhöhten Sterblichkeit der Zellen möglich. Tatsächlich gab es einen Anstieg des Proteingehaltes im Gärmaterial zwischen dem 12. und 25. Oktober von 9,3 g/L auf 13,2 g/L im Fall des Fermenters 1 und von 7,6 auf 13,9 g/L bei Fermenter 2 (Abbildung 11). Solche Erhöhung war allerdings im Verlauf der Langzeitbeobachtung im Fermenter 1 schon einmal zwischen 7. und 21. Juni 2011 zu verzeichnen gewesen, ohne dass eine Störung des Biogasprozesses beobachtet wurde.



**Abbildung 11:** Verlauf der Konzentration des Rohproteins in den Fermentern 1 und 2 der Biogasanlage „Gül-Abfall“ während der Langzeitbeobachtung (Das Schaumereignis ist im Diagramm mit einem Viereck gekennzeichnet.)

## Abfall

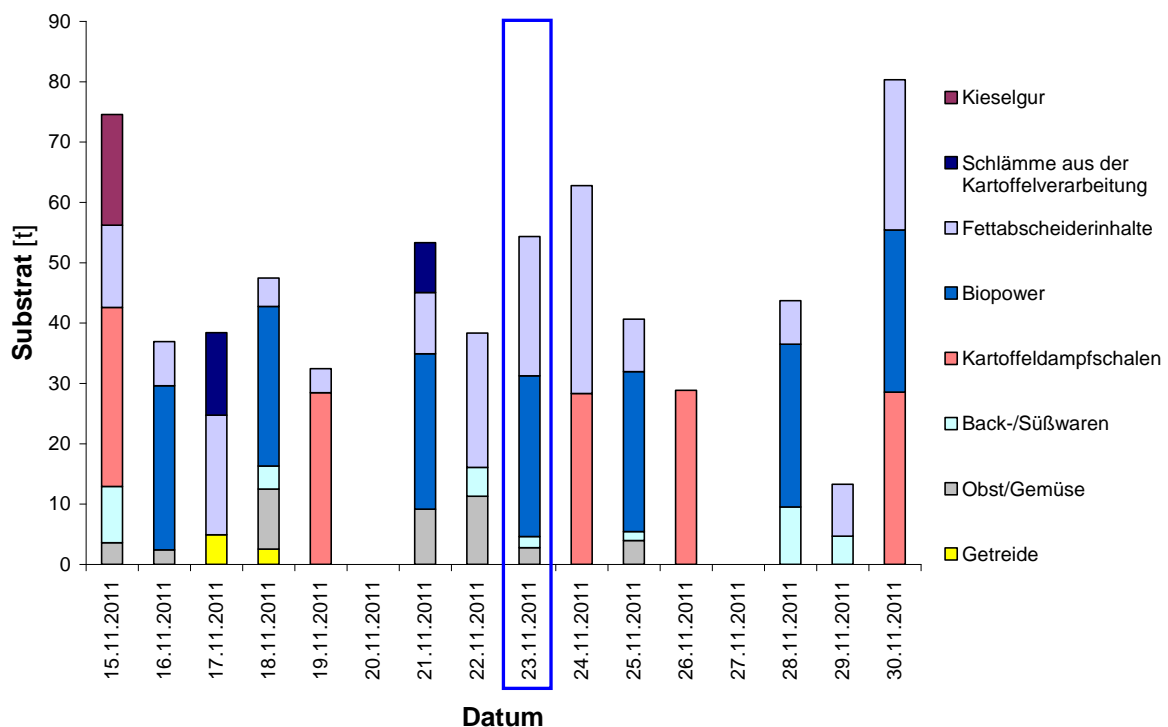
Die zwei Reaktoren der Biostabanlage „Abfall“ waren ursprünglich Faultürme einer früheren Kläranlage, die nicht mehr im Betrieb ist. Der Betreiber reagierte auf den Aufruf in der Zeitschrift „Biogas Journal“ (s.o.), da er häufig in den zwei Reaktoren seiner Anlage Schaum bekämpfen musste. Die Reaktoren sind mit einem Notüberlauf ausgestattet, sodass dort bei übermäßiger Schaumbildung Schaum austreten kann.

Zum Zeitpunkt des ersten Besuchs am 24. August 2011 kam es in der Regel zweimal wöchentlich zu einem Schaumereignis. Der Anlagenbetreiber identifizierte als Ursache der regelmäßigen Schaumbildung die Lieferung von Spülwasser aus einer Molkerei und Milchfett. Als Entschäumer wurde Rapsöl verwendet. Drei Liter Öl wurden gemeinsam mit Wasser im Gasraum des Bioreaktors versprüht. Danach verschwand der Schaum innerhalb kürzester Zeit.

Während des ersten Besuchs wurden eine Gärmaterial- und eine Schaumprobe entnommen. Aus den Analyseergebnissen dieser Proben (Tabelle 28) geht hervor, dass es sich in diesem Fall um keinen Proteinschaum handelt, da der Rohproteingehalt im Gärmaterial mit 14,8 g/L deutlich höher lag als die Konzentration des Proteins im Schaum (2,8 g/L). Allerdings waren die Konzentrationen der flüchtigen organischen Säuren im Schaum höher als im Gärmaterial. Die Acetatkonzentration ist zwar in beiden Proben gleich hoch (0,6 g/L),

dafür sind die Konzentrationen von Propionat (0,16 g/L) und Butyrat (0,04 g/L) im Schaum höher als im Gärmaterial (Propionat: 0,06 g/L, Butyrat nicht nachweisbar). Die erhöhte Konzentration der flüchtigen organischen Säuren spiegelt sich auch im FOS/TAC-Wert wider (Schaum: 0,24, Gärmaterial: 0,19).

Im November 2011 wurde vom Projektpartner GeoForschungsZentrum Potsdam eine Intensivbeprobung vorgenommen, die die tägliche Beprobung des Gärguts beinhaltet. Im Fall eines Schaumereignisses wurde auch Schaum beprobt. Das Fütterungsdiagramm der Anlage im Zeitraum der Probenahme ist in Abbildung 12 dargestellt.



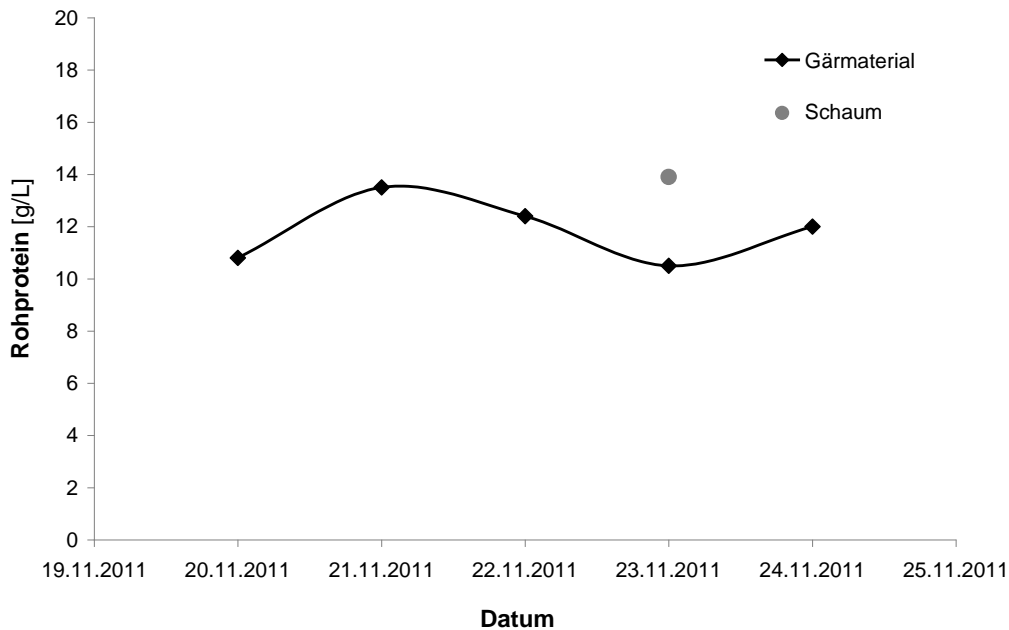
**Abbildung 12:** Fütterungsdiagramm der Biogasanlage „Abfall“ während der Intensivbeprobung im November 2011 (Das Schaumereignis ist im Diagramm mit einem blauen Viereck gekennzeichnet. Biopower ist ein Einzelfuttermittel für Biogasanlagen, das von der Fa. Berndt GmbH aus Speiseresten produziert wird. Molkereiabwasser wird als Fettscheiderinhalt in die Datenbank der Anlage eingepflegt.)

Im Zeitraum vom 17. bis 22. November kam es wider Erwarten zu keiner Schaumentwicklung. Der Betreiber sah den Grund für das Ausbleiben der sonst regelmäßigen Schaumbildung in einer Lieferung von 18 t Brauerei-Kieselgur am 15. November, die seiner Erfahrung nach die Schaumentstehung mindert. Am 23. November wurde dann letztendlich als Folge der Zugabe von Milchfett Schaum gebildet. Die Proben vom 20. bis 24. November 2011 wurden gekühlt per Kurierdienst ins Labor gebracht und analysiert (Ergebnisse: Tabelle 11 und Tabelle 29).

Während der Intensivbeprobung bewegte sich die Konzentration des Rohproteins im Gärmaterial zwischen 10,5 und 13,5 g/L (Abbildung 13). Am Tag, an dem sich der Schaum



entwickelte, erreichte dieser Wert sein Minimum. Im Schaum wurde eine höhere Konzentration des Rohproteins (13,9 g/L) als im Gärmaterial (10,5 g/L) gemessen.



**Abbildung 13:** Zeitlicher Verlauf der Rohproteinkonzentration in Proben aus der Intensivbeprobung im November 2011

Außerdem wurden im Schaum 2,5-mal höhere Konzentrationen des Gesamtkohlenstoffs im Vergleich zum Gärmaterial detektiert (Tabelle 29). Diese große Differenz kann nicht lediglich durch Anwesenheit von Protein erklärt werden. Aus diesem Grund wurden weitere Analysen vorgenommen, um noch andere kohlenstoffhaltige Substanzen im Schaum zu finden. Da im Gärmaterial eine höhere Konzentration von Kohlenhydraten als im Schaum war, schieden Polysaccharide als wesentlicher Bestandteil des Schaums aus. Die Oberflächenspannung im Schaum war niedriger als im Gärmaterial, d. h. im Schaum wurden oberflächenaktive Substanzen angereichert. Eine Erklärung bietet die Analyse des Fettsäuremusters: Der Schaum beinhaltete einen sechsfach höheren Anteil an Ölsäure als das Gärmaterial (Tabelle 11). Andere Fettsäuren waren im Schaum entweder im gleichen Maße oder weniger präsent als im Gärmaterial. Im Fettsäuremuster des Milchfetts (Tabelle 12) dominierte eindeutig die Palmitinsäure - diese ist im Schaum nur geringfügig erhöht im Vergleich zum Gärmaterial. Die zweite bedeutsame Komponente des Milchfetts stellte gerade die Ölsäure dar.

**Tabelle 11:** Fettsäuremuster der Proben aus der Intensivbeprobung der Biogasanlage „Abfall“ im November 2011

Datum	20.11.2011	21.11.2011	22.11.2011	23.11.2011	23.11.2011	24.11.2011
Säure [%]	Gärmaterial	Gärmaterial	Gärmaterial	Gärmaterial	Schaum	Gärmaterial
<b>Palmitinsäure</b>	43,9	31,9	34,6	39,3	41,4	40,7
<b>Palmitolein-säure</b>	10,5	8,68	3,13	5,61	1,00	6,32
<b>Stearinsäure</b>	21,0	13,0	15,7	20,5	12,7	16,8
<b>Ölsäure</b>	7,61	6,71	7,50	6,80	38,8	5,48
<b>Vaccensäure</b>	3,67	32,6	32,0	20,2	0,13	25,6
<b>Linolsäure</b>	7,10	4,74	5,44	4,24	5,4	4,88
<b>Linolensäure</b>	6,16	2,33	1,59	2,45	0,57	3,39

Es ist davon auszugehen, dass während der Intensivbeprobung im November 2011 ein Proteinschaum entstanden war. Bei seiner Bildung wurde Ölsäure in den Schaum mitgerissen. Welche Rolle die Ölsäure bei der Schaumbildung bzw. -stabilisierung spielte, konnte bisher nicht geklärt werden.

**Tabelle 12:** Fettsäuremuster des Milchfetts und des Fettabscheiderinhaltes aus der Biogasanlage „Abfall“ sowie eines Fettabscheiderinhaltes aus einer Großküche (als Referenz)

	Milchfett aus der BGA „Abfall“	Fettabscheiderinhalt aus der BGA „Abfall“ (März 2012)	Fettabscheiderinhalt aus einer Großküche
<b>Palmitinsäure</b>	69,6	36,7	35,7
<b>Palmitoleinsäure</b>	5,65	1,60	3,82
<b>Stearinsäure</b>	1,02	0,25	2,00
<b>Ölsäure</b>	19,3	11,8	5,68
<b>Vaccensäure</b>	0,00	48,1	48,2
<b>Linolsäure</b>	3,44	0,68	1,61
<b>Linolensäure</b>	0,94	0,78	2,98

Im Frühjahr 2012 wurde in der Anlage „Abfall“ keine regelmäßige Schaumbildung mehr beobachtet, die in Verbindung mit der Zugabe von Milchfett auftreten würde. Als Grund wurde vom Betreiber die Stabilisierung der Gärmasse durch Zugabe von altem Brot angegeben.

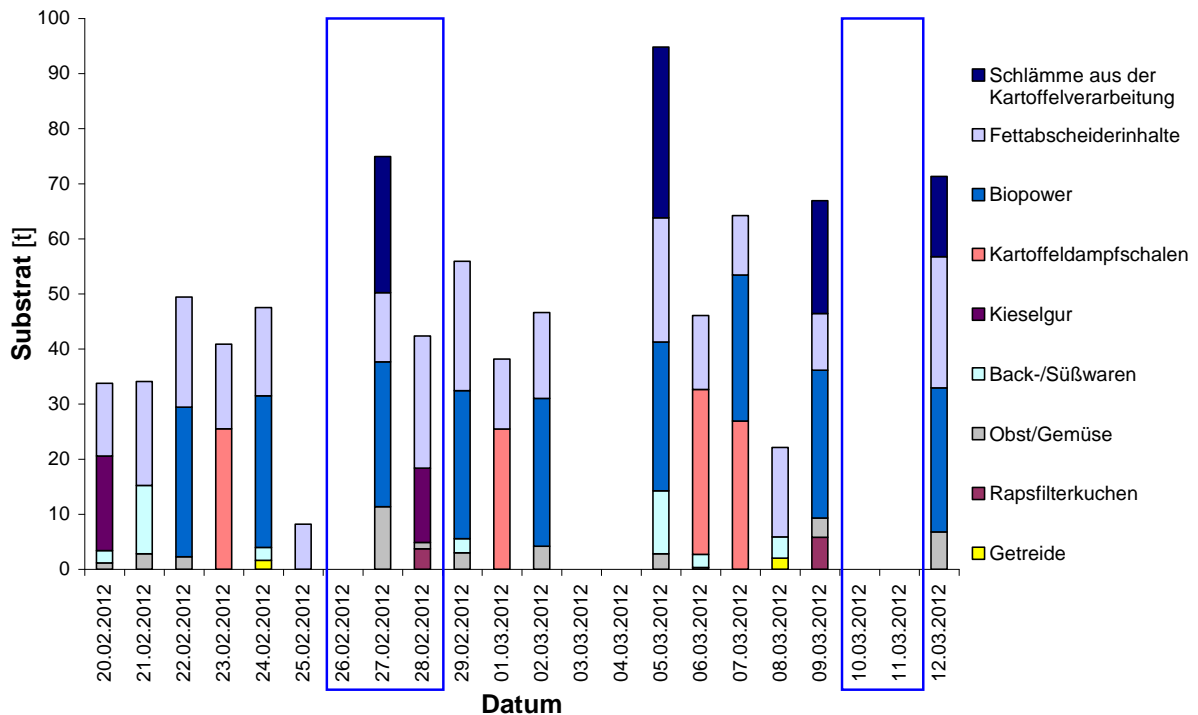
Ende Februar und Mitte März kam es zu einer übermäßigen Schaumproduktion, die nicht im Zusammenhang mit Milchfett stand. Der Betreiber hatte die Lieferung von verunreinigten Fettabscheiderinhalten im Verdacht, konnte aber die Ursache der starken Schaumbildung nicht eindeutig feststellen. Die Analyse des Fettabscheiderinhaltes zeigte erhöhte Konzentrationen von Aluminium und Zink im Vergleich mit zwei anderen Fettabscheiderinhalten (Tabelle 13). Die Wirkung von Aluminium auf die Biogasmikrobiologie

wurde von Cabirol et al. [46] untersucht. Die Autoren fanden heraus, dass dieses Element die Aktivität der Bakterien hemmt. Eine Zufuhr von Aluminium in Form von 1 g/L Al(OH)<sub>3</sub> führte zur Absenkung der spezifischen methanogenen Aktivität um 50 % bei methanogenen und um 72 % bei acetogenen Bakterien. Allerdings ist die Konzentration, die im verunreinigten Fettabscheiderinhalt vorgefunden wurde, mit 1,42 mg/L wesentlich niedriger. Auch Zink hat im Prozess der anaeroben Gärung einen hemmenden Effekt - in Konzentrationen ab 400 mg/L als freies Ion und ab 160 mg/L in Carbonatform [47]. Ob allerdings die Mengen der beiden Elemente nach weiterer Verdünnung im Reaktor noch eine entscheidende Wirkung haben können, ist fraglich.

**Tabelle 13:** Mit Wasser eluierbare Komponenten in Fettabscheiderinhalten aus der Biogasanlage „Abfall“ und aus dem Fettabscheider einer Großküche (als Referenz)

Datum	Fettabscheiderinhalte aus der BGA „Abfall“				Fettabscheiderinhalt aus einer Großküche
	9.3.2012	22.5.2012	4.6.2012	18.6.2012	
Aluminium [mg/L]	1,42	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2
Kalzium [mg/L]	125	210	67,0	586	6,67
Eisen [mg/L]	16,9	<0,6	5,82	37,8	1,53
Kalium [mg/L]	52,8	77,8	1500	143	28,2
Magnesium [mg/L]	18,8	41,0	11,7	80,4	6,37
Mangan [mg/L]	<0,2	<0,2	<0,2	2,32	<0,2
Phosphor [mg/L]	31,7	66,6	38,4	130	14,6
Schwefel [mg/L]	26,1	46,6	33,8	53,2	39,4
Zink [mg/L]	10,5	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2

Eine Analyse des Fütterungsregimes im Februar und März zeigte auch einen möglichen Zusammenhang der Schaumbildung mit der Fütterung von Getreide (Abbildung 14). Hierbei handelte es sich um Getreidesiebabfälle in unterschiedlichen Mahlgraden vom feinen Staub bis zum ganzen Korn.



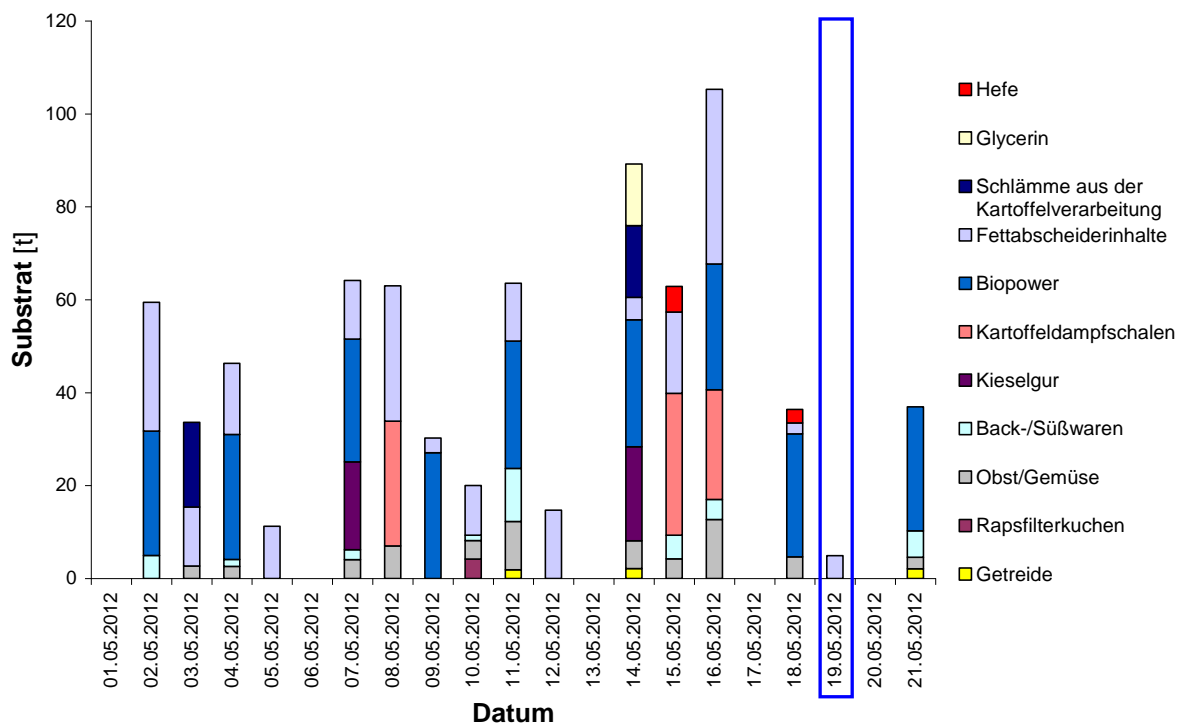
**Abbildung 14:** Fütterungsdiagramm der Biogasanlage „Abfall“ in den Monaten Februar und März 2012 (Das Schaumereignis ist im Diagramm mit einem blauen Viereck gekennzeichnet.)

Am 19. Mai 2012 kam es wieder zu einer starken Schaumbildung. An den darauf folgenden Tagen halbierte sich die Biogasproduktion. Diesmal stand ein Fettabscheiderinhalt aus einem Restaurant im Verdacht. Die Analyse des Materials zeigte allerdings keine Auffälligkeiten (Tabelle 13, 22.5.2012). Auf einen Hinweis des Anlagenbetreibers wurde in der Probe des Fettabscheiderinhaltes die Konzentration von Chlorid bestimmt (Tabelle 14), um die Anwesenheit von chlorierten Reinigungsmitteln zu überprüfen. Diese war mit 120 mg/L niedriger als in anderen Proben von Fettabscheiderinhalten. Allerdings wurde im Gärmaterial eine höhere Chloridkonzentration gefunden als im November 2011.

**Tabelle 14:** Chloridkonzentrationen in Proben von Fettabscheiderinhalten und Gärmaterial aus der Biogasanlage „Abfall“

	Datum	Chlorid [mg/L]
Fettabscheiderinhalt BGA „Abfall“	9.3.2012	191
Fettabscheiderinhalt BGA „Abfall“	22.5.2012	120
Fettabscheiderinhalt aus einem sächsischen Restaurant (Referenz)		607
Gärmaterial BGA „Abfall“	22.5.2012	3266
Gärmaterial BGA „Abfall“	22.11.2011	2420
Gärmaterial BGA „Abfall“	23.11.2011	2370
Schaum BGA „Abfall“	23.11.2011	2342

Bei der Betrachtung des Fütterungsdiagramms in Abbildung 15 fällt auf, dass der Anlage kurz vor dem Schaumereignis im Mai 2012 Backhefen geliefert worden waren. Im Normalfall wird Hefe langsam und in geringen Mengen zudosiert. Diesmal verabreichte ein Mitarbeiter der Biogasanlage aus Unaufmerksamkeit zwei komplette Paletten verpackter Backhefe. Nach Aussage des Betreibers kam es zu einem ähnlichen Vorfall auch später, im August 2012. In der gesamten darauf folgenden Woche hatten die Mitarbeiter der Biogasanlage sehr stark mit Schaum zu kämpfen. Teilweise schäumten die Vorgruben und die neu errichtete Hygienisierung über. Im Fermenter gab es diesmal keine Probleme mit Schaum. Wahrscheinlich hatte die Hygienisierungsstufe einen Einfluss auf die weitere Schaumentwicklung.



**Abbildung 15:** Fütterungsdiagramm der Biogasanlage „Abfall“ im Monat Mai 2012 (Das Schaumereignis ist im Diagramm mit einem blauen Viereck gekennzeichnet.)

## Abfall 2

Die Biogasanlage „Abfall 2“ wurde im Rahmen der Umfrage, die im Kapitel 4.1.1 vorgestellt wurde, besucht. Es handelt sich um eine zweistufige Anlage mit einer offenen Hydrolysestufe. Die Anlage wird überwiegend mit Getreidespreu gefüttert, 5 % der zudosierten Substratmenge bilden Fettabscheiderinhalte. Der Betreiber der Anlage gab an, sehr häufig Probleme mit übermäßiger Schaumbildung zu haben. Der Schaum bildet sich in allen Prozessstufen. Das Gärrestlager muss permanent gerührt werden, damit es nicht überschäumt. Der Anlagenbetreiber gab an, keine Antischaummittel zu nutzen, da er bisher mit Entschäumern bei der Schaumbekämpfung nie erfolgreich war. Der Schaum wird nur durch Rühren beseitigt.

Es wurden drei Proben entnommen und analysiert (Analysenergebnisse: Tabelle 30). Auffällig sind die hohen Trockensubstanzgehalte des Substrats und des Gärmaterials sowie die überdurchschnittlich hohen Konzentrationen des Ammonium-Stickstoffs. Selbst im Rezirkulat wurden 4,07 g/L NH<sub>4</sub>-N gemessen. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Vergärung von Getreide zurückzuführen. Die FOS/TAC-Werte des Gärguts und des Rezirkulats sowie die Konzentrationen von Acetat, Propionat und Butyrat weisen auf einen ausgewogenen Gärprozess hin. Die Oberflächenspannung ist niedriger als die von Proben aus anderen Biogasanlagen.

Es ist davon auszugehen, dass die übermäßige Schaumbildung mit der Beschaffenheit des Getreides zu tun hat. Die genauen Zusammenhänge zwischen Getreide und erhöhter Schaumbereitschaft im Biogasfermenter wurden allerdings bisher noch nicht untersucht.

### KF-Abfall

In der thermophilen Biogasanlage „KF-Abfall“ werden Reste und Abwässer aus der Kartoffelverarbeitung verwertet. Das produzierte Biogas wird verbrannt und die dabei gewonnene Wärme wird zur Zubereitung von Kartoffelprodukten genutzt.

Die Biogasanlage „KF-Abfall“ wurde erstmals im September 2011, im Rahmen der Umfrage unter Anlagenbetreibern, besichtigt. Zum damaligen Zeitpunkt gab es keine Probleme mit Schaum. Der Betreiber gab an, in der Anfangsphase längerfristig Schaumbildung beobachtet zu haben, wobei auch die Gasbildung abnahm. Das Problem wurde durch Supplementierung mit einer angepassten Nährstofflösung beseitigt.

Im Juli 2012 wurde eine starke Schaumbildung gemeldet, die die Folge von mehreren Ereignissen in der Biogasanlage war. Im laufenden Volllastbetrieb war ein Verfahren zur Gärrestaufbereitung getestet worden. Das ablaufende Gärmaterial war dabei in Flüssig- und Feststoffphase getrennt und der Feststoff in den Biogasreaktor zurückgeführt worden. Dabei war es zur Veränderung der Farbe des Gärmaterials im Fermenter von dunkel auf hell gekommen. Darüber hinaus war die Kläranlage zur Produktionswasserbearbeitung umgebaut worden, damit die Entwässerung des Klärschlammes verbessert wird. Als Nebeneffekt hatte sich die Phosphatkonzentration im Klärschlamm, der der Biogasanlage zugeführt wurde, erhöht. Als Reaktion auf die Probleme der Anlage war eine Hungerkur angeordnet und Wasser in den Fermenter gepumpt worden. Die letzte Maßnahme führte allerdings zu einem deutlichen Temperatureinbruch. Es ist bekannt, dass gerade Biogasanlagen mit thermophiler Betriebsweise sehr sensibel auf Veränderungen reagieren. Während im mesophilen Bereich tägliche Schwankungen von 2 bis 4 °C um den Mittelwert kaum einen Einfluss auf die Bakterien haben, sollten sie im thermophilen Bereich nicht größer als 1 °C sein [16]. Die Schaumbildung im Fermenter war so stark, dass der Behälter

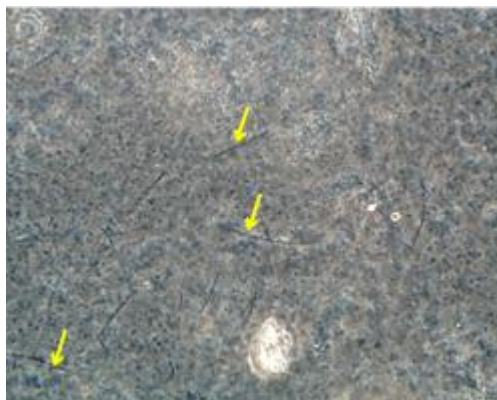
überschäumte. In Abbildung 16 sind zwei Fenster der Biogasanlage abgebildet, in denen ein kleinblasiger heller Schaum zum Zeitpunkt des Besuchs im Juli 2012 zu sehen ist.



**Abbildung 16:** Sichtfenster der Biogasanlage „KF-Abfall“ mit kleinblasigem Schaum im Fermenter

Der Anlagenbetreiber stellte Proben von Gärmaterial und Schaum, die er im Abstand von einem Monat entnommen hatte, zur Verfügung. Außerdem wurden Proben von Klärschlamm und Flotat aus der Mikroflotation analysiert. Die Ergebnisse der Analysen (Tabelle 31) zeugen von einem ausgewogenen Biogasbildungsprozess: alle gewöhnlichen Parameter wie FOS/TAC, Konzentrationen von Ammonium-Stickstoff und Acetat, Propionat und Butyrat deuten auf eine gute Vergärung des Substrats hin. Ein Vergleich der Proben (Schaum und Gärmaterial), die im Juli 2012 entnommen wurden, führt zur Schlussfolgerung, dass es sich um einen Proteinschaum handelt. Dies war aber im Fall der Proben vom August 2012 nicht der Fall.

Weil in der Biogasanlage auch Klärschlamm verwertet wurde, war eine mikroskopische Analyse der Proben von besonderer Bedeutung. Hierbei wurden in allen Proben samt Klärschlamm fadenförmige Mikroorganismen identifiziert - ein Beispiel ist in Abbildung 17 gezeigt. Molekularbiologische Analysen des Klärschlammes beim Projektpartner GeoForschungsZentrum Potsdam bestätigten diesen Befund.



**Abbildung 17:** Mikroskopische Aufnahme des Gärmaterials aus dem Fermenter der Biogasanlage „KF-Abfall“ vom 27. August 2012 (Vergrößerung: 1:400). Die gelben Pfeile zeigen auf fadenförmige Mikroorganismen.

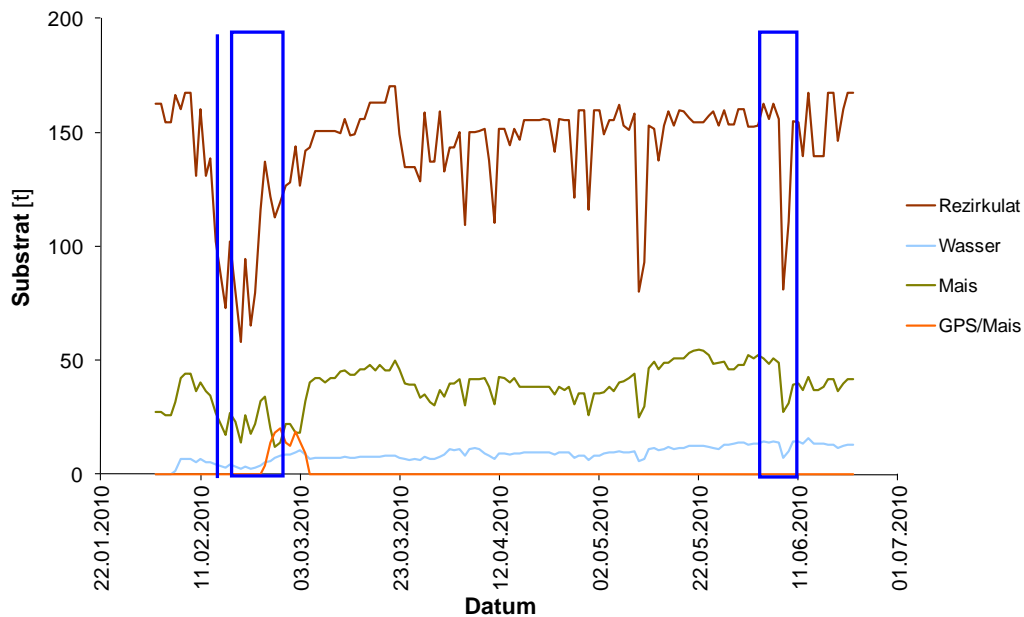
#### **4.1.2.2 NawaRo-Biogasanlagen**

##### Nawaro

Die Anlage „Nawaro“ besteht aus zwanzig Biogasreaktoren, die in fünf Module mit jeweils vier Fermentern (A-D) unterteilt sind. Im Jahr 2010 wurden einige Schaumereignisse gemeldet. Am häufigsten schäumte das Modul 5 (Tabelle 32 und Tabelle 33). An den Analyseergebnissen des schäumenden Gärmaterials fällt auf, dass in den Proben vom Februar und vom 2. Juni 2010 neben Acetat auch Propionat vorhanden war. Demgegenüber war am 10. Juni 2010 sogar die Acetatkonzentration im Gärmaterial unterhalb der Nachweisgrenze. Im Juli 2010, als die Anlage nicht mehr schäumte, wurden wieder 15 - 21 mg/L Acetat in Proben aus Modul 5 detektiert. Außer dieser Beobachtung konnten keine wesentlichen Veränderungen der analytischen Daten festgestellt werden. In Abbildung 18 ist als Beispiel das Fütterungsdiagramm des Fermenters A im Modul 5 in der Zeit der untersuchten Schaumereignisse dargestellt. Es ist ersichtlich, dass direkt vor den Schaumereignissen keine Schwankungen in der Substratzufuhr stattfanden und dass es zu keinem Substratwechsel kam. Es ist allerdings nicht gekennzeichnet, ob direkt vor der Schaumbildung ein Chargenwechsel der Substrate stattfand.

Da das Modul 5 am häufigsten geschäumt hatte, wurde es für eine Langzeitbeprobung ausgewählt. Ziel dieser Probenahmekampagne war es, im Fall eines Schaumereignisses eine Veränderung im Datensatz zu identifizieren, die als Frühwarnindikator für weitere Schaumereignisse genutzt werden könnte. Zwischen Januar und Juli 2011 wurden im zwei-Wochen-Rhythmus Proben des Gärmaterials aus den vier Fermentern des Moduls 5 entnommen und per Kurierdienst gekühlt über Nacht ins Labor gebracht. Die Analyseergebnisse der Langzeitbeprobung sind in den Tabellen 34, 35, 36 und 37 zusammengefasst. Während der Probenahmekampagne kam es in der Anlage zu keinem Schaumereignis oder ähnlichen Störfall.





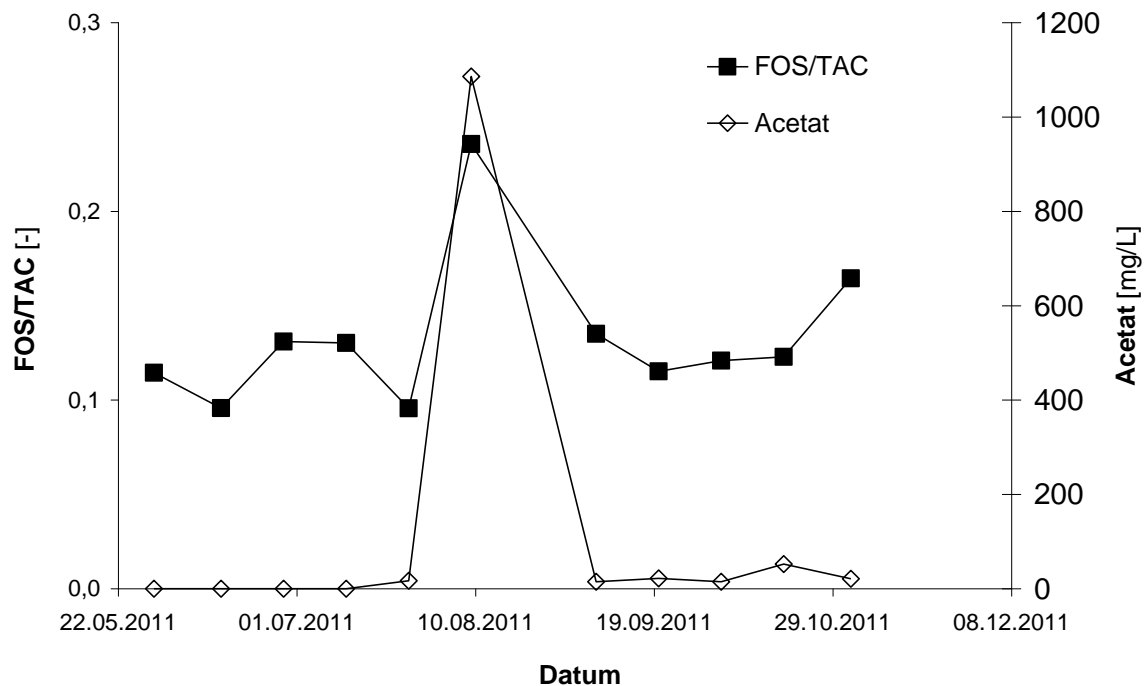
**Abbildung 18:** Fütterungsdaten des Fermenters 5A der Biogasanlage „Nawaro“ (Das Schaumereignis ist im Diagramm mit einem blauen Viereck gekennzeichnet.)

## Nawaro 2

Der Betreiber der Biogasanlage „Nawaro 2“ hatte zum Zeitpunkt des ersten Besuchs im Mai 2011 bereits seit einem Jahr Probleme mit Schaumbildung im Biogasreaktor. Die Anlage wurde zur Verwertung der Rindergülle des benachbarten landwirtschaftlichen Betriebs mit 450 Kühen errichtet. Die Zusammensetzung des Substratmixes zum Zeitpunkt des ersten Besuchs waren: 24 t/d Rindergülle, 20 t/d Maissilage, 1,4 t/d Getreideschrot (Roggen) und 78 t/d Rezirkulat. Der Schaum wurde mit Hilfe des Antischaummittels ASM 2 (8-50 L/d) und Rapsöl (40 L/d), das direkt aus der Presse geliefert wurde, bekämpft. Das Rapsöl zeigte eine eher negative Wirkung. Dies hängt mit der Anwesenheit von Schleimstoffen zusammen, die in frischgepressten Ölen zu finden sind. Weiterhin wurde am Anfang dauernd gerührt. Dabei war ein Rührer kaputtgegangen, sodass dieser im Februar 2011 ausgetauscht werden musste. Seitdem wurde im Rhythmus von 5 Minuten pro Stunde gerührt. Die Fütterung erfolgte 35-mal täglich.

Um die Ursachen der Schaumbildung näher zu untersuchen, wurde eine Langzeitbeobachtung vorgenommen. Wie im Fall der Anlage „Nawaro“ wurde auch in diesem Fall alle zwei Wochen eine Probe entnommen und gekühlt per Kurierdienst über Nacht ins Labor gebracht, wo sie sofort analysiert wurde. Die Ergebnisse der Analysen sind in der Tabelle 38 zusammengefasst. Auf der Basis der Analyse der betrieblichen Daten wurde im Juli 2011 empfohlen, Roggenschrot nicht mehr zu verwenden, das Rezirkulat mit Wasser zu verdünnen und den Rührzyklus auf 8 Minuten pro Stunde zu verlängern. Die Umsetzung folgte noch am gleichen Tag: Die Menge des zugeführten Getreideschrots wurde auf 0,2 t/d verringert, die Menge des Rezirkulats wurde gesenkt und der Rührzyklus wurde auf

8 Minuten pro Stunde verlängert. Wie in der Abbildung 19 ersichtlich ist, erhöhte sich in der darauf folgenden Probe die Konzentration von Acetat (von 17 auf 1.086 mg/L) und folglich stieg auch der FOS/TAC-Wert (von 0,10 auf 0,24) an. Auf einen Ausnahmezustand deutete auch die Anwesenheit von Propionat (153 mg/L) hin, dessen Konzentration bis dato unterhalb der Nachweisgrenze gelegen hatte (Tabelle 38). Weitere Proben zeigten hingegen wieder einen ausgewogenen Prozess an. Im September 2011 konnte die täglich zugeführte Antischaummittelmenge auf 4-5 L gemindert werden und im November 2011 wurde letztendlich kein Schaum mehr beobachtet.



**Abbildung 19:** FOS/TAC-Werte und Acetatkonzentrationen während der Langzeitbeprobung der Anlage „Nawaro 2“

### Nawaro 3

Der Betreiber der Biogasanlage „Nawaro 3“ suchte Hilfe, da er im Biogasreaktor seiner Anlage seit ihrer Inbetriebnahme im September 2010 Probleme mit Schaum- bzw. Schwimmschichtbildung hatte. Die Anlage besteht aus einer offenen AHS-Stufe (Anmisch- und Hydrolysestufe), einem Biogasfermenter und einem Gärrestlager. Das Substrat setzte sich zum Zeitpunkt des ersten Besuchs im Januar 2012 aus 45 m<sup>3</sup>/d Rindergülle von 450 Milchkühen und 450 Jungtieren sowie 10 t/d Maissilage zusammen. In die Gülle Keller wurde auch der Inhalt des Klauenbads eingeleitet. Das Melkstandabwasser wurde separat entsorgt. Der Betreiber gab an, dass er einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Klauenbad und der Schaumschicht im Biogasfermenter festgestellt hatte. Die Intensität der Schaumbildung wurde stärker, wenn ein Tag zuvor bei den Rindern ein Klauenbad durchgeführt wurde. Die Schaumbildung schien ihm auch mit der Rezirkulatrückführung

zusammenzuhängen. Weiterhin hatte er beobachtet, dass weniger Schaum produziert wurde, wenn eine stärkere Schwimmschicht im Reaktor vorhanden war. Wenn durch erhöhte Rührintensität die Schwimmschicht zerstört wurde, wurde die Schaumbildung sofort intensiver. Zum Zweck der Kontrolle der Schwimmschicht- und Schaumbildung hatte er am Sichtfenster des Fermenters Striche angebracht (Abbildung 20) und jeden Tag die Stärke der Schaum- bzw. Schwimmschicht protokolliert. Als Maßnahme gegen die Schaumbildung wurde vom Anlagenbetreiber angegeben, dass er die Gülle täglich mit 60 m<sup>3</sup> Wasser oder Sickersaft aus dem Maissilo verdünnte. Diese Lösung war in seinen Augen allerdings auf Dauer nicht tragbar.



**Abbildung 20:** Sichtfenster des Biogasreaktors der Anlage „Nawaro 3“ mit Strichen zur Beurteilung der Stärke der Schaum- bzw. Schwimmschichtbildung

Während der ersten Besichtigung wurden Proben der Rindergülle, des Materials aus der AHS-Stufe sowie des Gärguts aus dem Biogasfermenter entnommen. Einige Tage später wurde auch eine Schaumprobe entnommen, die per Kurierdienst ins Labor gebracht wurde. Die Ergebnisse der Analysen dieser Proben (Tabelle 39) deuten auf einen ausgewogenen Biogasbildungsprozess hin. Der Trockensubstanzgehalt in der AHS-Stufe ist relativ hoch. Dies erschwert u. a. die Pumpfähigkeit des Substrates.

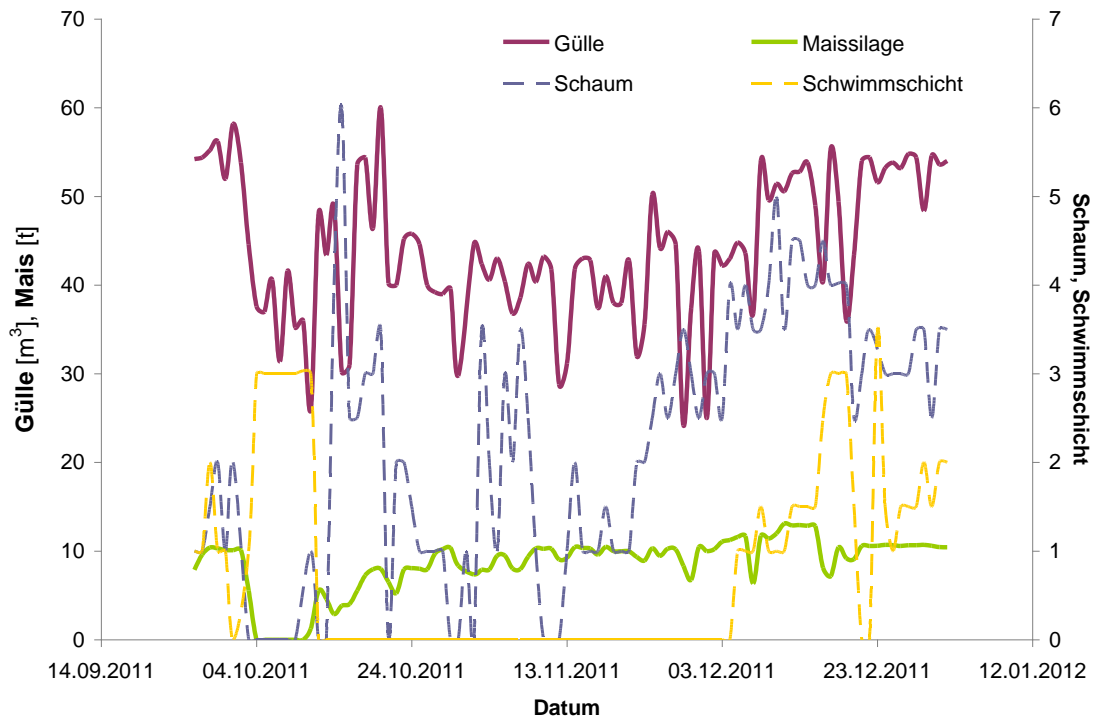
Weil das Problem mit der Schaumbildung im Biogasfermenter von „Nawaro 3“ sehr komplex schien, wurde im Rahmen einer Diplomarbeit im März 2012 eine Intensivbeprobung durchgeführt [48]. Das Ziel war es, mögliche Ursachen der Schaumbildung vor Ort zu untersuchen. Neben der Beprobung wurden auch die Betriebsdaten analysiert, die Substrate begutachtet und die Prozessführung untersucht. Die Beprobung dauerte fünf Tage. Dabei wurden täglich zwei Proben des Gärguts, des Materials aus der AHS-Stufe und später auch einmal pro Tag Proben des Rezirkulats und von Gülle aus beiden Güllekellern (als „Gülle A“ wurde Gülle von abkalbenden Kühen und Jungvieh bezeichnet und „Gülle B“ stammte von Milchkühen) entnommen. Die Proben wurden eingefroren und per Kurierdienst ins Labor gebracht, wo sie analysiert wurden. Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 40, 41 und 42 zusammengefasst.

Der Trockensubstanzgehalt in der AHS-Stufe bewegte sich zwischen 9,3 und 12 %. Weitere Messungen zeigten, dass vor allem die Gülle von Milchkühen ebenso hohe TS-Gehalte aufwies. Gerade diese Gülle wurde der Biogasanlage in deutlich größeren Mengen zugeführt als die Gülle A, der Anteil von Gülle B bewegte sich zwischen 80-90 % der Gesamtmenge an zugefügter Gülle. Dadurch wurde eine schlechte Durchmischung in der AHS-Stufe erreicht, und auch die Pumpfähigkeit des Materials war unzureichend.

Die FOS/TAC-Werte des Fermenterinhaltesschwankten im Laufe der Beprobungszeit stark und erreichten am letzten Tag den höchsten Wert von 0,42. Auch die Konzentrationen von Ammonium-Stickstoff im Fermenter waren mit 1,9 bis 3,1 g/kg für eine NawaRo-Anlage ohne Nutzung von Getreide oder Hühnertrockenkot relativ hoch. Im Gegensatz zur ersten Probenahme wurde in Proben, die im März entnommen wurden, Butyrat nachgewiesen. Obwohl die Konzentrationen von Acetat im üblichen Bereich lagen, waren die Propionat- und Butyratkonzentrationen teilweise relativ hoch. Auch die Oberflächenspannung des Gärmaterials war deutlich niedriger als drei Monate zuvor.

Im Rezirkulat befanden sich auch hohe Konzentrationen von Ammonium-Stickstoff von bis zu 2,7 g/kg. Da im Rezirkulat, das aus dem Gärrestlager bezogen wurde, alle drei analysierten niedrigen organischen Säuren nachgewiesen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Vergärung im Fermenter unzureichend ablief. Die Oberflächenspannung des Rezirkulats war allerdings höher als die des Fermenterinhaltess und des Materials aus der AHS-Stufe. Dies deutet auf eine Abnahme der oberflächenaktiven Komponente im Laufe der Vergärung hin.

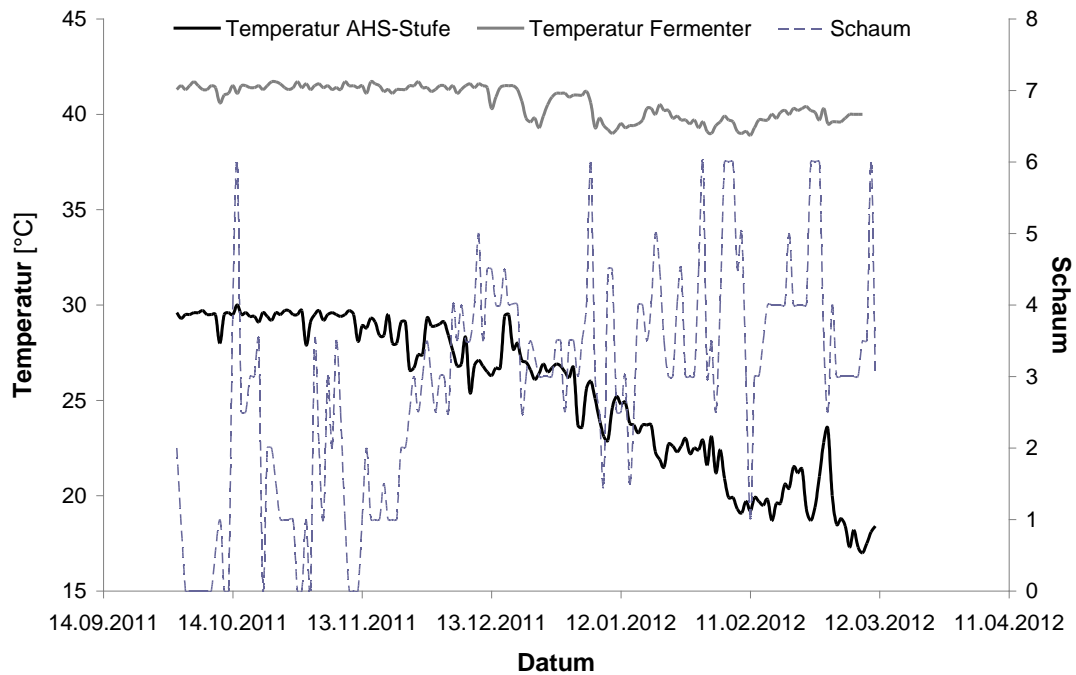
Die Untersuchung der Betriebsprotokolle zeigten keine klaren Zusammenhänge zwischen dem Fütterungsregime und der Bildung von Schaum (Abbildung 21). Interessant war allerdings die Korrelation zwischen der Schwimmschicht und der Intensität der Schaumbildung, die auch vom Betreiber berichtet wurde. Die Schwimmschicht war in der Zeit vom 4. bis 11. Oktober 2011 sehr dick und gerade in dieser einen Woche wurde kein Schaum beobachtet.



**Abbildung 21:** Fütterungsdaten der Biogasanlage „Nawaro 3“ im Zusammenhang mit der Stärke der Schaum- bzw. Schwimmschicht (abgelesen von der Skala am Sichtfenster)

Ein Vergleich der Verläufe der Temperaturkurven in der AHS-Stufe und im Fermenter mit der Stärke der Schaumschicht (Abbildung 22) deutet auf einen starken Zusammenhang zwischen der Intensität der Schaumbildung und der Temperatur in der Anmaisch- und Hydrolysestufe. Den lokalen Minima der Temperaturkurve am 11. und 31. Oktober 2011 folgte jeweils eine deutliche Intensivierung der Schaumbildung. Nachdem Mitte November die Temperaturregelung der AHS-Stufe ausfiel, die auch einen Einfluss auf die Temperatur im Biogasfermenter hatte, war eine dicke Schaumschicht permanent vorhanden.

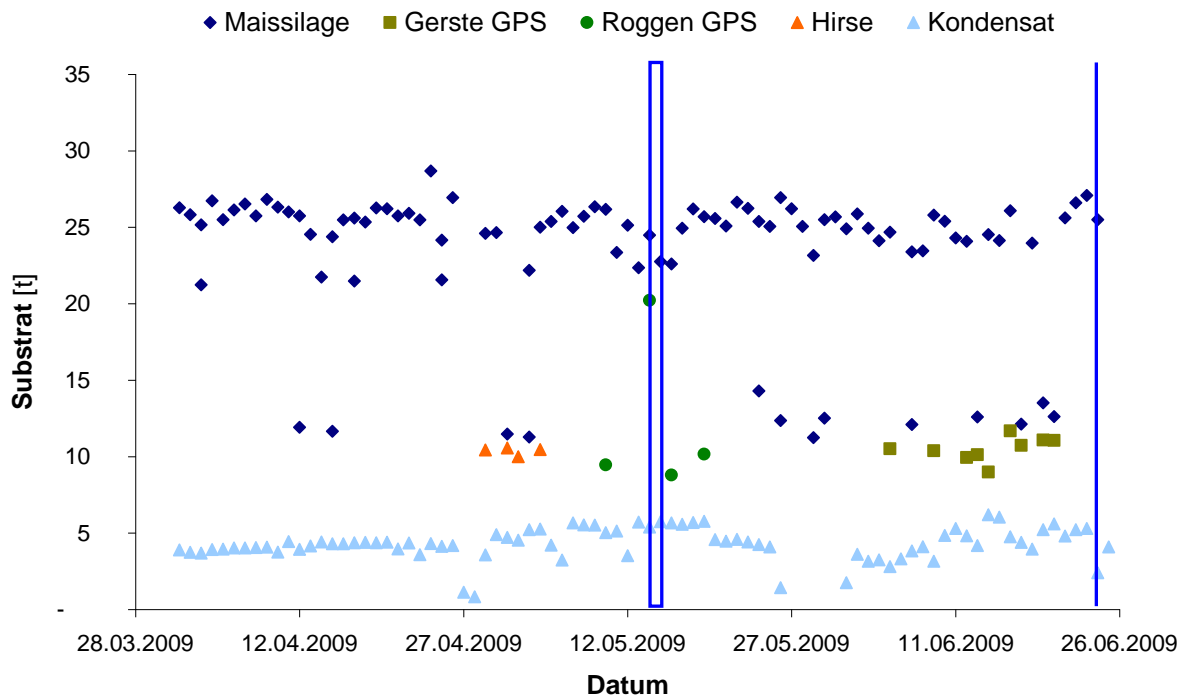
Auf der Basis der mehrtägigen Besichtigung und der Beprobung der Biogasanlage „Nawaro 3“ wurden einige Maßnahmen zur Verbesserung der Situation vorgeschlagen. Da die Schaumbildung im Fermenter deutlich mit der Temperatur der AHS-Stufe zusammenhing, wurde eine dringende Reparatur des Heizsystems in der AHS-Stufe empfohlen. Diese wurde erledigt, führte aber zu keiner wesentlichen Entspannung der Situation im Fermenter. Eine gewisse Verbesserung brachte erst die Veränderung des Rührmanagements im Fermenter. Die Rührwerke im Fermenter waren halbstündlich zehn Minuten aktiv. Durch die Erhöhung der Drehzahl der Rührwerke von 30 auf  $110 \text{ min}^{-1}$  zum Zeitpunkt der Fütterung wurden eine bessere Rühreffektivität erreicht und somit auch die Schwimmschicht- bzw. Schaumbildung verringert.



**Abbildung 22:** Temperatur in der Anmisch- und Hydrolysestufe und im Fermenter der Biogasanlage „Nawaro 3“ im Zusammenhang mit der Stärke der Schaumschicht (abgelesen von der Skala am Sichtfenster)

#### Nawaro 4

Die Anlage „Nawaro 4“ besteht aus 40 Biogasreaktoren. Der Betreiber der Anlage stellte die Betriebsdaten von fünf ausgewählten Fermentern, in denen im Jahr 2009 Schaum gebildet wurde, zur Verfügung, damit der Ursache des Schäumens nachgegangen werden konnte. Alle Fermenter wurden mit dem gleichen Substratmix beschickt: 25 t/d Maissilage und 5 t/d Kondensat. Hinzu kamen im April 10 t/d Hirse, im Mai 10-20 t/d Roggen-GPS (GPS = Ganzpflanzensilage) und im Juni 10 t/d Gersten-GPS bzw. 10 t/d Stroh (in Abbildung 23 ist als Beispiel das Fütterungsregime des Fermenters 19 dargestellt). In allen fünf Fermentern wurde Mitte Mai und Ende Juni Schaum gebildet. Die Ursache war eindeutig zuzuordnen. Im ersten Fall war die Schaumbildung auf die Zuführung der Roggen-GPS zurückzuführen. Im zweiten Fall war Gersten-GPS der Auslöser - in Fermentern, die mit Gersten-GPS beschickt worden waren, wurde im Juni Schaumbildung beobachtet. Biogasreaktoren, die nur mit Stroh gefüttert wurden, blieben verschont.



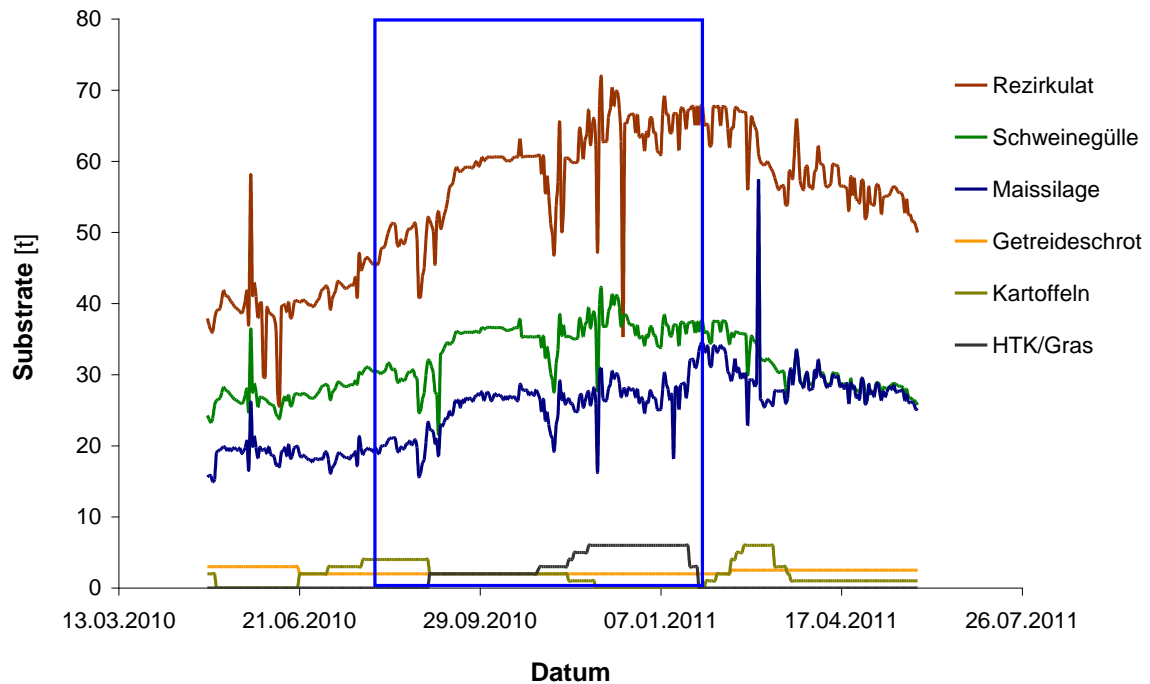
**Abbildung 23:** Fütterungsdaten des Fermenters 19 der Biogasanlage „Nawaro 4“ (Das Schaumereignis ist im Diagramm mit einem blauen Viereck gekennzeichnet.)

### Nawaro 5

Die Biogasanlage „Nawaro 5“ wurde im Jahr 2005 in Betrieb genommen. Zunächst bildete sich eine mächtige Schwimmschicht, die bis zu 5-mal täglich bekämpft werden musste. Mit einer Schaumbildung hatte der Betreiber dann erst im August 2010 seine ersten Erfahrungen gemacht. Der Schaum entwickelte sich anfangs langsam, die Schaumbildung blieb ein halbes Jahr konstant.

Die Biogasanlage wurde einmal pro Stunde beschickt und 8 Minuten pro Stunde gerührt. Die Substratzusammensetzung bei der Fütterung der Biogasanlage im Zeitraum der Schaumbildung ist in Abbildung 24 dargestellt. In der Biogasanlage wird in erster Linie Schweinegülle (26-36 t/d) aus dem benachbarten Schweinestall verwertet. Die Schweine werden mit Maissilage und Treber gefüttert. Als weitere Substrate für die Biogasanlage dienten zum Zeitpunkt des Schaumereignisses Maissilage (20-27 t/d), Getreideschrot (2 t/d), Kartoffeln und Reste aus der Kartoffelverarbeitung (2-6 t/d) und Hühnertrockenkot und Grassilage (2-6 t/d). Im August 2010, also zu Beginn des Schaumereignisses, wurde ein neues Maissilo angeschnitten. Weiterhin wurde der Anlage verdorbene Hirse, die als Futter für Schweine nicht mehr taugte, zugeführt.

Für die Bekämpfung der Schaumbildung wurden verschiedene Entschäumer ausprobiert (z. B. Pflanzenöl), wobei der Erfolg dieser Maßnahmen ausblieb.



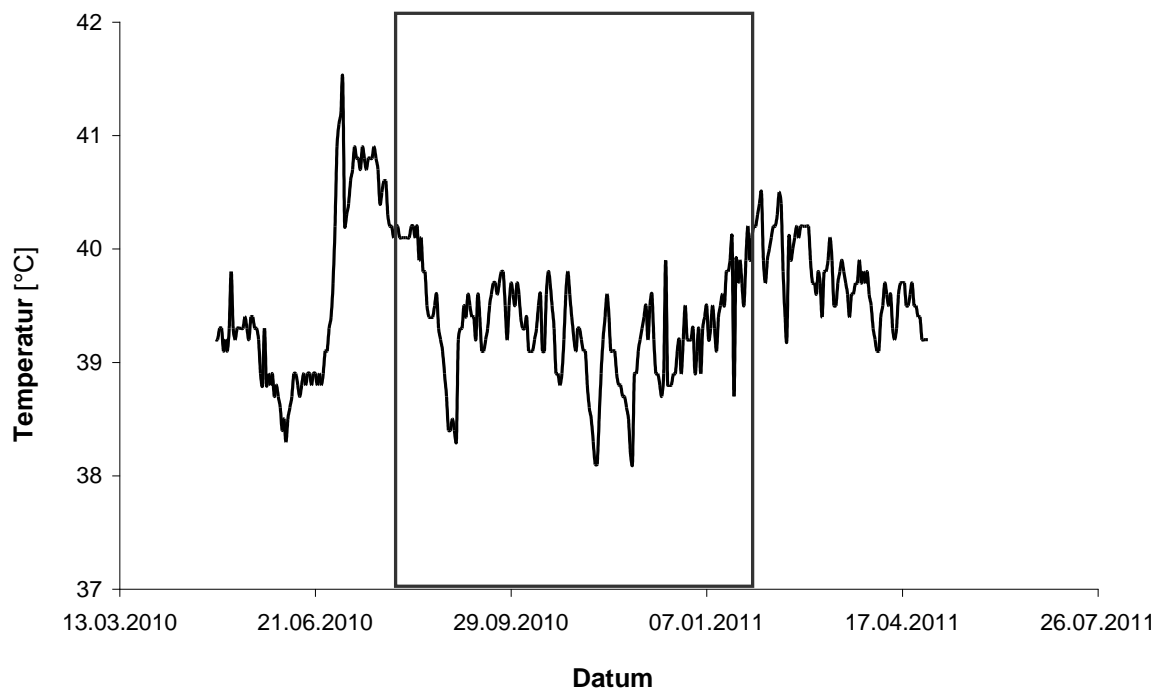
**Abbildung 24:** Substratdosierung in der Biogasanlage „Nawaro 5“ (Das Schaumereignis ist im Diagramm mit einem blauen Viereck gekennzeichnet.)

Die Anlage wurde zweimal besucht – während des Schaumereignisses (im November 2010) und danach (im Mai 2011). Die Analysenergebnisse der entnommenen Proben sind in Tabelle 43 zusammengefasst. Auffallend sind die hohen Konzentrationen des Ammonium-Stickstoffs im Gärmaterial (2,68 g/L am 1. November 2010 und 3,11 g/L am 30. Mai 2011), die mit der Verwertung des Getreideschrots und des Hühnertrockenkots zusammenhängen. Aus den Prüfberichten, die vom Anlagenbetreiber zur Einsicht gegeben wurden, geht hervor, dass bereits drei Jahre vor dem Beginn des Schaumereignisses erhöhte  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen detektiert worden waren: z. B. am 24. Mai 2007 wurden im Gärmaterial 2,86 g/kg  $\text{NH}_4\text{-N}$  gemessen. Andere Parameter, wie FOS/TAC und die Konzentrationen von flüchtigen organischen Säuren, deuten auf einen stabilen Prozess hin. Die Konzentration des Rohproteins war im Schaum (21,3 g/L am 9. November 2010) etwas höher als im Gärmaterial (14,9 g/L am 1. November 2010), was auf die Bildung eines Proteinschaums hindeutet.

Im Fall der Biogasanlage „Nawaro 5“ kann keine eindeutige Ursache des langanhaltenden Schaumproblems festgestellt werden, da mehrere Faktoren eine Rolle spielten. Außer der Änderung der Substratqualität (neues Maissilo, verdorbene Hirse) kam es auch zu Schwankungen der Temperatur im Fermenter, wie in Abbildung 25 deutlich zu sehen ist. Allerdings kam es nach dem ersten deutlichen Anstieg der Temperatur von 38,8 °C (24. Juni 2010) auf 41,5 °C (5. Juli 2010) zunächst zu keinem Zwischenfall. Erfahrungsgemäß reagiert eine Biogasanlage auf plötzliche Temperaturänderungen innerhalb von 48 Stunden mit einer erhöhten Intensität der Schaumentwicklung. Auch der



Anlagenfahrer konnte keine direkte Ursache der Schaumbildung feststellen. Er vermutete, dass die Zugabe von Eisenchlorid (150 kg/d) einen Einfluss auf die Schaumbildung haben könnte. Da aber mit der Supplementierung bereits im Juli 2009 angefangen worden war, ist diese Theorie eher unwahrscheinlich. Eine andere Vermutung des Betreibers war, dass die Reste aus der Kartoffelverarbeitung, die der Anlage zugeführt worden waren, bei der Schaumbildung eine Rolle gespielt haben könnten. Diese Hypothese kann ebenso ausgeschlossen werden, denn bei der Betrachtung der Fütterungsprotokolle (Abbildung 24) ist erkennbar, dass die Zugabe von 6 t/d Kartoffeln im Februar und März 2011, also nachdem das Schaumproblem überwunden worden war, zu keinen Beschwerden führte.



**Abbildung 25:** Zeitlicher Verlauf der Temperatur im Fermenter der Biogasanlage „Nawaro 5“ (Das Schaumereignis ist im Diagramm mit einem Viereck gekennzeichnet.)

### Nawaro 6

Im März 2010 wurde die Biogasanlage „Nawaro 6“ das erste Mal besichtigt. In der Biogasanlage wird Hühnertrockenkot gemeinsam mit Rindergülle und Maissilage vergärt. Der Betreiber gab an, seit drei Jahren immer im März Probleme mit Schaumbildung im Fermenter gehabt zu haben. Als Ursache konnte vom Betreiber eindeutig die CCM-Maissilage (CCM = corn-cob-mix) identifiziert werden. Im Gegensatz zu einer konventionellen Maissilage, die aus der ganzen Pflanze zubereitet wird, wird CCM-Silage nur aus den Maiskolben zubereitet. Diese beinhalten höhere Konzentrationen an Stärke, die zur Schaumstabilisierung beitragen kann [27].

Die Anlage wurde im Juli 2011 erneut besichtigt und beprobt. Seit dem ersten Besuch war kein Schaum mehr beobachtet worden und die Anlage lief problemlos.

Die Ergebnisse der Analyse der entnommenen Proben sind in der Tabelle 44 zusammengefasst. Die Daten deuten auf einen ausgewogenen Gärprozess hin. Sowohl der FOS/TAC-Wert als auch die Konzentrationen der niedrigeren organischen Säuren sind im optimalen Bereich. Die Konzentration des Ammonium-Stickstoffs ist mit 3,4 bzw. 3,7 g/L relativ hoch, allerdings sind hohe  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalte für die Vergärung von Hühnertrockenkot typisch [16].

### Nawaro 7

Die Anlage „Nawaro 7“ wurde gebaut, um für eine Schweinezuchtanlage Wärme zu produzieren. Außer der Schweinegülle (21 m<sup>3</sup>/d) und Festmist von Rindern und Schweinen (4 t/d) wurden 10 t/d Maissilage und 300 kg/d Hühnertrockenkot als Substrate angesetzt. Nach einem Jahr problemlosen Betriebs fing im Januar 2012 im Fermenter das Gärgut an zu schäumen. Zwei Monate später wurde das erste Mal Schaum im Gärrestlager beobachtet. Als Gegenmaßnahme wurden täglich 5 L Rapsöl hinzugefügt, was aber nur eine leichte Besserung der Lage verursachte. Weiterhin wurde das Rührregime von halbstündlich 10 Minuten auf 13 Minuten gefolgt von 14 Minuten Pause umgestellt. Um die Ursache der Schaumbildung zu finden, wurde vom Betreiber im Substratmix jeweils eine Zeit lang ein Substrat weggelassen. Die Anlage wurde im April 2012 besichtigt und beprobt (Analyseergebnisse: Tabelle 45). Eine weitere Probe wurde in einer benachbarten Anlage (in Tabelle 45 als Fermenter B bezeichnet) entnommen. Diese Anlage, die keine Schaumprobleme hat, wird mit den gleichen Substraten beschickt - allerdings mit dem Unterschied, dass keine Schweinegülle zum Einsatz kommt. Stattdessen wird Rindergülle genutzt. Die Ergebnisse der Analysen lassen keine Schlussfolgerungen auf die Ursache des Schäumens zu. Nachdem allerdings im April 2012 mit der Fütterung des Rinder- und Schweinemistes aufgehört wurde, verschwand der Schaum allmählich.

### Nawaro 8

Die Biogasanlage „Nawaro 8“ ist zweistufig mit einer Hydrolysestufe, zwei Fermentern und zwei Gärrestlagern. Zum Zeitpunkt der ersten Besichtigung am 7. September 2012 schäumten die beiden Fermenter. Die Hydrolysestufe war stabil. Außer dem Fermenterinhalt und den Schäumen wurden auch die Substrate (Schweinegülle, Maisschrot, Triticaleschrot und Grünroggensilage (Anwelksilage)) beprobt. Beim zweiten Besuch am 24. Oktober 2012 war die Anlage wieder stabil. Wie der Anlagenbetreiber berichtete, dauerte dieses Schaumereignis vier Monate. Der Schaum wurde mit einer täglichen Zugabe von 10 L Rapsöl bekämpft. Ohne diese Maßnahme wäre die Schaumschicht innerhalb von einigen Stunden vier Meter hoch, wie der Betreiber schilderte. Der Schaum hatte mehrmals die Gasleitung verstopft. Die aufwändigen Reinigungsarbeiten mussten teilweise außerhalb der Arbeitszeit in den frühen Morgenstunden und an Wochenenden stattfinden. Die Anlage

wurde auch nachts regelmäßig kontrolliert. Der Betreiber konnte keine Ursache des Schäumens finden.

Die Ergebnisse der Analyse der Proben vom ersten Besuch (Tabelle 46) lassen keine Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des Schaums ziehen. In beiden Fermentern hatte der Schaum einen niedrigeren Proteingehalt als das Gärmaterial. Auch die Kohlenhydratkonzentration war im Schaum niedriger als im Gärmaterial.

Die hohen Konzentrationen des Ammonium-Stickstoffs sind als Folge der Vergärung von Getreide zu betrachten. Auffällig hingegen ist das Spektrum der niedrigen organischen Säuren. Neben Acetat wurden in den Proben auch Propionat und Butyrat detektiert. Gerade die Anwesenheit von diesen beiden Säuren deutet auf einen unausgewogenen Biogasbildungsprozess hin [47]. In Proben, die im Oktober 2012 entnommen wurden, wurde hingegen kein Butyrat mehr nachgewiesen (Tabelle 47). Dafür wurden in den Oktoberproben höhere Konzentrationen von Nickel gemessen – wahrscheinlich als Folge der Supplementierung mit Spurenelementen, die kurz vor dem ersten Besuch begonnen wurde.

Außer den Routineanalysen wurde auch ein Versuch mit den entnommenen Substratproben durchgeführt. Zu 500 g gesiebten Gärmaterials aus der Biogasanlage „Nawaro 10“ wurde in einer 1-L-Schottflasche 25 g jeweiliges Substrat (Maisschrot, Triticaleschrot und Grünroggensilage) hinzugegeben. Täglich wurden dann die Veränderungen des Gärguts beobachtet und die Inhalte der Flaschen durchmischt. Der Versuch lief drei Tage, jeder Ansatz wurde doppelt ausgeführt.

Am zweiten Versuchstag wurde in den Versuchsansätzen mit Grünroggensilage eine 2 cm dicke Schwimmschicht beobachtet. Die Stärke der Schwimmschicht nahm am dritten Tag noch zu, sodass sie am Versuchende 2,5 cm erreichte. Die Zugabe von Maisschrot hatte keine Wirkung auf die äußerliche Beschaffenheit des Gärmaterials. In den Ansätzen mit Triticaleschrot entwickelte sich eine 4 cm dicke Schicht mit großblasigem Schaum (Abbildung 26). Am nächsten Tag wurde die Schaumschicht allerdings schwächer, in beiden Ansätzen wurden dann 2,5 cm Schaum gemessen. In diesem Stadium wurden Proben des Schaums und des Gärmaterials entnommen. Die Analysenergebnisse (Tabelle 15) zeigen eindeutig, dass es sich um keinen Proteinschaum handelt. Da die Konzentration der Kohlenhydrate im Schaum deutlich höher war als im Gärmaterial, ist davon auszugehen, dass der Schaum überwiegend aus Polysacchariden bestand.



**Abbildung 26:** Versuch zur Ermittlung der Ursache der Schaumbildung in der Biogasanlage „Nawaro 8“: Schaumbildung nach Zugabe von 4,7 % (w/w) Triticaleschrot zu einem aktiven Gärmaterial aus der Biogasanlage „Nawaro 10“.

**Tabelle 15:** Ausgewählte analytische Daten des Gärmaterials und des Schaums beim Versuch mit Zugabe von 4,7 % (w/w) Triticaleschrot

	Gärmaterial	Schaum
<b>Kohlenhydrate</b> [g/L]	23,5	44,0
<b>NH<sub>4</sub>-N</b> [g/L]	0,71	1,67
<b>Rohprotein</b> [g/L]	7,64	2,84
<b>TN</b> [g/L]	1,93	2,12
<b>TOC</b> [g/L]	13,0	16,1
<b>IC</b> [g/L]	0,11	0,06
<b>TC</b> [g/L]	13,2	16,1

### Nawaro 9 und Nawaro 10

Die landwirtschaftlichen Biogasanlagen „Nawaro 9“ und „Nawaro 10“ laufen stabil. Das Gärmaterial aus diesen Anlagen wurde für die Laborversuche (s. Kapitel 4.2) genutzt.

#### **4.1.2.3 Güllekeller**

Nach Erscheinen des ersten Aufrufes im Biogas-Fachjournal meldeten sich zwei Betreiber von Rinderzuchtanlagen, die in ihren Rinderställen Probleme mit der Schaumbildung im Güllekeller hatten. Da Rindergülle oft zur Prozessstabilisierung in Biogasanlagen genutzt wird, sind schäumende Gülleproben ein interessanter und relevanter Untersuchungs-

gegenstand. Ein wesentlicher Vorteil ist es, dass problemlos Proben von Schaum entnommen werden können. Aus diesem Grund wurden beide landwirtschaftlichen Betriebe besucht und die Güllekeller beprobt.

Die Analysenergebnisse sind in der Tabelle 48 zusammengefasst. Im Güllekeller „S“ ist die Konzentration des Rohproteins im Schaum deutlich höher als in der Gülle. Dies deutet auf die Entwicklung eines Proteinschaums hin. Im Güllekeller „Z“ wurde kein Proteinschaum gebildet. Bei beiden Güllekellern fällt auf, dass die Konzentration an Sulfat (und damit auch von Schwefel) im Schaum wesentlich höher als in der jeweiligen Gülle ist. Im Fall des Güllekellers „S“ kommen noch erhöhte Konzentrationen von Kalzium und Magnesium im Schaum gegenüber der Gülle hinzu. Welche Rolle diese Elemente im Prozess der Schaumbildung haben, wurde bisher noch nicht untersucht.

## 4.2 Untersuchungen im Labormaßstab

### 4.2.1 Herstellung eines Modellschaums

Das Ziel dieser Versuchsserie war es, einen Modellschaum zu entwickeln, der eine ähnliche Stabilität wie Biogasschäume hat und reproduzierbar hergestellt werden kann. Der Modellschaum war für Versuche zur mechanischen Schaumbekämpfung beim Projektpartner Institut für Verfahrenstechnik, TU Berlin, bestimmt. Außerdem wurde er für Versuche zur Bestimmung der Effektivität der Antischaummittel genutzt.

Als Grundlage für die Entwicklung des Modellschaums diente die Stabilität von zwei realen Schäumen aus Biogasanlagen. Der zeitliche Verlauf der relativen Schaumvolumenabnahme der Biogasschäume im Vergleich mit Eiweißpulverlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen ist in der Abbildung 27 dargestellt. Im Ergebnis wurde festgestellt, dass die beste Übereinstimmung mit den realen Schäumen wässrige Eiweißpräparatlösungen mit Konzentrationen zwischen 2 und 10 g/L zeigen. Für die Untersuchungen der Effektivität der Antischaummittel anhand der Messung des Schaumbildungspotenzials wurde eine Eiweißpulverkonzentration von 5 g/L genutzt.

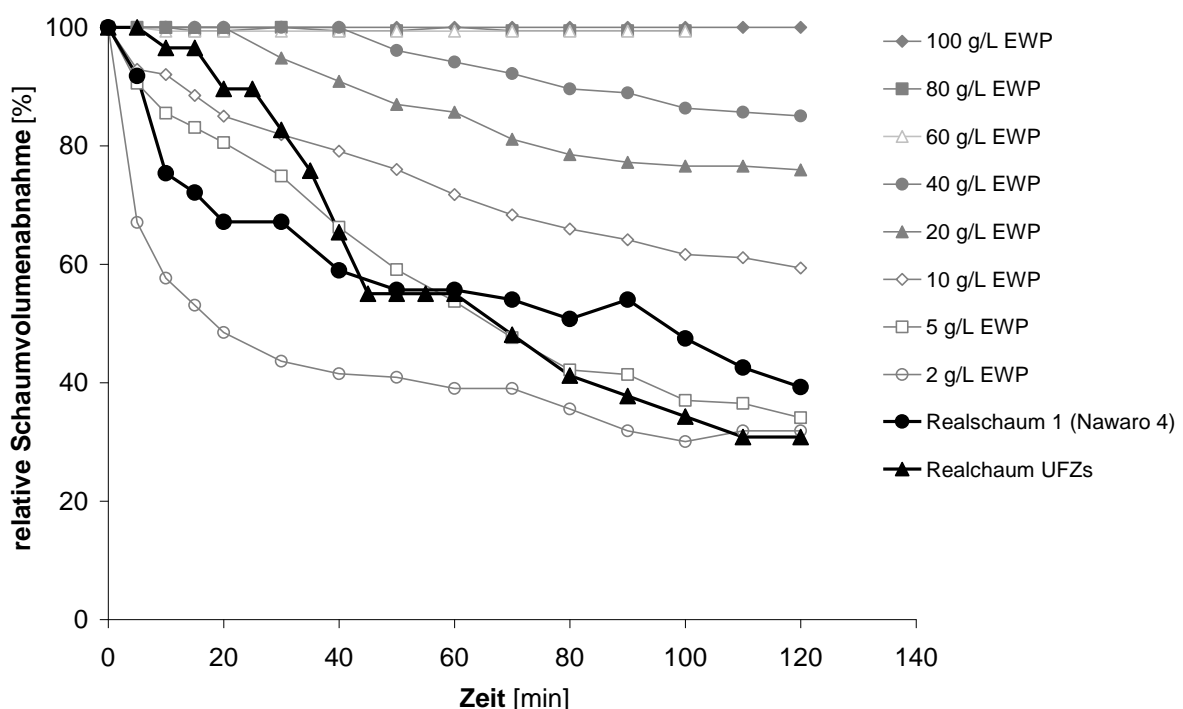


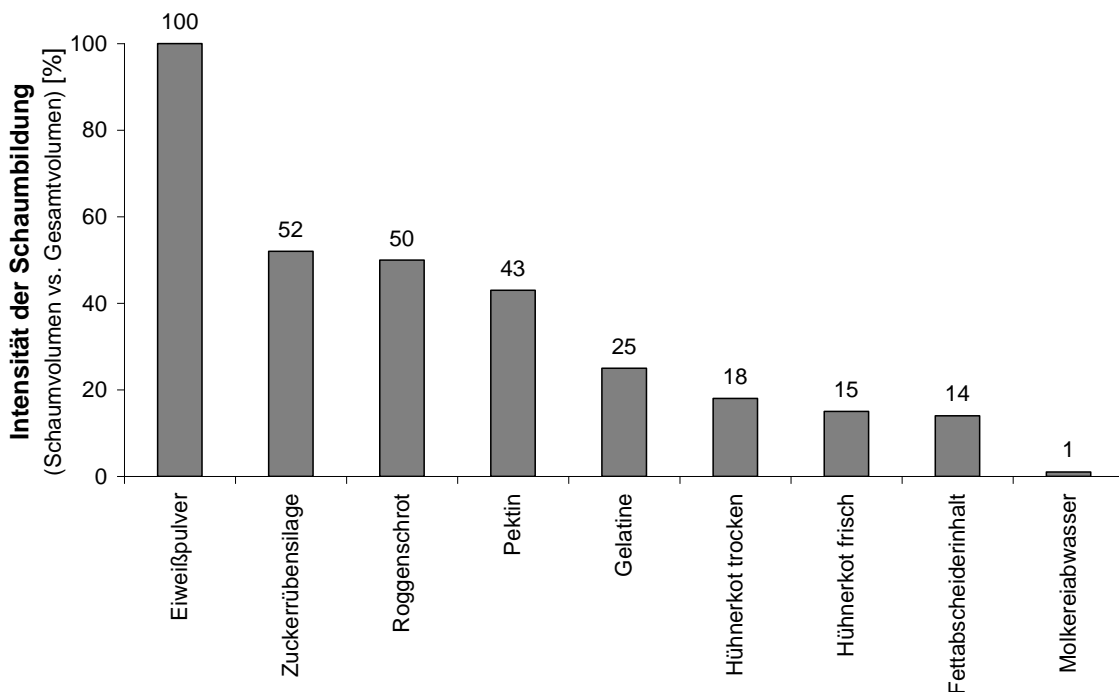
Abbildung 27: Entwicklung eines Modellschaums: Relative Schaumvolumenabnahme von realen Biogasschäumen und Lösungen von Eiweißpulver (EWP) in Wasser

## 4.2.2 Untersuchung des Prozesses der Schaumentstehung

### 4.2.2.1 Ermittlung der Fähigkeit ausgewählter Substrate, Schaum im Gärmaterial zu generieren

Die Erfahrungen aus den Praxisanlagen, sei es von den Anlagenbetreibern selbst (s. Kapitel 4.1) oder durch die eigenen Beobachtungen (s. bsp. Biogasanlagen „Abfall“ und „Nawaro 8“), zeigten einen klaren Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der genutzten Substrate und der Schaumbildung im Biogasfermenter. Um diese Feststellung zu bestätigen, wurden Laborversuche zur Ermittlung der Fähigkeit mancher Substrate und Stoffe, Schaum im Gärmaterial zu generieren durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurden verschiedene Substrate, die in Verdacht waren, Schaumbildung im Biogasfermenter zu provozieren, erstanden. Darüber hinaus wurden einige Stoffe als Bestandteile dieser Substrate auf ihren Beitrag zur Schaumbildung untersucht. Diese Substrate und Stoffe (Tabelle 8) wurden zu Gärmaterial aus einer stabil laufenden Biogasanlage gegeben. Die Intensität der Schaumbildung in den Versuchsansätzen nach 24 Stunden ist in Abbildung 28 dargestellt. Am intensivsten schäumte das Gärmaterial nach Zugabe von Eiweißpulver: Die Zugabe von 1 % (w/w) Eiweißpulver verursachte eine so starke Schaumbildung, dass sich der gesamte Flascheninhalt in Schaum verwandelte und nach dem Öffnen des Deckels ihr Inhalt austrat (Abbildung 29).

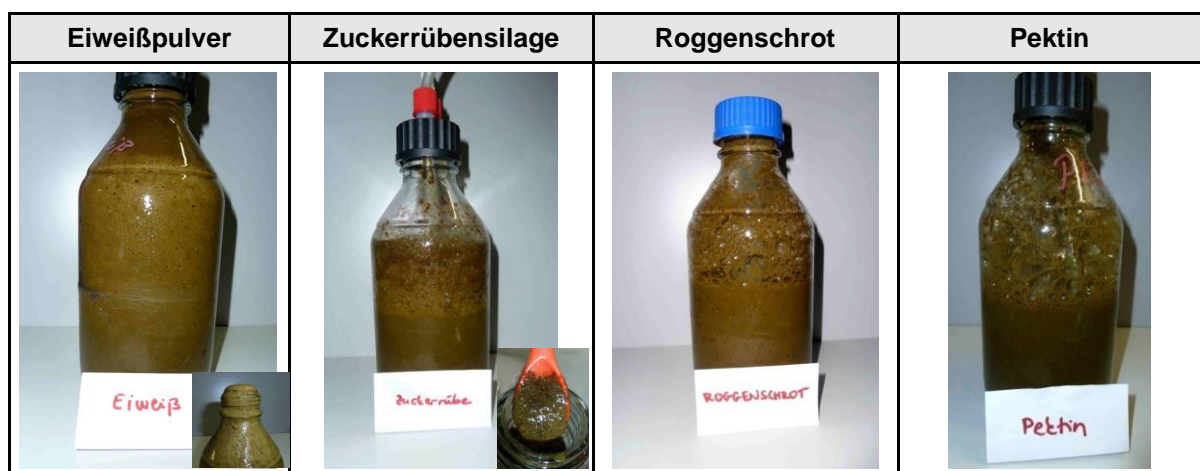


**Abbildung 28:** Intensität der Schaumbildung nach Zugabe von potenziell Schaum fördernden Substraten und Stoffen

Die Schaumbildung nach Zugabe von Zuckerrübensilage und Roggenschrot erreichte in beiden Fällen eine ähnliche Intensität. Relativ starkes Schäumen verursachte auch Pektin.

Das Molkereiabwasser aus der Biogasanlage „Abfall“ hatte eine sehr schwache Schaumbildung zur Folge.

Die generierten Schäume hatten unterschiedliche Eigenschaften, wie man in Abbildung 29 sehen kann. Es gab kleinblasige Schäume (z. B. Schaum aus Zuckerrübensilage) und Schäume mit großen Blasen (z. B. Pektinschaum). Im Fall von Eiweißschaum kann die geringe Blasengröße mit dem Innendruck in der Flasche zusammenhängen, sodass es irreführend wäre, den Schaum als kleinblasig zu bezeichnen. Die Farbe der Schäume war ebenso unterschiedlich (z. B. Roggenschrot (hellbraun) vs. Pektin (dunkelbraun), Abbildung 29), obwohl das Ausgangsgärmaterial in allen Ansätzen das Gleiche war. Die Stabilität variierte auch von Schaum zu Schaum. Der Schaum, der durch Zugabe von Zuckerrübensilage generiert wurde, war sehr stabil; demgegenüber fiel der Pektinschaum relativ schnell zusammen.



**Abbildung 29:** Schäumendes Gärmaterial nach Zugabe von potenziell Schaum bildenden Substraten und Stoffen

Die Schäume und Gärmaterialien wurden separat beprobt und analysiert. Die Analyseergebnisse sind in der Tabelle 16 zusammenfassend dargestellt. Die Ergebnisse zu Eiweißpulver sind mit Vorsicht zu betrachten, da der gesamte Flascheninhalt eine Schaummasse war und sich aus diesem Grund die Beprobung des Gärmaterials schwierig gestaltete.

Allgemein werden hier zwei Schaumarten unterschieden: Proteinschaum und kohlenhydrathaltiger Schaum. Eine Gegenüberstellung der Rohproteinkonzentrationen in Gärmaterialien und Schäumen zeigt, dass nur im Fall des Versuchsansatzes mit Zuckerrübensilage der Rohproteingehalt in Gärgut und Schaum gleich waren. In allen anderen Fällen enthielt der Schaum mehr Protein als das Gärmaterial. Interessant ist der Vergleich der Analyseergebnisse von den Proben der beiden Ansätze mit Hühnerkot. Beim frischen Hühnerkot bildeten im Schaum Proteine die überwiegende Komponente. Während der Trocknung des frischen Hühnerkots kam es zur Denaturierung der Proteine, sodass ihre



Konzentration im Schaum des Ansatzes mit getrocknetem Hühnerkot niedriger war als im Fall vom frischen Kot.

Vergleicht man aber die Konzentrationen von Kohlenhydraten, bekommt man ein anderes Bild. Im Fall der Zuckerrübensilage handelt es sich eindeutig um einen kohlenhydrathaltigen Schaum. Leider war es analytisch nicht möglich festzustellen, wie die Verteilung von Saccharose und anderen Kohlenstoffen, wie z. B. Pektin, aussieht. Im Fall von Roggenschrot spielen Kohlenhydrate im Schaum eine untergeordnete Rolle. Dies ist etwas überraschend, weil gerade Roggenschrot einen relativ hohen Anteil an Fructosanen enthält [26], die theoretisch in der Schaumbildung eine Rolle spielen könnten (s. Kapitel 1.3.1).

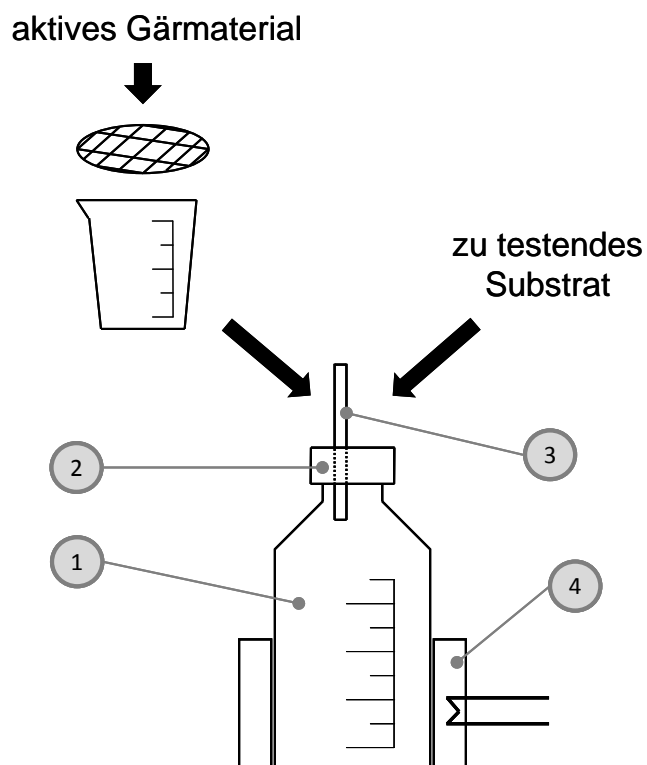
**Tabelle 16:** Chemische Zusammensetzung der Gärmaterialien und Schäume nach Zugabe von potenziell Schaum fördernden Substraten und Stoffen

		Rohprotein	Kohlenhydrate	org. Kohlenstoff	Palmitinsäure	Palmitoleinsäure	Stearinsäure	Ölsäure	Vaccensäure	Linolsäure	Linolensäure
		[g/L]			[%]						
<b>Eiweißpulver</b>	Gärgut	21,1	1,72	26,7	41,5	10,9	24,3	0	6,09	6,34	10,8
	Schaum	24,0	2,84	26,9	45,6	10,8	25,8	0	5,45	4,16	8,18
<b>Zuckerrübensilage</b>	Gärgut	19,2	3,84	24,4	42,6	9,77	23,5	0	1,86	4,42	17,9
	Schaum	19,4	5,22	26,7	51,1	12,8	17,1	0	3,16	5,38	10,4
<b>Roggenschrot</b>	Gärgut	11,0	2,68	18,6	46,5	10,0	22,5	4,60	6,96	5,97	3,45
	Schaum	16,2	2,54	27,2	54,8	6,36	29,7	2,58	0	3,40	3,11
<b>Pektin A</b>	Gärgut	16,3	5,35	24,8	38,2	9,20	21,5	0	4,17	4,17	22,7
	Schaum	23,1	6,19	32,6	41,3	10,3	23,6	2,58	2,96	4,68	14,6
<b>Gelatine</b>	Gärgut	18,9	3,75	22,3	38,4	11,5	23,5	3,98	7,11	7,54	7,89
	Schaum	28,6	2,94	31,8	39,5	16,2	27,8	0	3,82	6,45	6,15
<b>Hühnerkot trocken</b>	Gärgut	12,9	5,44	21,6	46,1	8,81	25,7	4,21	4,92	3,66	6,61
	Schaum	17,4	3,02	26,3	41,5	9,71	23,2	5,55	6,60	7,65	5,74
<b>Hühnerkot frisch</b>	Gärgut	11,8	1,98	16,9	41,8	8,80	24,6	4,82	10,0	5,28	4,69
	Schaum	21,2	2,95	28,8	44,0	16,4	21,0	0	7,99	5,24	5,35
<b>Fettscheiderinhalt</b>	Gärgut	11,4	2,89	16,2	51,1	7,91	25,5	2,65	5,67	3,24	4,00
	Schaum	17,4	1,51	25,6	40,3	11,0	18,4	0	13,7	4,20	12,4
<b>Molkereiabwasser</b>	Gärgut	12,9	3,92	19,9	60,7	1,78	21,7	3,43	7,91	1,12	3,40
	Schaum	16,1	1,75	28,7	55,1	14,9	21,1	0,95	1,40	0,82	5,72

Das Fettsäuremuster zeigte eindeutig, dass Ölsäure im Schaumbildungsprozess unter Nutzung der ausgewählten Substrate keine Rolle spielt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Erkenntnissen aus der Biogasanlage „Abfall“ (s. Kapitel 5.3.2.1) nicht überein. Weiterhin wird

deutlich, dass in fettreichem Material, wie Fettabscheiderinhalten und Molkereiabwasser, im Schaum ungesättigte Fettsäuren gegenüber den gesättigten Fettsäuren eine übergeordnete Rolle spielen. Diese Tendenz war bei den übrigen Substraten nicht zu beobachten.

Auf der Basis dieses Versuchs entstand die Idee, ein Testset zur Bestimmung der Schaumneigung von Substraten für Biogasanlagen zu kreieren. Es sollte eine einfache, praxisnahe Methode entwickelt werden, die den Anlagenbetreibern eine verhältnismäßig schnelle und kostengünstige Einschätzung der Gefahr einer Schaumbildung in ihrem Biogasfermenter ermöglicht. Besonders vorteilhaft wäre dabei, wenn die Schaumneigung eines neuen Substrates vor dessen Einbringung in den Biogasfermenter abgeschätzt werden kann. Die Skizze des Schaumtesters ist in Abbildung 30 dargestellt. Für diese Erfindung wurde ein Gebrauchsmuster angemeldet [49].



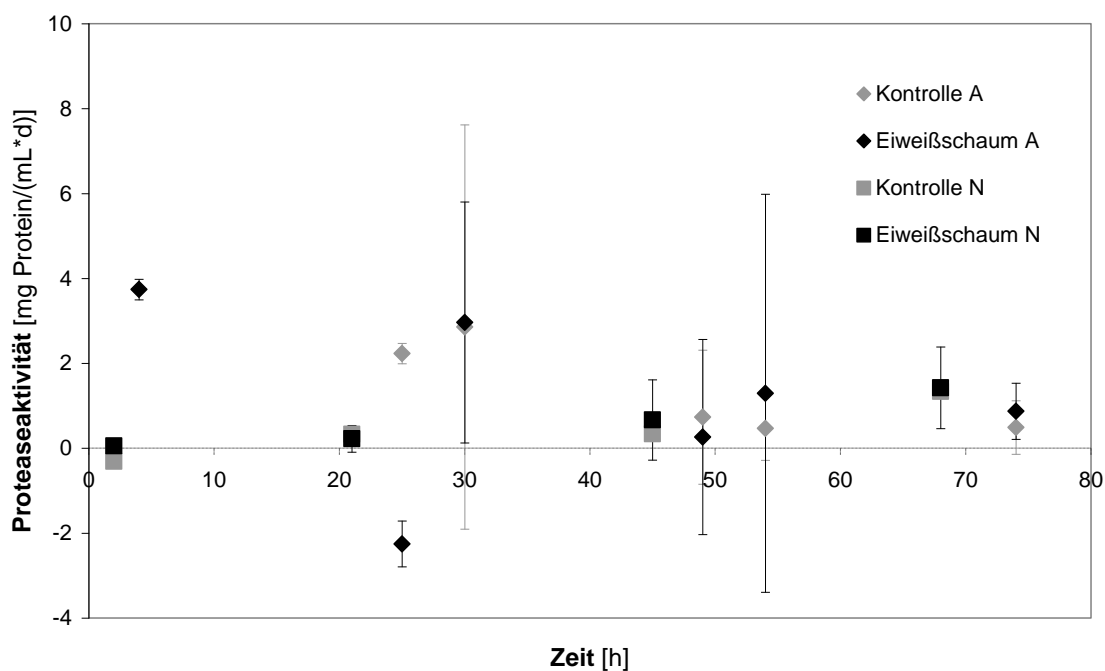
**Abbildung 30:** Schaumtester zur Beurteilung der Schaumneigung von Substraten für Biogasanlagen (1: 1-L-Schottflasche, 2: Deckel, 3: Ausgasröhrchen, 4: Temperierelement) [49]

#### 4.2.2.2 Untersuchung des Prozesses der Schaumbildung

Enzyme sind verantwortlich für alle biologischen Veränderungen, die durch Mikroorganismen verursacht werden [50]. Um der Frage nachzugehen, ob die Bildung von Schaum durch die enzymatische Tätigkeit der Mikroorganismen verursacht wird, wurde eine Versuchsserie durchgeführt, in der die Aktivitäten von vier Schlüsselenzymen untersucht wurden (s. auch Klingenberg [48]).

Weil Überfütterung bei der Schaumbildung eine Rolle spielen kann, wurde die Aktivität des Protein spaltenden Enzyms Protease bestimmt. Gerade dieses Enzym wurde von

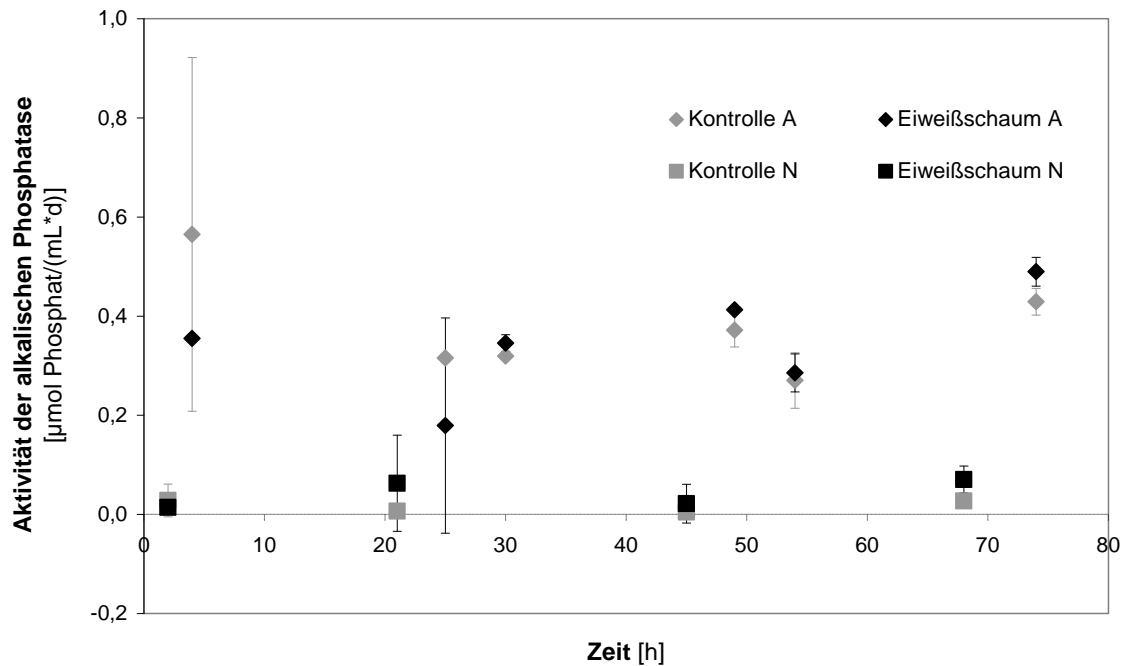
Agardy et al. [50] als ein geeigneter Indikator für Stress während der organischen Überlastung der Biogasmikrobiologie beschrieben. In Abbildung 31 sind die ermittelten Proteaseaktivitäten in beiden Versuchen mit zwei unterschiedlichen Gärmaterialien graphisch dargestellt. Im Fall des Versuchs mit Gärmaterial aus der Anlage „Gül-Abfall“ waren die Enzymaktivitäten in parallelen Ansätzen sehr unterschiedlich, wie von der hohen Standardabweichung abgeleitet werden kann. Allgemein wurde aber festgestellt, dass selbst im Fall der Bildung eines Proteinschaums nach Zugabe von Eiweißpulver keine wesentliche Änderung der Proteaseaktivität im Gärmaterial zu verzeichnen war. Wahrscheinlich konzentriert sich die Aktivität lediglich auf die Schicht des Proteinschaums und wird im Gärmaterial nicht wesentlich erhöht. Diese Theorie muss aber noch überprüft werden.



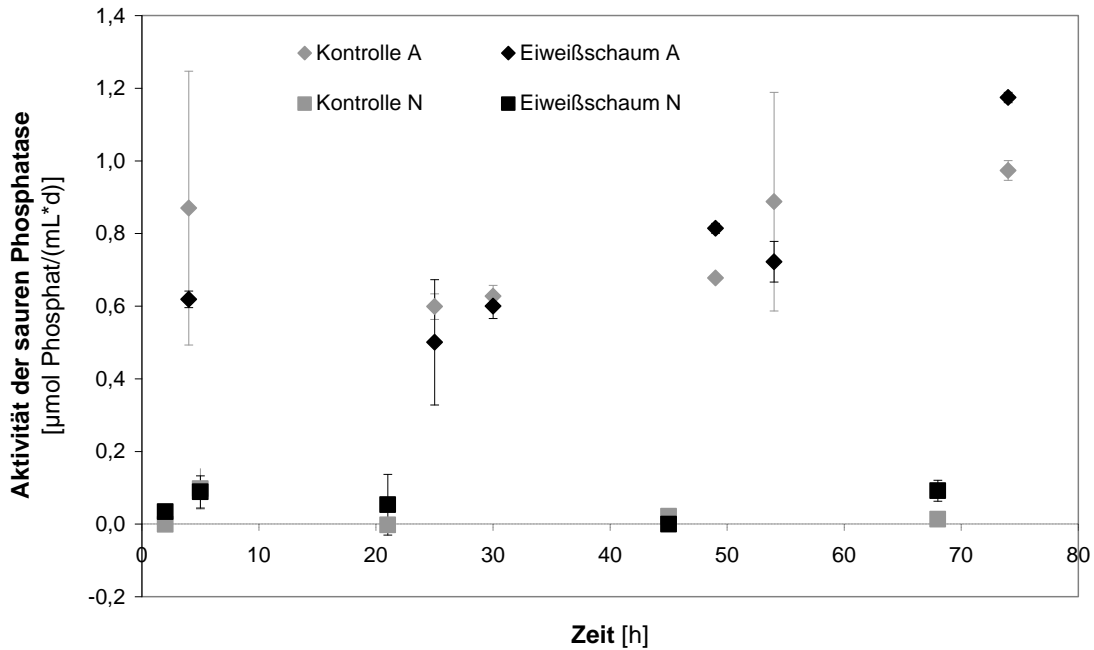
**Abbildung 31:** Proteaseaktivität im Laufe des Versuchs zur Untersuchung der Rolle der mikrobiellen Aktivität während der Schaumbildung im Prozess der anaeroben Gärung (A = Gärmaterial aus der Abfallanlage „Gül-Abfall“, N = Gärmaterial aus der NawaRo-Anlage „Nawaro 9“); n = 2

Als weiterer Frühwarnindikator bei einer Überfütterung wurde von Ashley & Hurst [45] die Aktivität von Phosphatasen identifiziert. Phosphatasen sind induzierbare Enzyme, die während des Substratabbaus die Phosphatgruppen in komplexen Molekülen abbauen. Die Autoren untersuchten vier Phosphatasen und fanden heraus, dass vor allem die Aktivität der alkalischen Phosphatase durch organische Überlastung merklich ansteigt. Bereits zehn Tage vor dem Erscheinen der höheren flüchtigen organischen Säuren (iso-Butyrat, iso-Valerat und Valerat), die auf eine Übersäuerung des Fermenterinhaltendes hindeuten, wurde eine erhöhte Aktivität dieser Enzyme detektiert. In den Abbildung 32 und Abbildung 33 sind die Aktivitäten von alkalischen und sauren Phosphatasen im Laufe des Versuchs zur Ermittlung des mikrobiellen Einflusses auf die Bildung von Schaum dargestellt. Die Verläufe sind für beide

Phosphatasen für das jeweilige Gärmaterial ähnlich. Allgemein ist allerdings kein Trend feststellbar. Im Versuch, bei dem Gärmaterial aus der Biogasanlage „Gül-Abfall“ genutzt wurde, sind die Aktivitäten der beiden Phosphatasen generell höher als im Versuch mit Gärmaterial aus der „NawaRo 9“-Anlage. Die Aktivität der Phosphat spaltenden Enzyme in der Kontrolle im Versuch mit Gärmaterial aus der Abfallanlage ist höher als in Ansätzen, in denen Schaum generiert wurde.

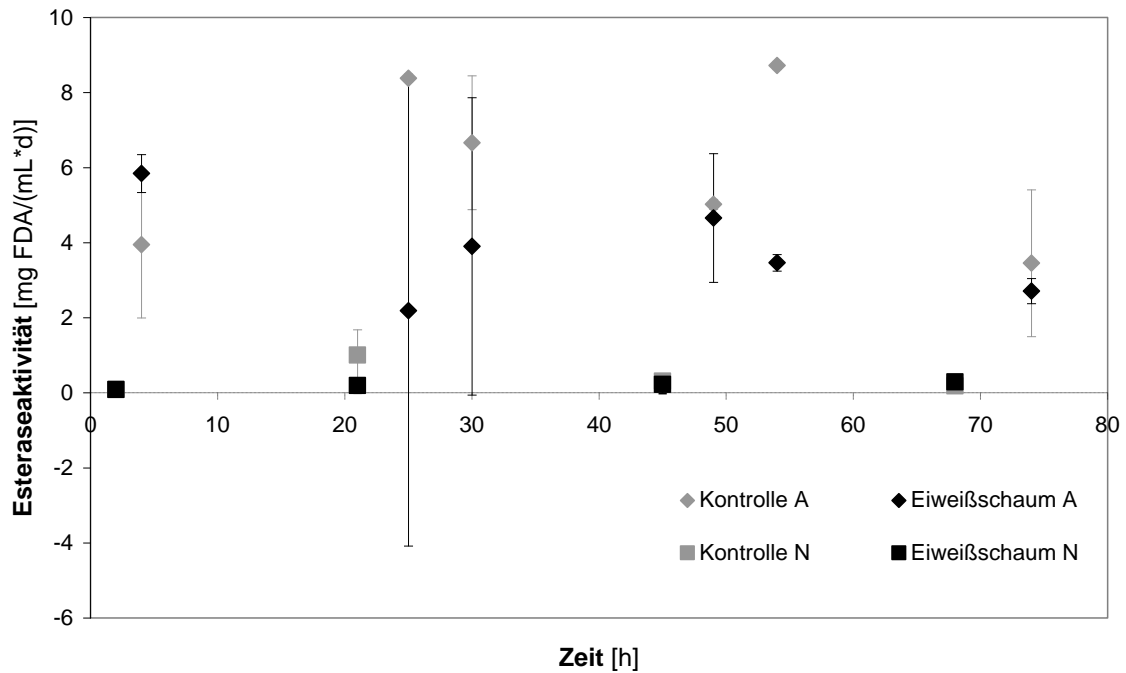


**Abbildung 32:** Aktivität der alkalischen Phosphatase im Laufe des Versuchs zur Untersuchung der Rolle der mikrobiellen Aktivität während der Schaumbildung im Prozess der anaeroben Gärung (A = Gärmaterial aus der Abfallanlage „Gül-Abfall“, N = Gärmaterial aus der NawaRo-Anlage „Nawaro 9“); n = 2



**Abbildung 33:** Aktivität der sauren Phosphatase im Laufe des Versuchs zur Untersuchung der Rolle der mikrobiellen Aktivität während der Schaumbildung im Prozess der anaeroben Gärung (A = Gärmaterial aus der Abfallanlage „Gül-Abfall“, N = Gärmaterial aus der NawaRo-Anlage „Nawaro 9“); n = 2

Phosphatasen gehören in die Gruppe der Enzyme Esterasen. Esterasen spalten hydrolytisch Esterbindungen in Alkoholen und Säuren und spielen somit eine bedeutende Rolle in Verdauungsprozessen. Die Aktivitäten der Esterasen während des Versuches zur Untersuchung des Prozesses der Schaumentstehung auf der enzymatischen Ebene sind in Abbildung 34 dargestellt. Der Verlauf der Esteraseaktivität ist vergleichbar mit dem der beiden Phosphatasen. Auch hier sind die Enzymaktivitäten im Fall des Gärmaterials aus der Anlage „Gül-Abfall“ höher als beim Gärmaterial aus der „Nawaro 9“-Anlage. Allerdings lassen sich aus den Verläufen der Enzymaktivitäten keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Einfluss der mikrobiellen Aktivität auf die Bildung von Proteinschaum ziehen. Der Unterschied in den gemessenen Enzymaktivitäten war innerhalb des gleichen Ansatzes oft sehr stark, wie man an den Standardabweichungen erkennen kann.



**Abbildung 34:** Esteraseaktivität im Laufe des Versuchs zur Untersuchung der Rolle der mikrobiellen Aktivität während der Schaumbildung im Prozess der anaeroben Gärung (A = Gärmaterial aus der Abfallanlage „Gül-Abfall“, N = Gärmaterial aus der NawaRo-Anlage „Nawaro 9“); n = 2

Das Ziel der dargestellten Versuche war, die Rolle der Enzyme bei der Schaumbildung zu untersuchen. Es wurden vier Enzyme untersucht, die in der Literatur als Indikatoren für einen unausgewogenen Biogasprozess beschrieben wurden. Im Ergebnis ließ sich kein klarer Zusammenhang zwischen den Aktivitäten der ausgewählten Enzyme und der Schaumbildung erkennen. Ein Grund hierfür war die teilweise sehr schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Es sind weitere Untersuchungen notwendig, um die Enzymtests so weiterzuentwickeln, dass die Ergebnisse als sicher zu betrachten sind.

### 4.2.3 Untersuchung von Antischaummitteln

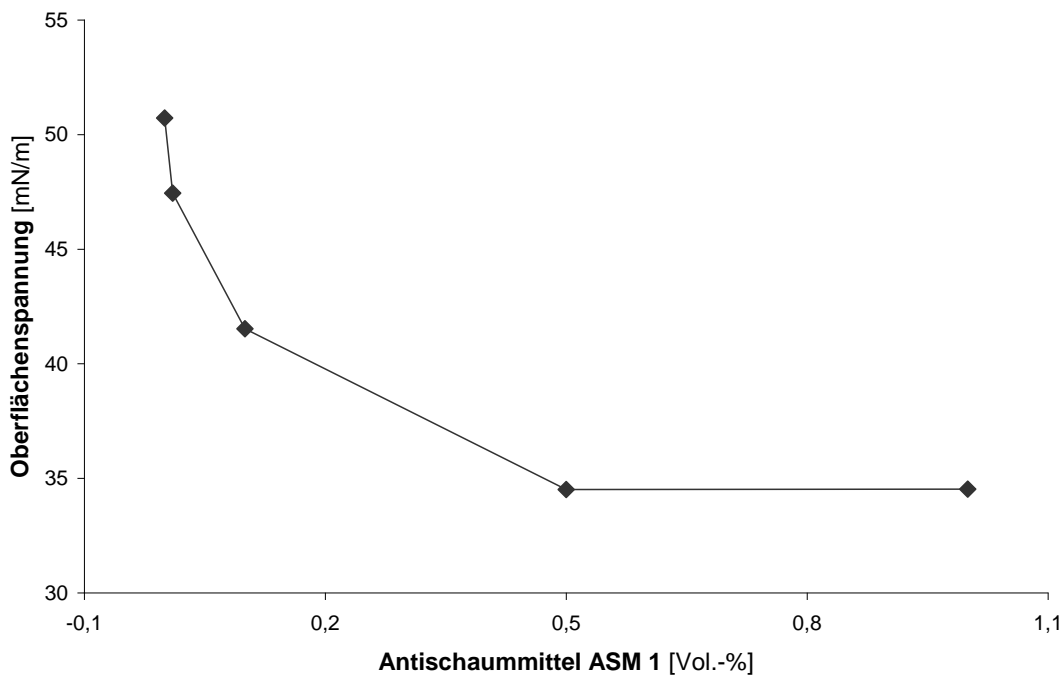
#### 4.2.3.1 **Wirkung von Antischaummitteln auf die Oberflächenspannung eines Realschaums**

Die Oberflächenspannung (OFS) ist eine Eigenschaft der Oberfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas. Durch die Anwesenheit von oberflächenaktiven Stoffen in der Flüssigkeit kommt es zur Absenkung der OFS und zur Bildung von Schaumblasen (s. auch Kapitel 1.1.2). Durch Zugabe eines Antischaummittels (ASM), das ebenso oberflächenaktiv ist, wird die OFS weiter herabgesetzt (s. Kapitel 1.3.3). Das hat zur Folge, dass der Schaum instabil wird und zusammenfällt.

Es wurde untersucht, wie sich die Konzentration des jeweiligen Antischaummittels auf die OFS eines zusammengefallenen Schaums aus einer Abfall-Biogasanlage auswirkt (die OFS des Realschaums ohne Zugabe von Antischaummittel war 51 mN/m (für ASM 1 und ASM 2)

bzw. 55 mN/m (für die übrigen Antischaummittel)). Die ermittelten Werte sind in der Tabelle 50 zusammengefasst.

Ein Beispiel für die Wirkung der Zugabe des Antischaummittels ASM 1 auf die OFS eines Realschaums ist in Abbildung 35 dargestellt. Es ist erkennbar, dass bereits eine Konzentration von 0,01 Vol.-% Antischaummittel eine deutliche Absenkung der OFS bewirkt. Ab einer gewissen Konzentration (in diesem Fall 0,5 Vol.-%) wird eine Sättigung erreicht. Ab dieser Konzentration bleibt die OFS mit der Zugabe des Antischaummittels auf dem gleichen Niveau.



**Abbildung 35:** Wirkung des Antischaummittels ASM 1 auf die Oberflächenspannung eines Biogasschaums

In der Tabelle 17 sind für die jeweils untersuchten Antischaummittel zwei charakteristische Werte dargestellt: Die OFS bei 0,01 Vol.-% zeigt, wie effektiv das Antischaummittel bereits bei niedrigeren Konzentrationen ist, und die OFS von 1 Vol.-% stellt die maximal erreichbare Absenkung der OFS bei Nutzung des jeweiligen Antischaummittels dar. Im Fall von Rapsöl war die starke Verdünnung auf 0,01 Vol.-% nicht durchführbar, die niedrigstmögliche Verdünnung auf 0,4 Vol.-% Öl setzte die OFS auf 38,5 mN/m herab und erreichte somit seine maximale Wirkung. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration von Rapsöl stieg die OFS wieder an (Tabelle 50).

**Tabelle 17:** Wirkung der Antischaummittelzugabe auf die Oberflächenspannung eines Biogasschaums

	Oberflächenspannung			
	[mN/m]		[%] (bezogen auf den Nullwert)	
	0,01 Vol.-% ASM	1 Vol.-% ASM	0,01 Vol.-% ASM	1 Vol.-% ASM
<b>ASM 1</b>	47,4	34,5	93,5	68,1
<b>ASM 2</b>	48,3	32,6	93,9	63,4
<b>ASM 3</b>	46,7	32,9	84,5	59,5
<b>ASM 4</b>	48,0	33,1	86,9	59,9
<b>ASM 5</b>	47,7	43,8	86,4	79,2
<b>ASM 6</b>	51,5	31,8	93,1	57,4
<b>Rapsöl</b>	n. b.	47,6	n. b.	86,0

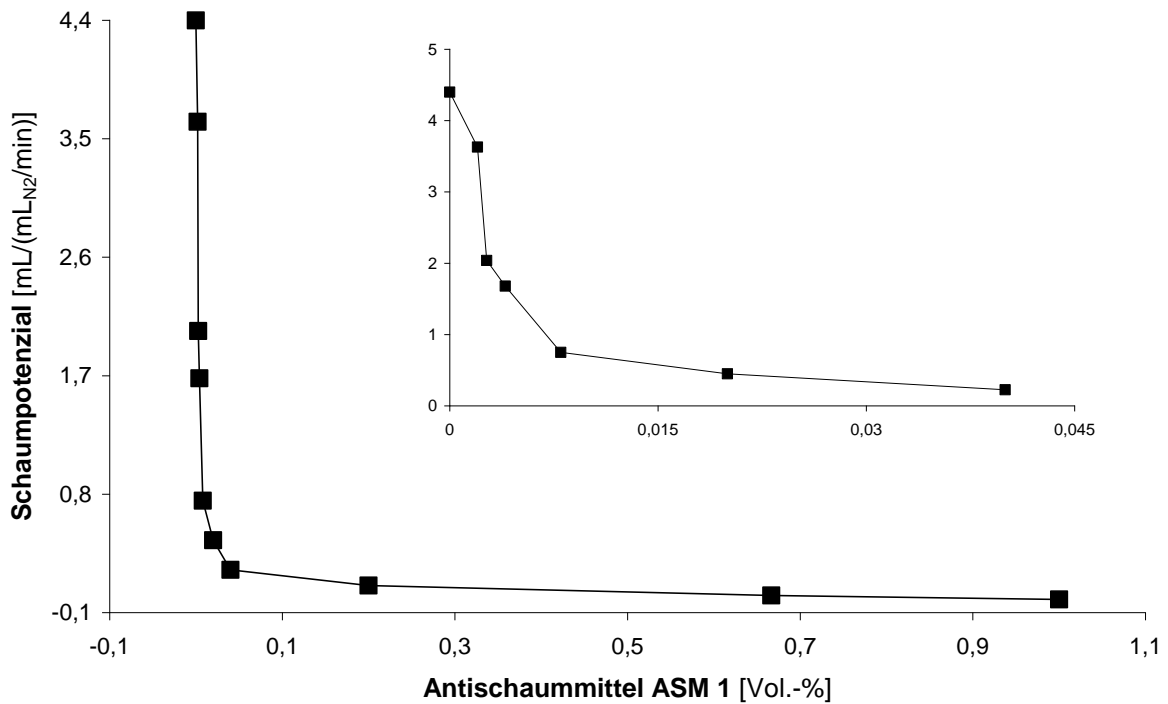
Die Ergebnisse zeigen, dass die Anwesenheit von 0,01 Vol.-% Antischaummittel bei fast allen Entschäumern eine ähnliche Absenkung der OFS hervorruft. Am effektivsten war dabei das Antischaummittel ASM 3, als am wenigsten effektiv zeigte sich der Entschäumer ASM 6. Dieses Antischaummittel erreichte hingegen die höchste Wirkung bei 1 Vol.-% (31,8 mN/m, 57,4 % der OFS des Realschaums) im Vergleich mit anderen Antischaummitteln. Am wenigsten effektiv war das Rapsöl, gefolgt vom Antischaummittel ASM 5.

#### 4.2.3.2 Wirkung von Antischaummitteln auf die Bildung von Modellschaum in einem Schaumgenerator

Um die Wirkung von Antischaummitteln auf die Schaumentstehung zu beurteilen, wurde eine Versuchsreihe mit einem Modellschaum im Schaumgenerator durchgeführt. Diese Methode der Untersuchung von Schaumeigenschaften ist etabliert und wird in der Literatur als am meisten realitätsnah empfohlen [6]. Die Ergebnisse aller Messungen sind in der Tabelle 51 zusammengefasst.

In der Abbildung 36 ist die Abhängigkeit des Schaumpotenzials von der Konzentration des Antischaummittels ASM 1 als Beispiel abgebildet. Bereits nach Zugabe von 0,002 Vol.-% Antischaummittel ist eine negative Wirkung auf die Schaumbildung zu beobachten. Bei 0,04 Vol.-% wurde nur noch sehr wenig Schaum gebildet (38 mL), bis die Schaumbildung bei 0,67 Vol.-% ganz aussetzte. Eine Überprüfung zeigte, dass der gleiche Effekt bei der Zugabe des Antischaummittels zum bereits vorhandenen Schaum zu beobachten ist.





**Abbildung 36:** Wirkung des Antischaummittels ASM 1 auf das Schaumpotenzial eines Modellschaums (Die kleine Grafik oben rechts stellt einen vergrößerten Ausschnitt aus der großen Grafik dar.)

Das Schaumpotenzial für zwei verschiedene Konzentrationen von jedem der untersuchten Antischaummittel ist in der Tabelle 18 dargestellt. Am effektivsten war das Antischaummittel ASM 6. Als problematisch für die Untersuchung zeigte sich allerdings wieder Rapsöl: In höheren Konzentrationen wurde die Ölphase abgetrennt und konnte nicht mit dem Modellschaum durchmischt werden. Aus diesem Grund konnte keine Wirkung auf die Schaumminimierung gezeigt werden.

**Tabelle 18:** Wirkung der Antischaummittelzugabe auf die Bildung eines Modellschaums

	Schaumpotenzial			
	[mL*min/mL <sub>N2</sub> ]		[%] (bezogen auf den Nullwert)	
	0,002 Vol.-% ASM	0,2 Vol.-% ASM	0,002 Vol.-% ASM	0,2 Vol.-% ASM
<b>ASM 1</b>	3,63	0,10	88,5	2,56
<b>ASM 2</b>	1,41	0	34,4	0
<b>ASM 3</b>	3,00	0,27	73,2	6,58
<b>ASM 4</b>	2,49	0	60,7	0
<b>ASM 5</b>	1,98	0	48,3	0
<b>ASM 6</b>	0,72	0	17,6	0
<b>Rapsöl</b>	3,75	n. b.	95,1	n. b.

Versuche zur Wirkung der Antischaummittelzugabe auf die Bildung des Realschaums aus einer Biogasanlage im Schaumgenerator zeigten einen positiven Effekt der Entschäumer auf die Schaumreduzierung. Allerdings wurde wesentlich weniger Schaum gebildet, sodass eine

exakte Quantifizierung nicht möglich war. Aus diesem Grund wurde auf diese Versuche bis auf Weiteres verzichtet.

#### 4.2.3.3 Effektivität der Antischaummittel

Die Effektivität der Antischaummittel unter realitätsnahen Bedingungen wurde in Batch-Versuchen untersucht. Ziel war es, die Wirkung der Antischaummittel in zwei verschiedenen Konzentrationen auf die Entwicklung des Eiweißschaums zu ermitteln. In den Versuchsflaschen wurde täglich die generierte Schaummenge quantifiziert. Nach jeder Bestimmung der gebildeten Schaummenge wurde geschüttelt, sodass der Schaum untergerührt wurde.

Die Intensität der Schaumbildung änderte sich mit der Konzentration der Antischaummittel deutlich (Tabelle 19). Die Zugabe von 1 g Entschäumer pro 500 g Gärsubstrat (d. h. 0,5 g/kg Entschäumer) hatte eine wesentliche Minderung der Schaumbildung zur Folge. Im Fall von drei Antischaummitteln wurde gar kein Schaum mehr gebildet. Wurden nur 0,1 g Antischaummittel zu 500 g Gärsubstrat (d. h. 0,05 g/kg Entschäumer) zugegeben, dann war ihre Wirkung deutlich schwächer. Im Fall von ASM 6 kam es sogar zu einer Intensivierung der Schaumbildung.

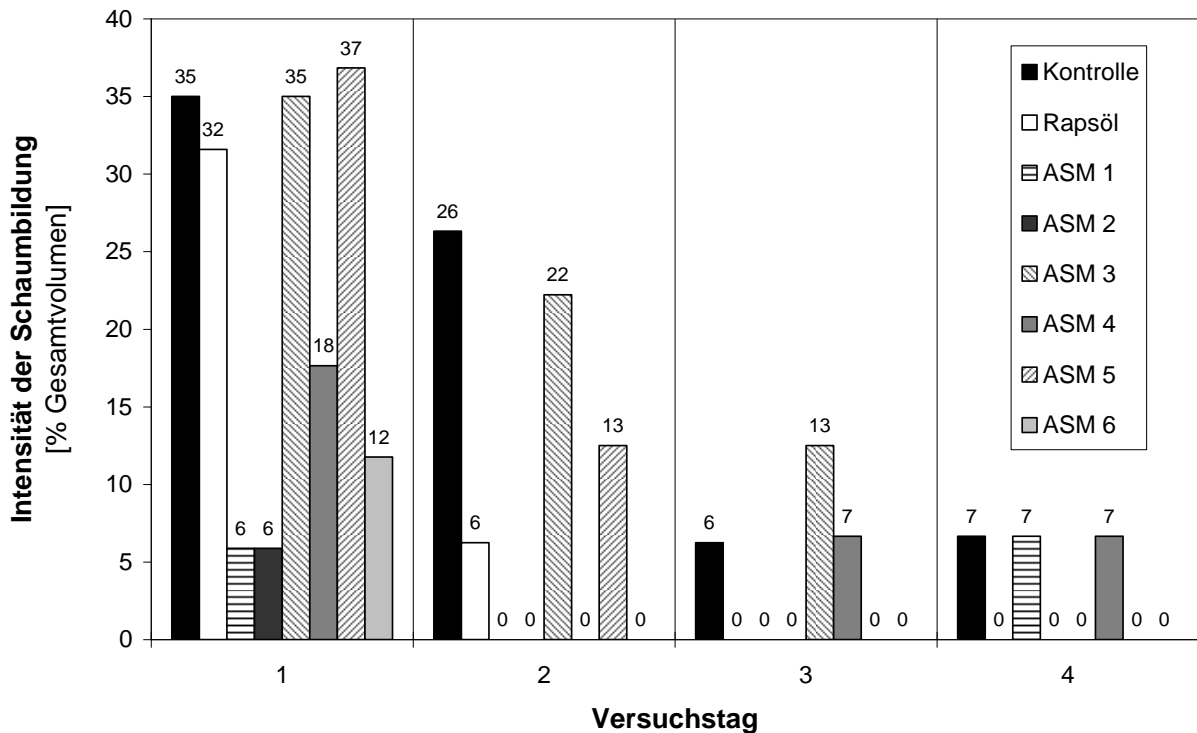
Die Wirkung des Rapsöls war auch in diesen Versuchen sehr schwach. Nach Zugabe von 0,5 g/kg Rapsöl wurde lediglich eine Minimierung der Schaumbildung um 16 % erreicht. Im weiteren Versuch wurde 1 g/kg Rapsöl zugegeben - hier zeigte sich eine noch schwächere Wirkung (Abbildung 37). Allerdings wurde am zweiten Versuchstag wesentlich weniger Schaum gebildet bis am dritten Tag gar keine Schaumbildung zu beobachten war.

**Tabelle 19:** Intensität der Schaumbildung nach 24 Stunden Reaktionszeit ausgedrückt als Volumen des Schaums bezogen auf das Volumen des gesamten Versuchsansatzes (Gärmaterial und Schaum zusammen) in Abhängigkeit von der Konzentration des Antischaummittels (ASM)

	Intensität der Schaumbildung [% des Gesamtvolumens]	
	0,05 g/kg ASM	0,5 g/kg ASM
<b>Kontrolle</b>	35	36
<b>ASM 1</b>	32	0
<b>ASM 2</b>	6	6
<b>ASM 3</b>	6	13
<b>ASM 4</b>	35	0
<b>ASM 5</b>	18	22
<b>ASM 6</b>	37	0
<b>Rapsöl</b>	n. b.	30

Die Intensität der Schaumbildung im Laufe von vier Tagen ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Schaumschicht war im Kontrollansatz am ersten Tag mit 3,5 cm am stärksten, fiel dann bis

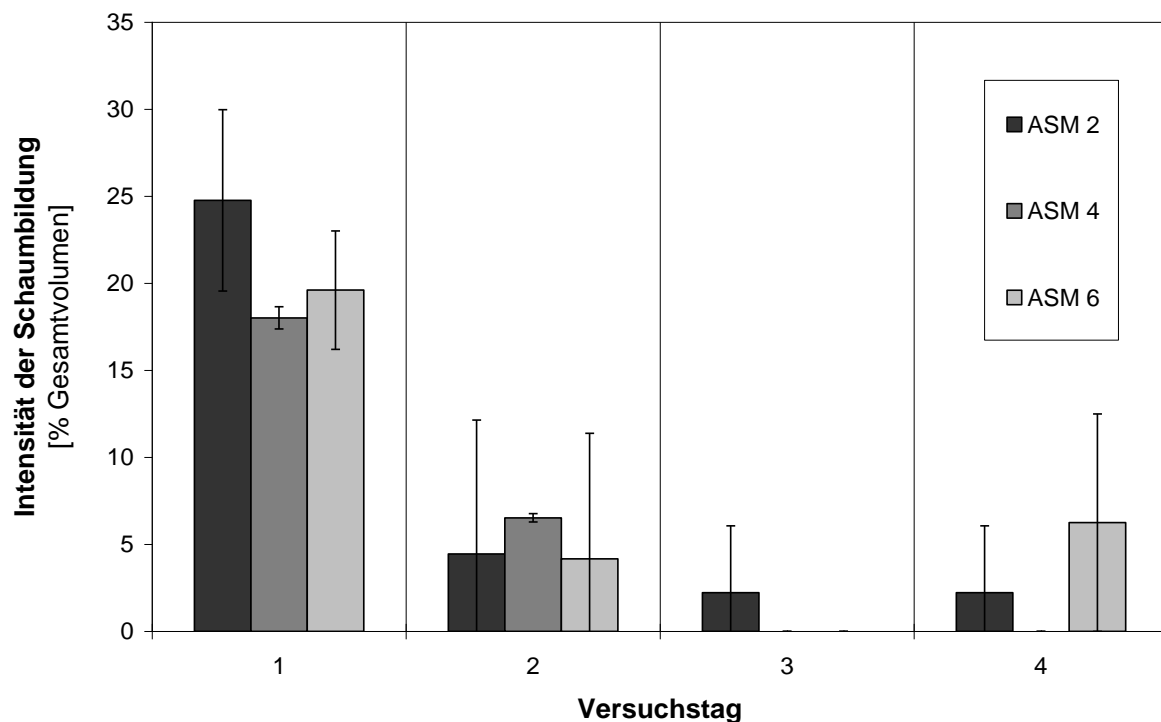
zum dritten Tag auf 0,5 cm ab und blieb danach konstant. Zwei Antischaummittel (ASM 3 und ASM 5) verursachten einen Tag nach dem Versuchsstart keine Minderung der Schaumbildung, das Antischaummittel ASM 5 zeigte aber im weiteren Verlauf eine deutliche Verbesserung seiner Effektivität. Interessant ist der Verlauf des Versuchs im Fall des Antischaummittels ASM 1. Seine Wirkung war zunächst vergleichsweise stark. Am vierten Versuchstag kam es allerdings zur Bildung eines großblasigen Schaums, der dem Schaum im Kontrollansatz nicht ähnlich war.



**Abbildung 37:** Intensität der Bildung von Eiweißschaum im Laufe des Versuchs mit Zugabe von 0,05 g/kg Antischaummittel ASM 1 bis 6 und 1 g/kg Rapsöl; n = 1

Die beiden beschriebenen Versuche wurden mit einfacher Ausführung durchgeführt. Gründe dafür waren die begrenzte Kapazität des Wasserbads und die Notwendigkeit, die Bedingungen für den Vergleich aller Antischaummittel möglichst gleich (Gärmaterial, Temperatur und Luftdruck) zu gestalten. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu ermitteln, wurde ein Versuch mit den Antischaummitteln ASM 2, ASM 4 und ASM 6 durchgeführt, wobei die jeweiligen Versuchsvarianten in dreifacher Ausführung angesetzt wurden. Der Verlauf des Versuchs ist in der Abbildung 38 dargestellt. Im Ergebnis wurde eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gezeigt. Allerdings unterscheiden sich die Verläufe der Schaumbildung von den in der Abbildung 37 dargestellten. Dies kann an der Versuchsdurchführung liegen. Während im ersten Versuch das Eiweißpulver erst nach dem Gärmaterial in die Versuchsflaschen gegeben wurde, war der Ablauf im zweiten Versuch umgekehrt. Somit kam das Antischaummittel erst später mit dem Eiweißpulver in Berührung. Allerdings trat auch in diesem Fall beim Antischaummittel ASM 6 der gleiche Effekt auf wie

im vorhergehenden Versuch: Nachdem der Eiweißschaum verschwunden war, bildete sich ein Schaum mit großen weißen Blasen.



**Abbildung 38:** Intensität der Bildung von Eiweißschaum im Laufe des Versuchs mit Zugabe von 0,05 g/kg Antischaummittel ASM 2, 4 und 6; n = 3

#### 4.2.3.4 Einfluss der Zugabe von Antischaummitteln auf den Biogasproduktionsprozess

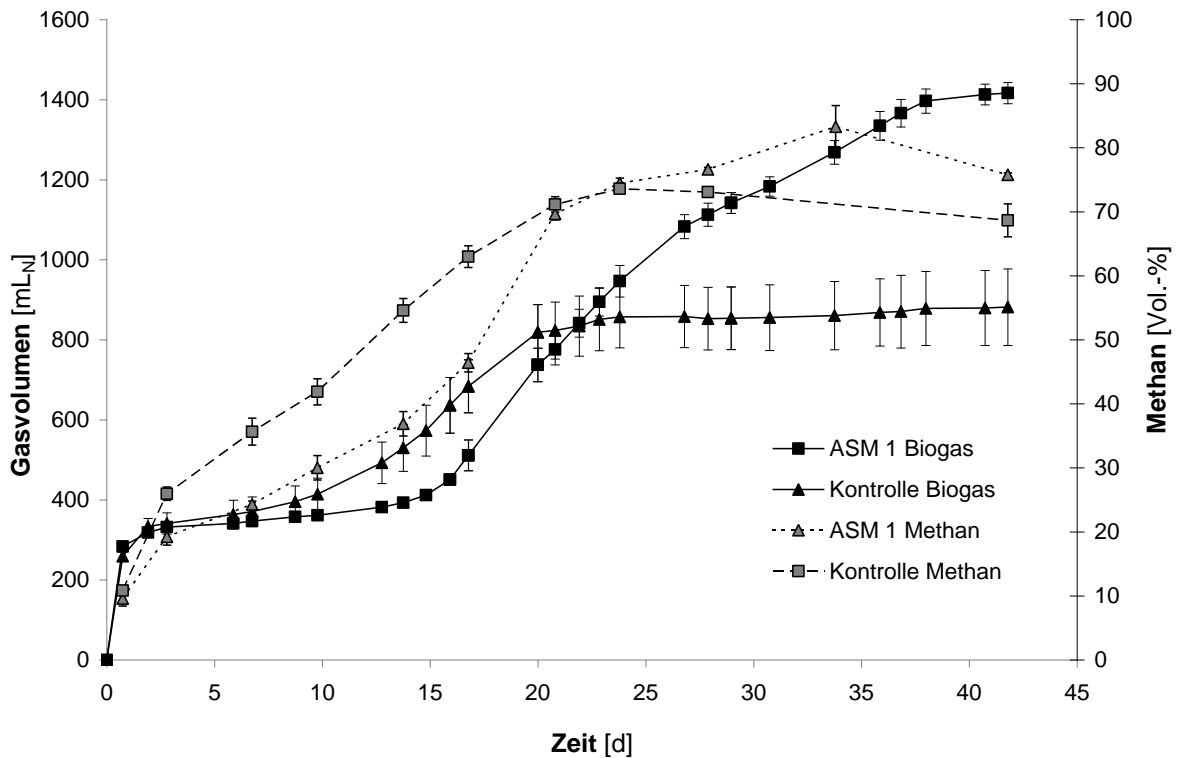
Für die Nutzung der Antischaummittel in der Praxis ist es notwendig zu wissen, ob die Entschäumer einen negativen Einfluss auf die Biogasbildung haben. Aus diesem Grund wurde eine Versuchsserie durchgeführt, in der die Menge des Biogases nach Zugabe von Antischaummitteln ermittelt wurde und diese mit der Kontrolle ohne Antischaummittelzugabe verglichen wurde.

Die Mengen des gebildeten Biogases in Ansätzen mit und ohne Antischaummittel sind in der Tabelle 20 zusammengefasst. Vergleicht man die Werte des gebildeten Biogases in Ansätzen mit und ohne Antischaummittel (Kontrolle), sieht man zwischen den einzelnen Entschäumern eindeutige Unterschiede. Bei ASM 1, ASM 4, ASM 6 und Rapsöl (Ansätze mit Entschäumer) sind die erreichten Endvolumina des gebildeten Biogases deutlich höher als in den zugehörigen Kontrollen. Daraus ist abzuleiten, dass die genannten Antischaummittel zu Biogas umgesetzt werden. Im Fall der Entschäumer ASM 2, ASM 3 und ASM 5 waren die Biogasmengen in den Versuchsansätzen mit Antischaummitteln und den zugehörigen Kontrollen etwa gleich hoch.

**Tabelle 20:** Volumen des gebildeten Biogases und Methans in Versuchen zur Ermittlung des Einflusses der Zugabe von Antischaummitteln auf den Biogasbildungsprozess; n = 3

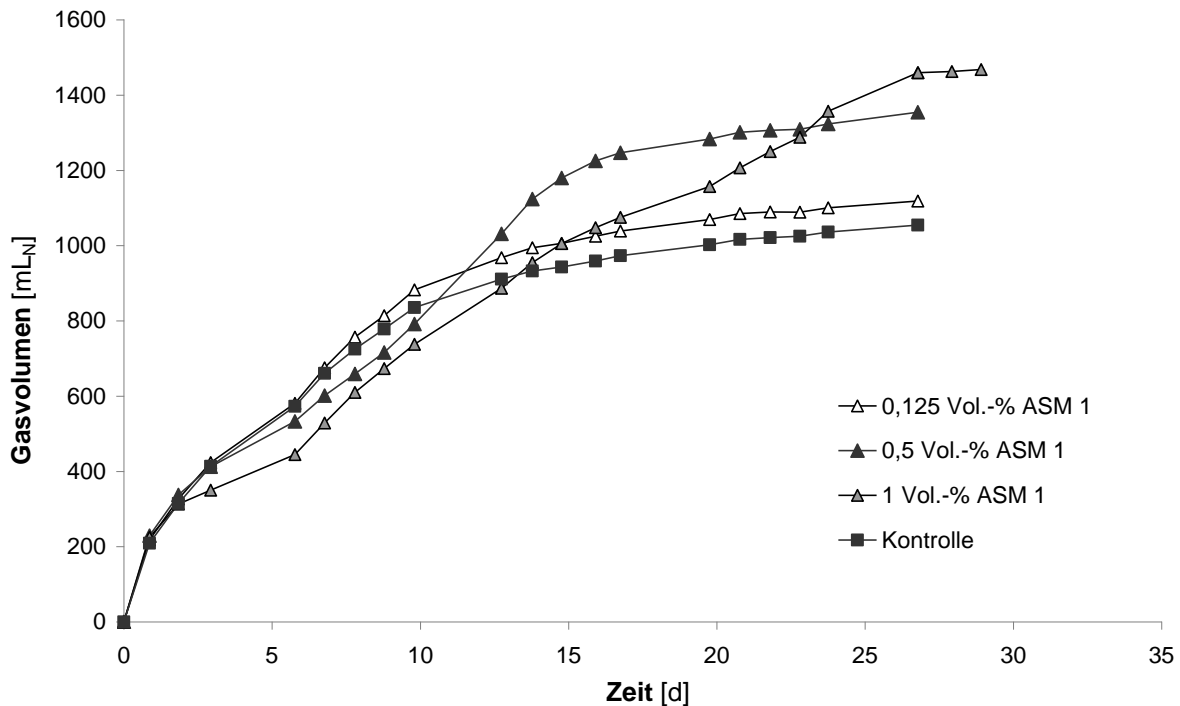
	Versuchsdauer	Mit Antischaummittel				Ohne Antischaummittel (Kontrolle)			
		$V_{\text{Biogas}}$	$\sigma(V_{\text{Biogas}})$	$V_{\text{CH}_4}$	$\sigma(V_{\text{CH}_4})$	$V_{\text{Biogas}}$	$\sigma(V_{\text{Biogas}})$	$V_{\text{CH}_4}$	$\sigma(V_{\text{CH}_4})$
	[d]	[mL <sub>N</sub> ]	[mL <sub>N</sub> ]	[mL <sub>N</sub> ]	[mL <sub>N</sub> ]	[mL <sub>N</sub> ]	[mL <sub>N</sub> ]	[mL <sub>N</sub> ]	[mL <sub>N</sub> ]
<b>ASM 1</b>	42	1.417	26,4	1.073	4,25	882	95,6	605	22,9
<b>ASM 2</b>	48	984	67,0	742	26,0	935	7,31	682	33,9
<b>ASM 3</b>	23	871	25,3	614	17,4	970	22,6	611	6,79
<b>ASM 4</b>	29	1.587	151	1.062	11,1	1.115	9,84	665	16,7
<b>ASM 5</b>	19	1.024	3,31	686	5,12	983	9,08	642	16,7
<b>ASM 6</b>	19	964	19,8	655	3,86	983	9,08	642	16,7
<b>Rapsöl</b>	56	2.682	177	2.025	51,0	1.109	163	739	46,6

Für die Beurteilung der Wirkung der Antischaummittel auf den Biogasbildungsprozess sind nicht nur die Endvolumina des Biogases wichtig, sondern auch die einzelnen Verläufe der Biogasproduktion. Denn obwohl das gebildete Volumen des Biogases im Ansatz mit Entschäumer in der Summe höher liegen kann als bei der Kontrolle, kann die Biogasbildung in den ersten Tagen nach Zugabe des Antischaummittels zunächst geschwächt sein. Dies war bei dem Antischaummittel ASM 1 der Fall (Abbildung 39). Hier wurde im Laufe der ersten zwei Wochen des Versuches eine Hemmung der Biogasbildung festgestellt. Ebenso zeigten die Methankonzentrationen des gebildeten Biogases eine klare Inhibierung während den ersten zwei Wochen. Danach kam es zur Erholung der Biozönose und das zur Verfügung stehende Substrat samt Entschäumer wurde verbraucht und in Biogas umgesetzt.



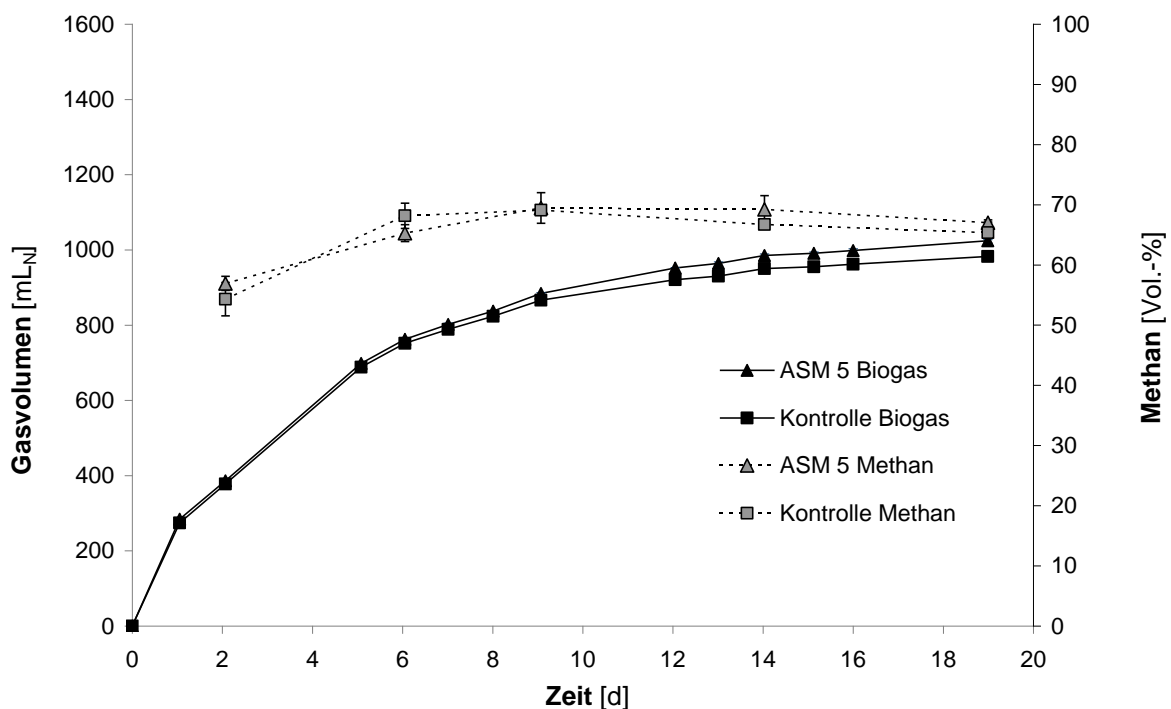
**Abbildung 39:** Gebildetes Biogas und Methangehalt im Laufe des Versuchs zur Ermittlung der Wirkung des Antischaummittels ASM 1 auf die biogasbildende Mikrobiologie; n = 3

Der beschriebene Versuch wurde allerdings bei so hohen Konzentrationen des Antischaummittels ASM 1 durchgeführt, die in der Praxis nicht erreicht werden können. Wenn als Beispiel die Angaben des Betreibers der Biogasanlage „Nawaro 2“ betrachtet werden, liegt die maximale genutzte Konzentration eines Entschäumers bei 0,002 Vol.-% (entspricht 50 L ASM 2 in 2.540 m<sup>3</sup> Gärmaterial). Die relativ hohe Konzentration des Entschäumers im Versuch wurde gewählt, damit im Fall eines Effekts des Zusatzstoffes auf die Biozönose auch eine Wirkung beobachtet werden kann. So war wichtig festzustellen, ob die beobachtete Inhibierung auch in praxisrelevanten Konzentrationen auftritt. Dies konnte in einem anderen Versuch widerlegt werden (Abbildung 40). In diesem Experiment wurden verschiedene Konzentrationen des Antischaummittels ASM 1 zum Gärmaterial zugegeben und die gebildete Biogasmenge beobachtet. Es wurde festgestellt, dass bei Konzentrationen von 0,125 Vol.-% ASM 1 die Biogasbildung nicht mehr inhibiert wird.



**Abbildung 40:** Konzentrationsabhängige Wirkung des Antischaummittels ASM 1 auf den Biogasbildungsprozess; n = 1

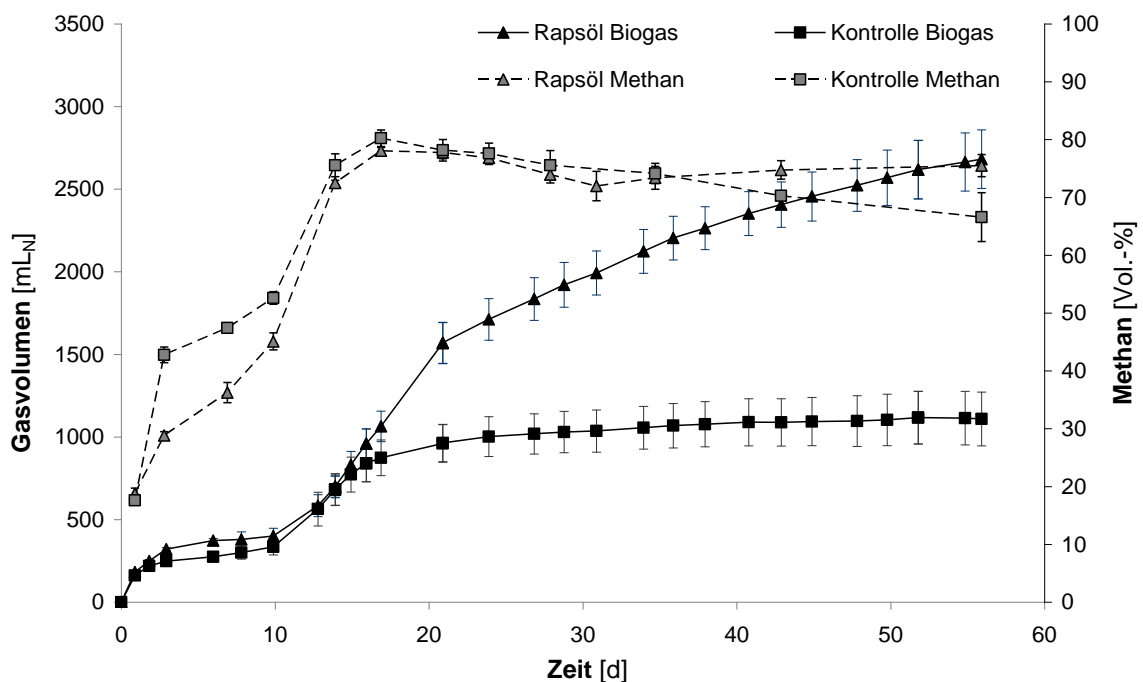
In der Abbildung 41 ist der Verlauf des Versuchs zur Ermittlung der Wirkung des Antischaummittels ASM 5 auf den Biogasbildungsprozess dargestellt. In diesem Fall kam es zu keiner Hemmung der Biogasproduktion. Das Antischaummittel wurde aber auch nicht in Biogas umgesetzt.



**Abbildung 41:** Gebildetes Biogas und Methangehalt im Laufe des Versuchs zur Ermittlung der Wirkung des Antischaummittels ASM 5 auf die biogasbildende Mikrobiologie; n = 3

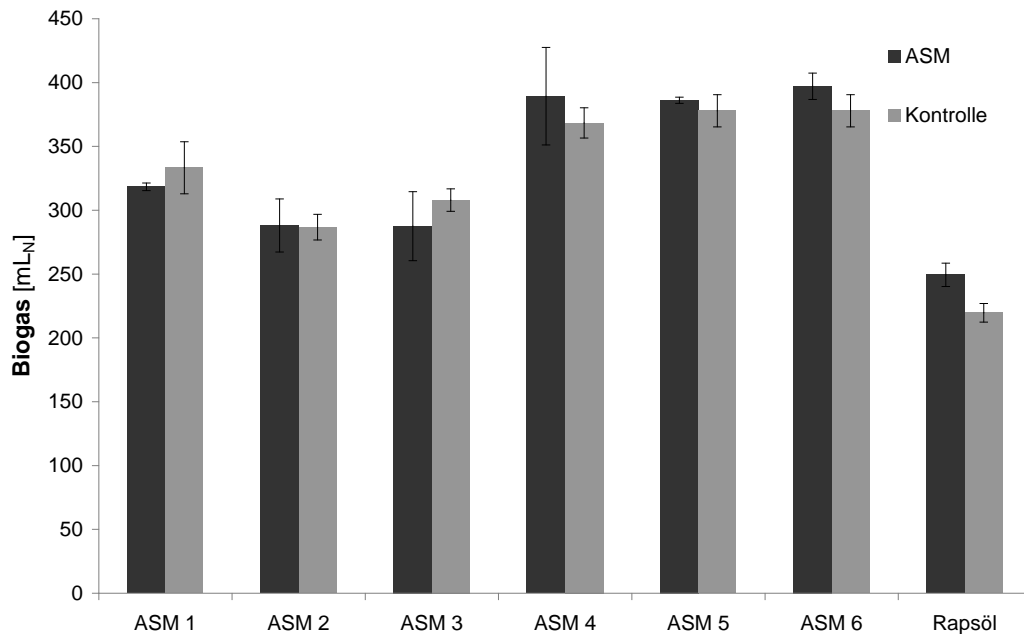
Die Wirkung von Rapsöl auf die Biogasbildung war erwartungsgemäß positiv. Es gab keine Inhibierung des Biogasproduktionsprozesses und das Rapsöl wurde komplett in Biogas umgesetzt (Abbildung 42). Im Vergleich zu anderen Antischaummitteln wurde aus 2 mL Entschäumer mit knapp 1,6 L<sub>N</sub> das meiste netto-Gasnormvolumen gewonnen. Obwohl die Menge des gebildeten Biogases auch am Anfang des Versuchs durch die Zugabe des Rapsöls nicht beeinträchtigt war, war die Methankonzentration im Ansatz mit Rapsöl im Laufe der ersten 10 Tage etwas niedriger als in der Kontrolle (Abbildung 42).

In den gezeigten Beispielen stellte sich klar heraus, dass die Inhibierung der Mikrobiologie vor allem am Anfang der Versuche am deutlichsten beurteilt werden kann. In der Abbildung 43 sind die Gasmengen nach zwei Tagen Versuchsdauer dargestellt. Hierbei dürfen nicht die einzelnen Versuche untereinander verglichen werden, weil in jedem Versuch ein anderes aktives Material genutzt wurde, sondern es sollen die Ansätze mit und ohne Antischaummittel einzeln betrachtet werden. So wird deutlich, dass nur im Fall der zwei Entschäumer ASM 1 und ASM 3 eine anfängliche Hemmung der Biogasproduktion zu verzeichnen ist.



**Abbildung 42:** Gebildetes Biogas und Methangehalt im Laufe des Versuchs zur Ermittlung der Wirkung von Rapsöl auf die biogasbildende Mikrobiologie; n = 3



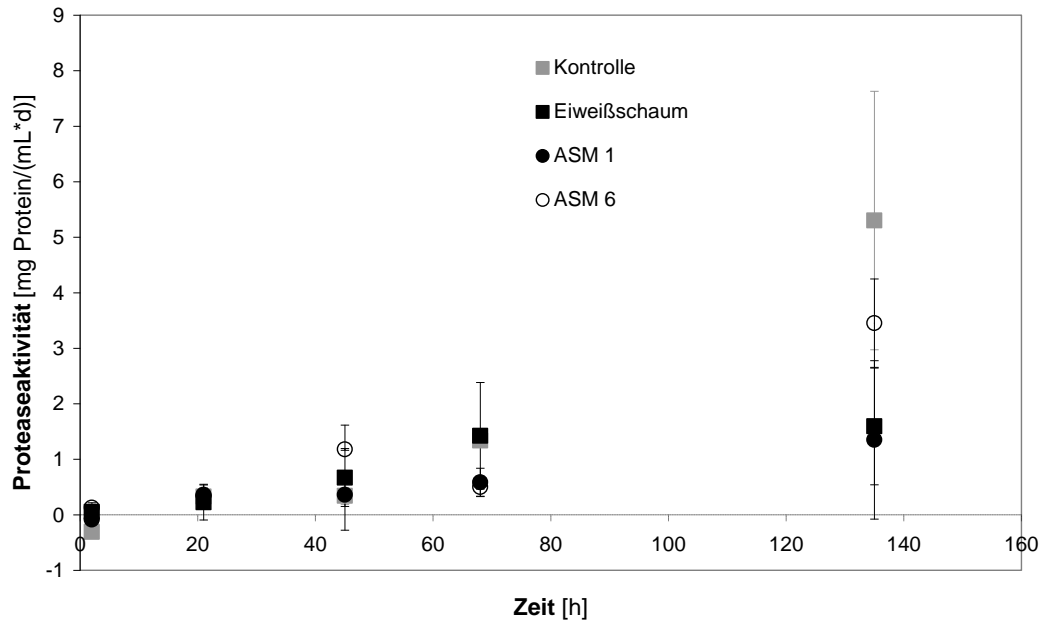


**Abbildung 43:** Menge des gebildeten Biogases am dritten Tag nach Versuchsstart in Versuchen zur Ermittlung der Wirkung der Antischaummittel auf die Biogasbildung; n = 3

#### 4.2.3.5 Einfluss von Antischaummitteln auf den Biogasprozess

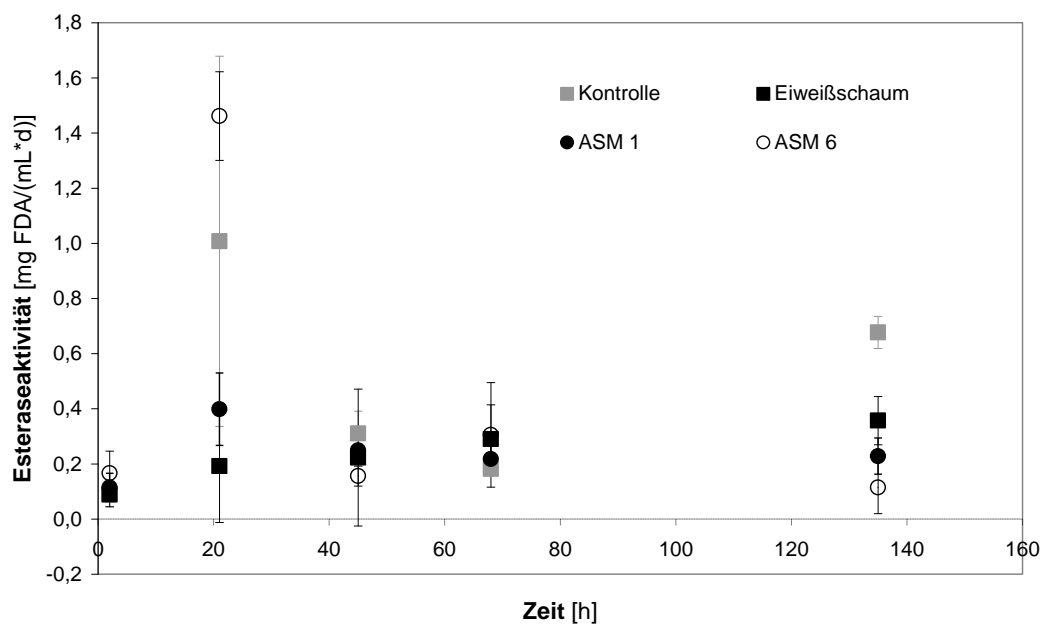
Neben der Wirkung von Antischaummitteln auf die Biogasproduktion wurde auch deren Einfluss auf die Enzymaktivität im Gärmaterial betrachtet (s. auch Klingenberg [48]). Hierfür wurde eine Versuchsserie gestartet, in der dem Gärmaterial aus der Anlage „Nawaro 9“ Eiweißpulver und Antischaummittel ASM 1 bzw. ASM 6 zugeführt wurden. Es wurden Enzymaktivitäten von Protease, zwei Phosphatasen und Esterase ermittelt. Als Kontrolle dienten Ansätze ohne Zugabe von Eiweißpulver und Entschäumer bzw. mit Zugabe von Eiweißpulver ohne Antischaummittel (s. Kapitel 4.2.2.2).

Die Proteaseaktivität (Abbildung 44) erhöhte sich allmählich mit der Versuchszeit. Am Ende des Versuchs erreichte sie bei der Kontrolle ohne Zugabe von Eiweißpulver und Antischaummittel die höchsten Werte. Dies könnte mit den Zersetzungsprozessen der Mikroorganismen aufgrund der Substratlimitierung zusammenhängen. Im Versuchsansatz mit Eiweißpulver ohne Zugabe von Antischaummittel stieg die Aktivität der Protease bis zum vierten Tag allmählich an und blieb dann konstant. Im Gärmaterial mit Zugabe von ASM 6 stieg die Proteaseaktivität zunächst an, sank dann am dritten Tag etwas ab und erreichte am Ende einen relativ hohen Wert von 3,45 mg Protein/(mL\*d). Im Fall der Zugabe von ASM 1 blieb die Proteaseaktivität über die ganze Versuchszeit niedrig. Erst am letzten Versuchstag ist sie etwas angestiegen, sodass sie ähnlichen Wert wie im Fall des Versuchsansatzes mit Eiweißpulver erreichte.



**Abbildung 44:** Proteaseaktivität im Laufe des Versuchs zur Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Antischaummitteln auf den Biogasprozess; n = 2

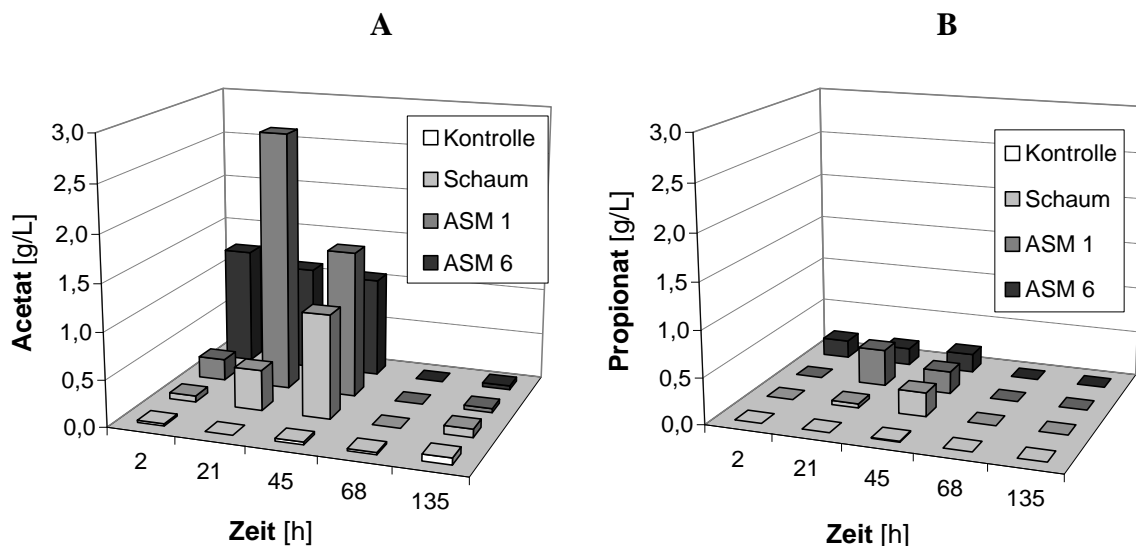
Die Aktivität von Esterase zeigte einen anderen Verlauf als die Proteaseaktivität (Abbildung 45). Die Esteraseaktivität war schon am zweiten Tag am höchsten, sank dann ab und blieb konstant (bei ASM 1 und ASM 6) oder erhöhte sich etwas am Ende des Versuchs (bei der Kontrolle). Im Fall des Versuchsansatzes mit Eiweißpulver ohne Zugabe von Antischaummitteln erhöhte sich die Esteraseaktivität langsam, bis sie konstant blieb. Die Erhöhung der Aktivität am zweiten Tag blieb aus.



**Abbildung 45:** Esteraseaktivität im Laufe des Versuchs zur Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Antischaummitteln auf den Biogasprozess; n = 2

Die Ergebnisse von den Messungen der Aktivitäten von sauren und alkalischen Phosphatasen zeigten eine sehr hohe Fluktuation auch innerhalb der parallelen Versuchsansätze, sodass sie in die Bewertung nicht mit einbezogen werden.

Interessant sind allerdings die Ergebnisse der Analyse der flüchtigen organischen Säuren (Abbildung 46). Während im Kontrollversuch keine niedrigeren Säuren detektiert wurden, wurden während der Schaumbildung im Gärmaterial mit Eiweißpulver ohne Entschäumer am zweiten und dritten Tag Acetat und Propionat gefunden. Dies hängt mit der hohen organischen Belastung durch die Vergärung des Eiweißpulvers zusammen. In Gärversuchen mit Antischaummitteln waren allerdings die Konzentrationen von Acetat und Propionat höher als in den Kontrollen und es wurde sogar Butyrat in sehr niedrigen Konzentrationen, weniger 0,1 g/L am zweiten und dritten Tag, detektiert. Diese Reaktion könnte entweder durch die Vergärung des Entschäumers oder die Stressreaktion der Mikroorganismen hervorgerufen werden. Da aber das Antischaummittel ASM 6 nicht zu Biogas umgesetzt wird (s. Kapitel 4.2.3.4), ist davon auszugehen, dass es sich in diesem Fall um eine Stressreaktion handelt.



**Abbildung 46:** Konzentration von Acetat (A) und Propionat (B) an fünf Versuchstagen bei der Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Antischaummitteln auf den Biogasprozess; n = 2

#### 4.2.3.6 Auswertung der Effektivität und Wirkung der Antischaummittel

Für die Untersuchung der Wirkung von Entschäumern auf den Biogasbildungsprozess wurden sechs kommerziell verfügbare Antischaummittel ausgewählt. Ihre Effektivität wurde mit Hilfe von verschiedenen Methoden getestet und verglichen. Die erworbenen Erkenntnisse über den Nutzen und die Wirkung der Antischaummittel sind in der Tabelle 21 zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle 21:** Auswertung der Effektivität und Wirkung der untersuchten Antischaummittel

	<b>Oberflächen- spannung</b>	<b>Schaum- potenzial</b>	<b>Einfluss auf den Biogasprozess</b>	<b>Umsetzung zu Biogas</b>
<b>ASM 1</b>	+	-	+/-	+
<b>ASM 2</b>	+	+	+	+
<b>ASM 3</b>	+	-	+/-	-
<b>ASM 4</b>	+	+/-	+	+
<b>ASM 5</b>	+	+	+	-
<b>ASM 6</b>	+/-	+	+	-
<b>Rapsöl</b>	-	-	+	+

Bei der Bewertung schnitt der Entschäumer ASM 2 am besten ab. Er zeigte eine gute Wirkung mit hoher Geschwindigkeit der Herabsetzung der Oberflächenspannung und in einer Minimierung des Schaumpotenzials des Modellschaums bereits bei niedrigen Konzentrationen. Darüber hinaus hatte das Antischaummittel ASM 2 keine negative Wirkung auf die Biogasbildung und wurde zu Biogas umgesetzt. Letzteres war beim Entschäumer ASM 5 nicht der Fall, der aber sonst in allen anderen Kriterien eine gute Wirkung zeigte. Allerdings wurde ASM 5 mittlerweile vom Markt genommen.

Eine schlechte Effektivität in der Schaumbekämpfung zeigte das Rapsöl. Als positiv ist hier aber zu beurteilen, dass Rapsöl ein natürliches Produkt ist, das aufgrund seines niedrigen Preises und guter Verfügbarkeit in größeren Mengen eingesetzt werden kann, ohne die Biozönose negativ zu beeinflussen. Dabei muss aber darauf geachtet werden, dass die Regelung über die Vergütung auf der Basis des Gesetzes für den Vorrang Erneuerbarer Energien (EEG) eingehalten wird. Und dass sich die Biozönose nicht an das Rapsöl gewöhnt, denn dann ist es im Fall der Schaumbildung unter Umständen wirkungslos.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieses Teilprojektes war es, Hintergründe der Schaumbildung im Biogasreaktor zu erforschen und die Auswirkungen von Antischaummitteln auf den Biogasprozess zu erkunden.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden Forschungsarbeiten auf zwei Ebenen geführt. Auf der einen Seite wurden schäumende Praxisanlagen besichtigt und beprobt. Darüber hinaus wurden in Laborversuchen die Ursachen des übermäßigen Schäumens und die Effekte von biogasrelevanten Entschäumern auf die Schaumunterdrückung und auf den Biogasprozess untersucht.

Es wurden insgesamt fünf Abfallanlagen und acht NawaRo-Anlagen beprobt. Im Fall von zwei Abfallanlagen und drei NawaRo-Anlagen wurden intensive Probenahmekampagnen durchgeführt. Darüber hinaus fand eine telefonische Umfrage unter Abfallanlagenbetreibern statt, die über Erfahrungen mit Schaumbildung und -bekämpfung aus der Sicht der Praxis berichteten. Auf der Basis der umfassenden Studie der Betriebsdaten, der Erfahrungssammlung und der Laboranalysen wurde festgestellt, dass die Schaumbildung in Biogasanlagen meistens auf physikochemischen Effekten basiert. Die Beschaffenheit der Substrate spielt hier eine besonders wichtige Rolle. Aber auch die Betriebsführung, vor allem Temperatur und Rührintensität, sind hier von Bedeutung. Die Parameter, die auf Überlastung oder Stressreaktionen der Biogasmikrobiologie in der Praxis hindeuten (z. B. FOS/TAC, Ammonium-Stickstoff-Gehalt und Konzentration der flüchtigen organischen Säuren), waren in den meisten Proben aus schäumenden Anlagen im optimalen Bereich. Trotzdem kam es teilweise zu starker Schaumentwicklung im Biogasfermenter, häufig mit unklarer Ursache aus Sicht des Betreibers.

Diesen Befund bestätigen auch die Laboruntersuchungen. Durch Zugabe von risikoreichen Substraten (z. B. Zuckerrübe, Getreideschrot, Hühnerkot) wurde im aktiven Gärmaterial Schaum produziert. Die Betrachtung der Aktivitäten von vier ausgewählten Enzymen, die als Indikatoren für stressbedingte Prozesse im Biogasreaktor bereits beschrieben wurden, zeigte allerdings keine eindeutige Veränderung im Fall einer provozierten Schaumbildung.

Als ein Ziel des Teilprojektes wurde die Entwicklung eines Frühwarnsystems für die Schaumbildung im Biogasfermenter betrachtet. Dies war aufgrund der Komplexität und Variabilität des Problems nicht möglich. Für die Anlagenbetreiber wurde allerdings ein „Schaumtester“ erfunden, der dem Praktiker als Entscheidungshilfe die Möglichkeit gibt, Substrate bezüglich ihrer Schaumneigung einzuschätzen.

Weiterhin wurden Antischaummittel, die in der Praxis bei übermäßiger Schaumbildung angewendet werden, auf ihre Wirkung untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass der

üblichste Entschäumer – Rapsöl – die schlechteste Wirkung in der Schaumbeseitigung hat. Die Wirkung der Antischaummittel auf die Biogasmikrobiologie war insgesamt gut. Vier von sieben Entschäumern wurden in Biogas umgesetzt.

Die Forschung zur Schaumbildung im Biogasfermenter steht erst am Anfang. Mit dieser Arbeit wurde klar, dass für diese Problematik die Nutzung von risikoreichen Substraten eine wesentliche Rolle spielt. Da es häufig um potenziell zukunftsfähige Substrate geht (z. B. Zuckerrübe), ist in der weiteren Forschung notwendig festzustellen, wie diese Substrate eingesetzt werden können, ohne dass es zu einer exzessiven Schaumbildung kommt. Dabei sind verschiedene Prozessführungsstrategien bzw. Co-Substrate möglich, die die Schaum bildende Komponente neutralisieren können.

## 6 Literaturverzeichnis

1. Mollet, H. Grubenmann, A.: *Formulierungstechnik. Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen* 2000, Weinheim: Wiley-VCH.
2. Pelton, R.: *A review of antifoam mechanisms in fermentation*. J Ind Microbiol Biot, 2002. 29 (4), 149-154.
3. Borchering, K.: *Untersuchung zur Charakterisierung der Makro- und Mikrostruktur von Milchsäumen*, in *Agrar- und Ernährungswissenschaftlich Fakultät* 2004, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
4. Junker, B.: *Foam and Its Mitigation in Fermentation Systems*. Biotechnol Progr, 2007. 23 (4), 767-784.
5. Ashland *Antispumin® Entschäumer und Entlüfter*. Infomaterial der Ashland Deutschland GmbH ([www.ashland-wasser.com](http://www.ashland-wasser.com)).
6. Ganidi, N.: *Anaerobic Digestion Foaming Causes*, in *Department of Sustainable Systems, Centre for Water Science* 2008, Cranfield University, School of Applied Science.
7. Ganidi, N., Tyrrel, S., Cartmell, E.: *Anaerobic digestion foaming causes - a review*. Bioresource Technol, 2009. 100 (23), 5546-5554.
8. Saharan, B.S., Sahu, R.K., Sharma, D.: *A Review on Biosurfactants: Fermentation, Current Developments and Perspectives*. GEBJ, 2011. 29.
9. Westlund, Å.D., Hagland, E.: *Foaming in anaerobic digesters caused by Microthrix parvicella*. Water Sci Technol, 1998. 37 (4), 51-55.
10. Kopplow, O.: *Maßnahmen zur Minderung des Schäumens im Faulbehälter unter besonderer Berücksichtigung der Klärschlamm-Desintegration*, Dissertation, 2006, Universität Rostock.
11. Ross, R.D., Ellis, L.-A. M.: *Laboratory-scale investigation of foaming in anaerobic digesters*. Water Environ Res 1992. 62, 151-162.
12. D Dickinson, E.: *An introduction to food colloids*. University Press 1992. Oxford.
13. Vardar-Sukan, F.: *Foaming: Consequences, prevention and destruction*. Biotechnol Adv, 1998. 16 (5–6), 913-948.
14. Moeller, L., Görsch, K., Neuhaus, J., Zehnsdorf, A., Müller R.A.: *Comparative review of foam formation in biogas plants and ruminant bloat*. Energ Sustain Soc, 2012. 2(12), 1-9.
15. Clarke, R.T.J., Reid, C.S.W.: *Foamy Bloat in Cattle. A review*. J Dairy Sci, 1973. 57(7), 753-785.



16. Eder, B., Schulz, H.: *Biogas Praxis 2007*, Staufen bei Freiburg: Ökobuch-Verlag.
17. *Biogastechnologie zur umweltverträglichen Flüssigmistverwertung und Energiegewinnung in Wasserschutzgebieten.* in *LfL-Schriftenreihe*, B.L.f. Landwirtschaft, 2006.
18. Pagilla, K.R., Craney, K.C., Kido, W.H.: *Causes and effects of foaming in anaerobic sludge digesters.* *Water Sci Technol* 1997. 36 (6-7), 463-470.
19. Barjenbruch, M., Hoffmann, H., Kopplow, O., Tränckner, J.: *Minimizing of foaming in digesters by pre-treatment of the surplus-sludge.* *Water Sci Technol*, 2000. 42 (9), 235-241.
20. Moeller, L., Görsch, K., Müller, R.A., Zehnsdorf, A.: *Bildung von Schaum in Biogasanlagen und seine Bekämpfung – Erfahrungen aus der Praxis.* *Landtechnik*, 2012. 67(2), 110-113.
21. Baumann, T.: *Du sollst... Die 13 Biogas-Gebote.* *DLZ*, 2005. 4, 26-31.
22. Moeller, L., Görsch, K., Zehnsdorf, A.: *Bildung von Schaum in Biogasanlagen und seine Bekämpfung*, in *6. Rostocker Bioenergieforum 2012*, Schriftenreihe Umweltingenieurwesen: Rostock. 391-396.
23. Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L.: *Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources.* *Bioresource Technol*, 2008. 99: 7928-7940.
24. Baserga, U.: *Vergärung organischer Reststoffe in landwirtschaftlichen Biogasanlagen.* *FAT-Berichte*, 2000. 546, 1–9.
25. Knol, W., van der Most, M.M., de Waart, J.: *Biogas production by anaerobic digestion of fruit and vegetable waste. A preliminary study.* *J Sci Food Agr*, 1978. 29, 822-830.
26. Meuser, F., Busch, K.G., Fuhrmeister, H., Rubach, K.: *Foam-forming capacity of substances present in rye.* *Cereal Chem*, 2001. 78 (1), 50-54.
27. Zehle, F.: *Die Entstehung von Schaumstrukturen in Backwaren und deren Vorprodukten.* Informationsmaterial der IGV GmbH zur iba 2009, 2009.
28. Effenberger, M., Lebuhn, M., Gronauer, A.: *Fermentermanagement - Stabiler Prozess bei NawaRo-Anlagen*, in *Biogas im Wandel, 16. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V.*: F. Biogas, 2007, Leipzig.
29. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft: *Biogastechnologie zur umweltverträglichen Flüssigmistverwertung und Energiegewinnung in Wasserschutzgebieten*, in *LfL-Schriftenreihe 23/2006*, Freising-Weihenstephan.
30. Wetter, C., Brüggling, E.: *Leitfaden zum Bau einer Biogasanlage*, M. Umweltamt des Kreises Steinfurt, 2004, Fachhochschule Münster.

31. Herzberg, W. Houy, A.: *Schaumbekämpfung im Faulbehälter durch Ultraschall-Desintegration*. KA-Betriebs-Info, Beilage zur KA Korrespondenz Abwasser, 2008. 55 (3), 1559-1562.
32. Weaire, D., Hutzler, S.: *The physics of foams*, 1999, New York: Oxford University Press.
33. Tego® Foamex: *Entschäumer*. Evonic.  
(<http://www.tego.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/Tego/de/Veroeffentlichungen/Technischer-Background/entschaeumer.pdf>)
34. Hofmann, R.: *Einsatz von Kemwater-Entschäumern besänftigt schlaflose Mitarbeiter*. Der Kemwaterspiegel, 2003, S. 5.
35. Burchard, C.H., Groche, D., Zerres, H.P.: *ATV Handbuch einfacher Messungen und Untersuchungen auf Klärwerken*. 10. Auflage, 2001, Hirthammer Verlag München.
36. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F.: *Colorimetric method for determination of sugars and related substances*. Anal Chem, 1956. 28, 350–356.
37. Dumas, J.-B.: *Procedes de l'analyse organique*. Ann. Chim. Phys. (Paris), 1831. 247, 198-213.
38. Bligh, E.G., Dyer, W.J.: *A rapid method of total lipid extraction and purification*. Can J Biochem Phys 1959. 37, 911-917.
39. Morrison, W.R., Smith, L.M.: *Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride-methanol*. J Lipid Res, 1964. 5, 600-608.
40. *Vergärung organischer Stoffe Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche*, in VDI 4630, Verein der deutschen Ingenieure, 2006, Beuth Verlag GmbH.
41. Thiel, P.G., Hattingh, W.H.J.: *Determination of hydrolytic enzyme activities in anaerobic digesting sludge*. Water Res, 1967. 1, 191-196.
42. Mshandete, A.M., Björnsson, L., Kivaisi, A.K., Rubindamayugi, M.S.T., Mattiasson, B.: *Two-stage anaerobic digestion of aerobic pre-treated sisal leaf decortications residues: hydrolases activities and biogas production profile*. Afr J Biochem Res, 2008. 2 (11), 211-218.
43. Tielen, P.: *Einfluss extrazellulärer Enzyme auf die Struktur und die Eigenschaften von Biofilmen von Pseudomonas aeruginosa*, Dissertation, 2005, Universität Duisburg-Essen.
44. Obst, U.: *Test Instructions for Measuring the Microbial Metabolic Activity in Water Samples*. Fresen Z Anal Chem, 1985. 321 (2), 166-168.

45. Ashley, N.V., Hurst, T.J.: *Acid and alkaline phosphatase activity in anaerobic digested sludge: A biochemical predictor of digester failure*. *Wat Res*, 1981. 15 (5), 633-638.
46. Cabirol, N., Barragán, E.J., Durán, A., Noyola, A.: *Effect of aluminium and sulphate on anaerobic digestion of sludge from wastewater enhanced primary treatment*. *Water Sci Technol*, 2003. 48 (6), 235-240.
47. Scholwin, F., J. Liebetrau, Edelman, W.: *Biogaserzeugung und -nutzung*, in *Energie aus Biomasse*, M. Kaltschmitt, H. Hartmann; H. Hofbauer (Eds.) 2009, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. S. 851-990.
48. Klingenberg, J.: *Schaumbildung in Biogasanlagen: Untersuchung des Prozesses der Schaumentstehung*, Diplomarbeit, 2012, Technische Universität Dresden.
49. Moeller, L., A. Zehnsdorf, Beyer, D.: *Testset und dessen Verwendung zur Bestimmung der Schaumneigung von Substrat für Biogasanlagen*, Gebrauchsmuster, angemeldet am 17.1.2013, Germany.
50. Switzenbaum, M.S., Eugenio, G.-G., Hickey, R.F.: *Monitoring of the anaerobic methane fermentation process*. *Enzyme Microb Technol*, 1990. 12 (10), 722-730.

## **Anlagen und Tafeln**

I.	Tabellen mit Analyseergebnissen	94
II.	Liste der Publikationen und Veröffentlichungen zum Thema	123
III.	Verzeichnis der Abbildungen	125
IV.	Verzeichnis der Tabellen	127
V.	Danksagung	129

## I. Tabellen mit Analyseergebnissen

**Tabelle 22:** Analysedaten der Proben aus der Biogasanlage „KS-Abfall“ vom 14.12.2009 und 14.4.2010 (Schaumbildung im Reaktor 3)

Bezeichnung		Gärmaterial Reaktor 1	Gärmaterial Reaktor 2	Gärmaterial Reaktor 3	Schaum Reaktor 3	Schaum Reaktor 3
Datum der Probenahme		14.12.2009	14.12.2009	14.12.2009	14.12.2009	14.4.2010
	Index					
pH [-]	Z	7,33	7,24	7,36	7,64	7,54
FOS [mg/L]	Z	199	253	398	319	435
TAC [mg/L]	Z	4343	4230	4938	5000	5138
FOS/TAC [-]	B	0,05	0,06	0,08	0,06	0,09
TS [%]	O	3,55	3,44	3,20	3,43	3,35
oTS [%]	O	-	69,3	69,8	70,7	72,9
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	0,86	0,94	0,99	1,20	1,19
TC [g/L]	Z	2,06	1,98	3,19	2,25	11,5
IC [g/L]	Z	0,86	0,86	1,06	1,03	1,17
TOC [g/L]	Z	1,20	1,11	2,13	1,22	10,4
TN [g/L]	Z	1,54	1,46	2,01	1,81	3,07
Rohprotein [g/L]	B	4,24	3,26	6,36	3,79	11,7
Phosphat [g/L]	F, SP	0,33	0,27	0,32	0,35	0,35
Acetat [mg/L]	F, Ic	2,2	21	30	59	13
Propionat [mg/L]	F, Ic	0	5,5	3,6	10	1,3
Butyrat [mg/L]	F, Ic	0	0	0	0	0
Chlorid [mg/L]	F, Ic	160	166	201	193	197
Sulfat [mg/L]	F, Ic	6,2	1,5	2,3	12,8	< 1,4
Palmitinsäure [%]	E, Gc	36,8	39,2	28,4	27,7	n. b.
Stearinsäure [%]	E, Gc	28,7	29,9	19,8	19,3	n. b.
Ölsäure [%]	E, Gc	21,7	18,1	43,5	43,2	n. b.
Linolsäure [%]	E, Gc	10,9	9,6	5,8	6,8	n. b.
Linolensäure [%]	E, Gc	1,9	3,2	2,5	2,9	n. b.
Oberflächen- spannung [mN/m]	Z	72	72	71	71	65

**Tabelle 23:** Analysedaten der Beprobung der Fermenter 1 und 2 der Biogasanlage „Gül-Abfall“ im Jahr 2010

		Fermenter 1					Fermenter 2				
Datum der Probenahme		10.7.10	13.7.10	15.7.10	17.7.10	15.11.10	10.7.10	13.7.10	15.7.10	17.7.10	15.11.10
	Index										
pH [-]	Z	8,28	8,13	8,33	7,98	8,24	8,29	8,33	8,19	8,03	8,25
FOS [mg/L]	Z	1606	2726	1780	2212	1490	1647	2486	2647	2747	2108
TAC [mg/L]	Z	17246	16075	16510	16634	15696	16856	16033	15924	15891	15669
FOS/TAC [-]	B	0,09	0,17	0,11	0,13	0,09	0,10	0,16	0,17	0,17	0,13
TS [%]	O	4,68	2,85	7,67	n. b.	n. b.	4,01	3,53	3,81	n. b.	n. b.
oTS [%]	O	78,8	51,1	n. b.	n. b.	n. b.	80,2	57,6	n. b.	n. b.	n. b.
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	2,61	2,83	2,75	2,94	2,83	2,69	2,85	2,65	2,98	2,83
TC [g/L]	P	16,4	18,6	17,9	15,9	15,4	15,5	13,7	15,6	15,8	12,8
IC [g/L]	P	4,19	4,05	4,08	4,00	3,78	4,10	3,87	4,00	4,06	3,62
TOC [g/L]	P	12,2	14,6	13,8	11,9	11,6	11,4	9,79	11,6	11,8	9,18
TN [g/L]	P	4,63	5,14	4,52	4,21	5,08	4,57	4,60	4,34	4,28	4,67
Rohprotein [g/L]	B	12,7	14,4	11,1	7,95	14,0	11,7	11,0	10,6	8,16	11,5
Acetat [mg/L]	F, HPLC	0	407	370	215	623	126	207	564	551	552
Propionat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	0	0	66	0	0	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	43,4	54,3	77,8	36,3	180	56,5	86,0	311	61,8	35,8
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	5,33	5,20	7,77	4,26	<3	5,56	4,88	7,23	6,91	<3
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	1703	1682	1776	1755	1548	1687	1659	1700	1690	1541
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	4,57	6,30	7,69	11,4	23,0	5,81	12,5	44,8	9,63	13,5
Nickel [mg/L]	F, ICP-AES	< 4	21,4	28,0	< 4	<4	< 4	20,8	28,1	< 4	<4
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	132	161	154	151	59,4	145	139	221	151	59,7
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	43,6	53,9	62,2	47,3	39,4	43,2	43,1	66,9	49,6	32,3
Oberflächen- spannung [mN/m]	Z	59,7	60,7	61,3	62,2	64,9	60,5	59,9	60,7	61,5	63,9

**Tabelle 24:** Analysedaten der Langzeitbeobachtung des Fermenters 1 der Biogasanlage „Gül-Abfall“

Datum der Probenahme		1.3.11	15.3.11	29.3.11	12.4.11	26.4.11	10.5.11	24.5.11	7.6.11	21.6.11	5.7.11	19.7.11	2.8.11
	Index												
pH [-]	Z	8,14	8,15	8,14	8,04	8,07	7,93	8,08	8,04	7,91	7,8	7,87	7,97
FOS [mg/L]	Z	1581	1398	1469	1494	1456	3503	1236	1485	1485	1307	2581	1436
TAC [mg/L]	Z	15856	15618	14390	13608	11243	11458	12001	11559	11434	10846	11383	11413
FOS/TAC [-]	B	0,10	0,09	0,10	0,11	0,13	0,31	0,10	0,13	0,13	0,12	0,23	0,13
TS [%]	O	4,25	4,19	2,16	1,55	2,17	7,18	2,01	2,04	n. b.	2,41	n. b.	2,53
oTS [%]	O	65,0	66,9	60,5	55,4	60,2	59,1	55,3	79,2	n. b.	58,7	n. b.	33,9
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	3,83	3,93	3,53	3,20	2,40	2,96	2,52	2,30	2,41	2,52	2,87	2,83
TC [g/L]	P	14,7	14,5	8,40	8,57	10,7	21,9	10,9	8,56	13,8	8,99	7,78	11,0
IC [g/L]	P	3,63	3,51	3,27	3,27	2,86	2,50	2,78	2,57	2,75	2,36	2,39	2,45
TOC [g/L]	P	11,1	11,0	5,13	5,92	7,83	19,4	8,13	5,98	11,0	6,63	5,39	8,49
TN [g/L]	P	5,89	5,92	5,36	4,49	3,95	4,93	4,18	3,54	4,54	4,26	3,94	4,08
Rohprotein [g/L]	B	12,8	12,4	11,4	7,99	9,63	12,3	10,3	7,69	13,3	10,8	6,65	7,77
Acetat [mg/L]	F, HPLC	214	n. b.	109	119	154	2058	289	252	206	228	119	31,8
Propionat [mg/L]	F, HPLC	0	n. b.	0	0	0	136	0	0	0	0	0	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	0	n. b.	0	0	0	16,8	0	0	0	0	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	51,0	99,6	111	63,8	74,9	50,7	41,0	71,4	73,8	41,9	45,3	45,7
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	1,80	3,30	4,17	5,36	< 1,5	1,50	1,50	1,50	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	777	1717	1666	1711	1333	1373	1154	1246	1172	1179	1371	1352
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	2,04	8,70	58,95	9,93	8,68	5,13	7,83	7,34	8,50	2,07	1,70	2,08
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	74,2	135	223	117	109	247	214	259	196	527	695	611
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	18,2	35,6	43,2	36,5	150	298	341	451	285	369	429	427
Oberflächen- spannung [mN/m]	Z	65,1	63,9	63,6	62,5	64,1	62,4	61,3	62,6	n. b.	n. b.	58,6	n. b.

**Tabelle 25:**

Analysedaten der Langzeitbeprobung des Fermenters 1 der Biogasanlage „Gül-Abfall“ - Fortsetzung

Datum der Probenahme		13.9.11	12.10.11	25.10.11	2.11.11	8.11.11	1.2.12
	Index						
<b>pH [-]</b>	Z	7,94	8,08	8,12	7,87	8,06	8,05
<b>FOS [mg/L]</b>	Z	776	1315	1332	983	1253	1548
<b>TAC [mg/L]</b>	Z	6038	11780	11641	10424	10926	11424
<b>FOS/TAC [-]</b>	B	0,13	0,16	0,11	0,09	0,11	0,14
<b>TS [%]</b>	O	n. b.	3,53	4,17	3,25	n. b.	2,8
<b>oTS [%]</b>	O	n. b.	56,5	66,1	52,1	n. b.	50,4
<b>NH<sub>4</sub>-N [g/L]</b>	F	3,12	2,81	2,50	2,04	2,18	2,94
<b>TC [g/L]</b>	P	8,92	9,14	13,5	12,3	14,4	7,88
<b>IC [g/L]</b>	P	2,62	2,62	2,55	2,30	2,31	2,80
<b>TOC [g/L]</b>	P	6,30	6,52	11,1	10,0	12,1	5,08
<b>TN [g/L]</b>	P	4,35	4,31	4,62	4,23	4,46	3,57
<b>Rohprotein [g/L]</b>	B	7,61	9,33	13,2	13,5	14,2	3,91
<b>Acetat [mg/L]</b>	F, HPLC	n. b.	159	31,4	29,5	n. b.	22,8
<b>Propionat [mg/L]</b>	F, HPLC	n. b.	0	0	0	n. b.	3,40
<b>Butyrat [mg/L]</b>	F, HPLC	n. b.	0	0	0	n. b.	0
<b>Kalzium [mg/L]</b>	F, ICP-AES	59,2	12,0	41,0	43,5	41,6	49,1
<b>Eisen [mg/L]</b>	F, ICP-AES	1,67	<1,5	<1,5	<1,5	1,64	<1,5
<b>Kalium [mg/L]</b>	F, ICP-AES	1048	1148	1130	1096	1339	1677
<b>Magnesium [mg/L]</b>	F, ICP-AES	12,1	1,41	5,05	5,91	3,64	4,02
<b>Phosphor [mg/L]</b>	F, ICP-AES	409	300	316	248	300	18,6
<b>Schwefel [mg/L]</b>	F, ICP-AES	316	301	379	345	383	265
<b>Oberflächen- spannung [mN/m]</b>	Z	n. b.	57,7	60,7	58,0	n. b.	n. b.



**Tabelle 26:** Analysedaten der Langzeitbeobachtung des Fermenters 2 der Biogasanlage „Gül-Abfall“

Datum der Probenahme		1.3.11	15.3.11	29.3.11	12.4.11	26.4.11	10.5.11	24.5.11	7.6.11	21.6.11	5.7.11	19.7.11	2.8.11
	Index												
pH [-]	Z	8,08	8,05	8,20	7,94	8,09	8,05	8,13	8,08	7,87	8,02	7,83	8,02
FOS [mg/L]	Z	2311	1851	1448	1983	1415	1988	1382	1357	1734	1946	1983	1593
TAC [mg/L]	Z	15955	15621	14551	13531	12469	12498	11875	11519	11149	10820	11244	11249
FOS/TAC [-]	B	0,14	0,12	0,10	0,15	0,11	0,16	0,12	0,12	0,16	0,18	0,18	0,14
TS [%]	O	4,20	3,31	2,4	1,8	1,6	4,8	1,8	2,8	n. b.	2,2	n. b.	3,1
oTS [%]	O	67,6	65,6	63,7	58,9	53,6	62,1	54,7	81,7	n. b.	57,9	n. b.	51,4
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	3,97	4,31	3,42	3,34	2,56	2,61	2,45	2,37	2,53	2,69	2,65	2,38
TC [g/L]	P	16,0	13,3	9,09	9,18	10,4	16,3	8,69	10,7	9,55	8,31	7,84	8,36
IC [g/L]	P	3,95	3,47	3,20	3,27	2,93	2,74	2,71	2,63	2,72	2,34	2,42	2,48
TOC [g/L]	P	12,1	9,79	5,89	5,92	7,45	13,6	5,99	8,10	6,83	5,97	5,42	5,89
TN [g/L]	P	5,44	5,96	5,23	4,49	4,11	4,61	3,96	3,91	3,95	4,16	3,95	3,75
Rohprotein [g/L]	B	9,14	10,3	11,3	7,15	9,66	12,4	9,35	9,56	8,81	9,09	8,05	8,49
Acetat [mg/L]	F, HPLC	238	69,8	n. b.	169	143	687	564	173	133	202	169	21,4
Propionat [mg/L]	F, HPLC	0	0	n. b.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	0	0	n. b.	0	0	14,8	0	0	0	0	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	73,5	88,8	113	102	94,4	132	75,8	31,9	80,7	58,7	57,6	74,5
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	1,55	3,45	3,79	5,60	< 1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	823	1652	1753	1712	1497	1359	1181	1188	1261	1320	1339	1231
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	5,35	4,98	7,03	11,0	8,79	27,8	4,61	2,71	3,53	1,78	2,05	3,50
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	69,3	146	115	137	133	259	197	302	190	541	668	525
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	22,1	34,8	44,1	54,5	175	292	370	450	308	407	486	378
Oberflächen- spannung [mN/m]	Z	63,9	65,7	62,3	64,2	63,4	62,8	60,5	62,5	n. b.	n. b.	59,3	n. b.

**Tabelle 27:**

Analysedaten der Langzeitbeprobung des Fermenters 2 der Biogasanlage „Gül-Abfall“ - Fortsetzung

<b>Datum der Probenahme</b>		<b>13.9.11</b>	<b>12.10.11</b>	<b>25.10.11</b>	<b>2.11.11</b>	<b>8.11.11</b>	<b>1.2.12</b>
	Index						
<b>pH [-]</b>	Z	7,95	8,06	8,03	8,12	8,13	8,01
<b>FOS [mg/L]</b>	Z	1461	1660	1348	1448	1141	1448
<b>TAC [mg/L]</b>	Z	12278	12793	11471	12905	9751	11910
<b>FOS/TAC [-]</b>	B	0,12	0,13	0,12	0,11	0,12	0,12
<b>TS [%]</b>	O	n. b.	1,8	3,5	2,8	n. b.	1,3
<b>oTS [%]</b>	O	n. b.	33,5	64,4	45,6	n. b.	51,9
<b>NH<sub>4</sub>-N [g/L]</b>	F	3,01	3,09	2,06	2,31	2,02	2,39
<b>TC [g/L]</b>	P	n. b.	8,18	11,2	13,6	13,3	7,07
<b>IC [g/L]</b>	P	n. b.	2,73	2,50	2,35	2,15	2,81
<b>TOC [g/L]</b>	P	n. b.	5,44	8,68	11,3	11,2	4,26
<b>TN [g/L]</b>	P	n. b.	4,32	4,29	4,31	4,31	3,47
<b>Rohprotein [g/L]</b>	B	n. b.	7,62	13,9	12,5	14,3	6,77
<b>Acetat [mg/L]</b>	F, HPLC	n. b.	182	26,5	0	0	30,5
<b>Propionat [mg/L]</b>	F, HPLC	n. b.	0	0	0	0	0
<b>Butyrat [mg/L]</b>	F, HPLC	n. b.	0	0	0	0	0
<b>Kalzium [mg/L]</b>	F, ICP-AES	65,6	48,0	58,6	21,0	74,5	104
<b>Eisen [mg/L]</b>	F, ICP-AES	1,72	<1,5	<1,5	<1,5	5,46	<1,5
<b>Kalium [mg/L]</b>	F, ICP-AES	1017	1188	1159	1190	1374	1552
<b>Magnesium [mg/L]</b>	F, ICP-AES	5,83	7,23	6,06	2,31	6,12	7,74
<b>Phosphor [mg/L]</b>	F, ICP-AES	397	284	305	190	196	242
<b>Schwefel [mg/L]</b>	F, ICP-AES	309	297	332	324	384	270
<b>Oberflächen- spannung [mN/m]</b>	Z	n. b.	57,0	60,2	57,0	n. b.	n. b.

Tabelle 28: Analysedaten der Biogasanlage „Abfall“

Bezeichnung		Gärmaterial	Schaum (BR)	Gärmaterial	Gärmaterial	Schaum (VL)	Gärmaterial	Schaum (BR)	Gärmaterial
Datum der Probenahme		24.8.2011		16.4.2012	22.5.2012		4.6.2012		27.7.2012
	Index	mit Schaumbildung		ohne Schaum	mit Schaumbildung		mit Schaumbildung		ohne Schaum
pH [-]	Z	7,70	7,50	8,20	7,87	n. b.	8,06	8,02	7,89
FOS [mg/L]	Z	1606	1336	1490	2091	n. b.	1880	1963	2469
TAC [mg/L]	Z	8673	5598	10444	11624	n. b.	11948	11234	12214
FOS/TAC [-]	B	0,19	0,24	0,14	0,18	n. b.	0,16	0,17	0,20
TS [%]	O	4,82	4,70	3,87	4,87	n. b.	n. b.	n.b	4,68
oTS [%]	O	72,1	79,9	51,2	55,6	n. b.	51,9	50,9	53,08
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F, S	1,38 (F)	1,89 (F)	1,58 (S)	2,55 (S)	n. b.	n. b.	n. b.	3,95 (F)
TC [g/L]	P	13,2	14,8	20,7	24,9	n. b.	15,5	11,3	17,0
IC [g/L]	P	2,02	1,29	3,62	4,34	n. b.	2,73	2,65	3,02
TOC [g/L]	P	11,1	13,7	17,0	20,6	n. b.	12,8	8,62	14,0
TN [g/L]	P	3,77	2,36	5,43	8,81	n. b.	5,86	5,12	6,36
Rohprotein [g/L]	B	14,9	2,83	24,0	39,1	n. b.	n. b.	n. b.	15,0
Acetat [mg/L]	F, HPLC	583	564	16,9	601	n. b.	446	71,0	1061,2
Propionat [mg/L]	F, HPLC	63,5	162	0	81	n. b.	17,6	0	125,9
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	0	39,6	0	0	n. b.	0	0	13,8
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	85,2	38,8	97,1	119	133	67	31,6	158
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	4,42	4,69	14,1	4,44	6,68	5,82	5,02	6,00
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	1700	1190	1602	1606	2060	1500	1546	1762
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	10,1	7,02	15,8	34,2	107	11,7	29,0	39
Nickel [mg/L]	F, ICP-AES	< 2	< 2	8,71	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	2,4
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	12,8	19,7	70,4	68,8	398	38,4	6,92	47,4
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	30,8	28,2	59,2	62,2	127	33,8	33,6	38,6

BR = Bioreaktor, VL = Vorlage

**Tabelle 29:** Analysedaten der Proben aus der Biogasanlage „Abfall“ (Intensivbeprobung)

Bezeichnung		Gärmaterial	Gärmaterial	Gärmaterial	Gärmaterial	Schaum	Gärmaterial
Datum der Probenahme		20.11.2011	21.11.2011	22.11.2011	23.11.2011	23.11.2011	24.11.2011
	Index						
pH [-]	Z	n. b.	n. b.	7,85	8,03	7,92	7,92
FOS [mg/L]	Z	n. b.	n. b.	2593	2382	3274	3706
TAC [mg/L]	Z	n. b.	n. b.	9273	9448	8795	10953
FOS/TAC [-]	B	n. b.	n. b.	0,28	0,23	0,37	0,34
NH <sub>4</sub> -N [g/kg] (s)	F	2,10	2,00	2,25	2,35	2,48	2,27
TC [g/L]	P	8,71	10,4	10,6	10,3	25,0	10,5
IC [g/L]	P	2,23	2,40	1,97	2,00	1,25	1,83
TOC [g/L]	P	6,48	8,04	8,60	8,26	23,7	8,70
TN [g/L]	P	3,83	4,16	4,24	4,03	4,50	4,40
Rohprotein [g/L]	B	10,8	13,5	12,4	10,5	13,9	12,0
Kohlenhydrate [g/L]	F	7,34	8,24	6,85	6,28	5,54	25,5
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	49,3	35,8	152	80,4	90,8	31,4
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	8,70	7,18	8,16	10,2	11,6	5,64
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	1470	1522	1468	1496	1468	1002
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	12,9	5,76	28,0	13,1	42,8	4,96
Nickel [mg/L]	F, ICP-AES	12,3	2,50	4,92	5,04	5,00	2,54
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	36,4	26,6	35,8	32,9	77,6	16,6
Oberflächenspannung [mN/m]	Z	n. b.	63,0	61,2	63,2	58,2	63,2
Kohlenhydrate [g/L]	F	7,34	8,24	6,85	6,28	5,54	n. b.

**Tabelle 30:** Analysedaten der Proben aus der Biogasanlage „Abfall 2“ vom 8.9.2011

Bezeichnung		Substrat	Gärmaterial	Rezirkulat
Datum der Probenahme		8.9.2011	8.9.2011	8.9.2011
	Index			
pH [-]	Z	8,23	7,18	8,10
FOS [mg/L]	Z	14027	3428	3311
TAC [mg/L]	Z	10100	21814	16810
FOS/TAC [-]	B	1,39	0,16	0,20
TS [%]	O	14,3	10,7	8,08
oTS [%]	O	69,5	77,0	76,3
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F, SP	5,05	4,01	4,07
NO <sub>3</sub> -N [g/L]	F, SP	0,07	0,06	0,07
TC [g/L]	P	45,3	35,2	31,2
IC [g/L]	P	1,79	4,27	2,67
TOC [g/L]	P	43,5	30,9	28,6
TN [g/L]	P	7,78	8,63	6,62
Rohprotein [g/L]	B	16,6	28,5	15,5
Acetat [mg/L]	F, HPLC	1762	143	51,6
Propionat [mg/L]	F, HPLC	868	7,60	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	313	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	91,8	221	112
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	17,0	11,0	15,5
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	3905	3775	3085
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	3,98	4,08	4,70
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	211	84,8	139
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	117	106	110
Oberflächenspannung [mN/m]	Z	53,6	55,5	n. b.

**Tabelle 31:** Analysedaten der Proben aus der Biogasanlage „KF-Abfall“

Bezeichnung		Gärmaterial	Schaum	Klärschlamm	Flotat	Gärmaterial	Schaum
Datum der Probenahme		17.7.2012	17.7.2012	27.8.2012	27.8.2012	27.8.2012	27.8.2012
	Index						
pH [-]	S	7,93	8,22	n. b.	8,67	7,96	8,67
FOS [mg/L]	S	1336	929	n. b.	821	950	1054
TAC [mg/L]	S	5558	4964	n. b.	7893	5830	5293
FOS/TAC [-]	B	0,24	0,19	n. b.	0,10	0,16	0,20
TS [%]	O	2,17	1,60	1,29	4,47	1,98	1,93
oTS [%]	O	72,2	69,4	40,9	64,5	63,8	74,4
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	0,55	0,33	0,18	1,15	0,64	0,67
TC [g/L]	S	4,42	5,19	0,32	3,87	7,41	6,86
IC [g/L]	S	0,73	0,86	0,13	1,72	1,29	1,10
TOC [g/L]	S	3,69	4,33	0,19	2,15	6,12	5,76
TN [g/L]	S	1,03	1,23	0,04	1,70	1,81	1,68
Rohprotein [g/L]	B	2,99	5,65	0,12	3,39	7,36	6,30
Acetat [mg/L]	F, HPLC	95	27,9	0	50	109	30
Propionat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	15,7	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	40,8	45,8	60,2	41,8	53,8	46,2
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	1,08	1,18	<0,6	2,64	2,12	1,48
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	2140	2220	490	3180	2560	2500
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	11,6	9,82	56,2	3,38	12,6	7,94
Mangan [mg/L]	F, ICP-AES	0,36	0,34	<0,2	<0,2	0,94	0,74
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	47,8	42,6	18,3	104	66,6	51,2
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	14,0	23,6	60,8	65,4	18,4	24,2

**Tabelle 32:** Analysedaten der Gärmaterial-Proben aus den Fermentern der Biogasanlage „Nawaro“

Bezeichnung		5A	5C	5D	5A	5B	5C	5D	2B
Datum der Probenahme		24.2.2010	24.2.2010	24.2.2010	2.6.2010	2.6.2010	2.6.2010	2.6.2010	2.6.2010
	Index	mit Schaumbildung			mit Schaumbildung				
pH [-]	Z	7,45	7,72	7,56	7,33	7,26	7,46	7,34	7,37
FOS [mg/L]	Z	979	929	963	1120	1967	1473	1544	1427
TAC [mg/L]	Z	8113	8125	8201	7268	7336	8154	7568	7603
FOS/TAC [-]	B	0,12	0,11	0,12	0,15	0,27	0,18	0,20	0,19
TS [%]	O	5,8	5,77	6,42	7,93	7,80	6,92	7,65	7,90
oTS [%]	O	80,0	82,0	80,0	81,0	81,3	81,8	82,2	80,6
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	0,86	0,93	0,85	0,72	0,84	1,00	0,88	0,88
TC [g/L]	S	16,2	17,5	17,4	24,3	26,2	21,5	20,2	23,6
IC [g/L]	S	1,58	1,73	1,79	1,46	1,49	1,71	1,40	1,50
TOC [g/L]	S	14,6	15,7	15,6	22,9	24,7	19,8	18,8	22,1
TN [g/L]	S	3,51	3,61	3,54	3,74	3,83	3,53	3,24	3,54
Rohprotein [g/L]	B	16,6	16,7	16,8	18,9	18,7	15,9	14,8	16,6
Acetat [mg/L]	F, Ic	8,76	13,48	21,91	24,8	476	64,5	462	88,4
Propionat [mg/L]	F, Ic	1,13	1,28	0,91	0	70,7	0	73,3	0
Butyrat [mg/L]	F, Ic	0	0	0	0	0	0	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	155	304	181	199	208	197	193	190
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	<3	3,60	3,31	3,41	< 3	3,13	3,39	3,60
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	3641	3616	3429	3494	3274	3503	3575	3617
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	124	128	115	153	152	129	147	147
Nickel [mg/L]	F, ICP-AES	<4	<4	5,4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	40,7	85,3	27,4	28,0	38,4	26,3	27,6	27,2
Oberflächenspannung [mN/m]	Z	61,1	63,3	62,0	65,1	64,6	64,9	62,3	64,3

**Tabelle 33:** Analysedaten der Gärmaterial-Proben aus den Fermentern der Biogasanlage „Nawaro“

Bezeichnung		2B	4D	5A	5A	5B	5C	5D
Datum der Probenahme		10.6.2010	10.6.2010	10.6.2010	28.7.2010	28.7.2010	28.7.2010	28.7.2010
	Index	mit Schaumbildung			ohne Schaumbildung			
pH [-]	Z	7,61	7,53	7,63	7,63	7,49	7,53	7,59
FOS [mg/L]	Z	1730	1523	2120	1282	1336	1510	1448
TAC [mg/L]	Z	7714	7779	7993	8754	8740	9059	8698
FOS/TAC [-]	B	0,23	0,20	0,27	0,15	0,15	0,17	0,17
TS [%]	O	7,52	7,40	7,38	7,17	7,56	7,11	7,28
oTS [%]	O	79,3	80,4	79,8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	0,74	0,79	0,68	1,12	1,10	1,24	1,09
TC [g/L]	S	n. b.	n. b.	n. b.	23,2	25,7	23,4	22,6
IC [g/L]	S	n. b.	n. b.	n. b.	1,75	1,86	1,77	1,64
TOC [g/L]	S	n. b.	n. b.	n. b.	21,4	23,8	21,7	21,0
TN [g/L]	S	n. b.	n. b.	n. b.	4,04	4,42	4,15	3,96
Rohprotein [g/L]	B	n. b.	n. b.	n. b.	18,2	20,8	18,2	18,0
Acetat [mg/L]	F, Ic	0	0	0	17,0	17,0	15,0	21,0
Propionat [mg/L]	F, Ic	0	0	0	0	0	0	0
Butyrat [mg/L]	F, Ic	0	0	0	0	0	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	155	182	178	168	184	182	186
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	3,02	3,32	< 3	< 3	< 3	3,09	< 3
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	3337	3287	3138	3673	3755	3847	3725
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	106	118	107	129	148	124	124
Nickel [mg/L]	F, ICP-AES	5,37	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	29,3	35,8	28,3	27,3	39,4	28,8	28,3
Oberflächenspannung [mN/m]	Z	65,6	65,3	65,3	62,2	62,6	63,5	63,3



**Tabelle 34:** Analysedaten der Langzeitbeobachtung des Fermenters 5A der Biogasanlage „Nawaro“

Datum der Probenahme		4.1.11	18.1.11	1.2.11	15.2.11	1.3.11	15.3.11	29.3.11	12.4.11	26.4.11	10.5.11	24.5.11	7.6.11
	Index												
pH [-]	Z	7,68	7,84	7,73	7,79	7,80	7,58	7,60	7,64	7,87	7,69	7,77	7,89
FOS [mg/L]	Z	1241	1149	1627	1348	1307	1780	1498	1402	1203	1290	1344	1253
TAC [mg/L]	Z	8414	8269	8165	8378	8574	8836	8598	8418	8564	8536	8275	8393
FOS/TAC [-]	B	0,15	0,14	0,20	0,16	0,15	0,20	0,17	0,17	0,14	0,15	0,16	0,15
TS [%]	O	7,35	7,56	7,53	7,41	7,14	7,59	7,17	7,04	7,01	7,87	7,05	7,43
oTS [%]	O	83,2	83,8	80,6	82,6	79,9	79,8	79,8	81,9	81,4	81,2	81,5	73,7
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F, SP	1,20	1,18	1,16	1,19	0,97	1,34	1,46	1,29	1,11	1,22	0,98	1,24
NO <sub>3</sub> -N [g/L]	F, SP	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
TC [g/L]	P	22,3	24,1	24,1	22,9	23,8	23,1	23,4	23,7	23,1	22,7	23,9	22,1
IC [g/L]	P	1,56	1,62	1,70	1,60	1,73	1,94	1,68	1,69	1,61	1,66	1,62	1,52
TOC [g/L]	P	20,7	22,5	22,4	21,3	22,0	21,2	21,8	22,0	21,8	21,1	22,3	20,6
TN [g/L]	P	4,06	3,85	4,15	4,09	4,27	4,33	4,46	3,64	3,58	3,83	4,09	3,52
Rohprotein [g/L]	B	17,7	16,4	18,5	17,9	20,4	18,4	18,4	14,5	15,3	16,1	19,2	14,1
Acetat [mg/L]	F, HPLC	13,2	14,8	78,0	26,9	24,8	26,2	n. b.	30,7	25,8	12,8	31,5	36,0
Propionat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	0	24,7	n. b.	0	0	0	0	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	0	0	n. b.	0	0	0	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	196	197	261	214	105	134	221	231	190	150	n. b.	n. b.
Kupfer [mg/L]	F, ICP-AES	<2,5	4,65	10,5	< 2,5	< 2,5	<2,5	< 2,5	<2,5	<2,5	<2,5	n. b.	n. b.
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	3,30	3,44	3,38	2,75	< 1,5	4,79	3,27	3,42	2,63	4,11	n. b.	n. b.
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	3815	3725	3635	3630	1863	3985	4035	3580	3300	3660	n. b.	n. b.
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	140	153	154	133	69	53	144	117	114	112	n. b.	n. b.
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	13,6	27,1	18,3	18,9	12,1	27,6	22,4	22,6	21,7	2,7	n. b.	n. b.
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	27,6	41,7	54,8	31,8	14,3	36,3	32,2	48,6	23,8	35,5	n. b.	n. b.
Oberflächen- spannung [mN/m]	Z	65,9	64,9	64,6	64,7	64,3	65,2	65,2	65,5	65,5	64,7	62,1	65,7

**Tabelle 35:** Analysedaten der Langzeitbeobachtung des Fermenters 5B der Biogasanlage „Nawaro“

Datum der Probenahme		4.1.11	18.1.11	1.2.11	15.2.11	1.3.11	15.3.11	29.3.11	12.4.11	26.4.11	10.5.11	24.5.11	7.6.11
	Index												
pH [-]	Z	7,79	7,74	7,59	7,64	7,64	7,55	7,67	7,57	7,78	7,63	7,77	7,94
FOS [mg/L]	Z	1166	1178	1212	1842	1452	1527	1734	1672	1398	1373	1461	1278
TAC [mg/L]	Z	8281	8013	8161	8328	8959	9135	8765	8683	8741	8765	8520	8480
FOS/TAC [-]	B	0,14	0,15	0,15	0,22	0,16	0,17	0,20	0,19	0,16	0,16	0,17	0,15
TS [%]	O	7,57	7,28	7,46	7,09	6,97	7,26	7,58	7,01	7,10	7,97	8,90	7,15
oTS [%]	O	82,9	83,4	80,7	79,5	79,8	81,2	79,5	80,6	82,4	81,2	80,9	81,7
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F, SP	1,09	1,12	1,17	1,12	1,40	1,34	1,52	1,25	1,30	1,25	1,32	1,22
NO <sub>3</sub> -N [g/L]	F, SP	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
TC [g/L]	P	22,7	23,5	23,0	22,8	23,2	23,2	24,9	22,4	23,0	23,4	22,3	22,2
IC [g/L]	P	1,57	1,57	1,62	1,61	1,71	1,71	1,80	1,73	1,78	1,73	1,60	1,58
TOC [g/L]	P	21,2	22,0	21,4	21,1	21,5	21,5	23,1	20,7	21,2	21,7	20,7	20,6
TN [g/L]	P	4,04	3,85	3,92	4,09	4,16	4,16	4,53	3,54	3,50	4,14	3,94	3,67
Rohprotein [g/L]	B	18,2	16,8	17,0	18,3	17,1	17,4	18,6	14,1	13,5	17,8	16,2	15,1
Acetat [mg/L]	F, HPLC	25,4	14,2	58,6	51,4	58,5	19,5	n. b.	30,0	25,2	19,2	26,6	36,0
Propionat [mg/L]	F, HPLC	15,5	0	26,6	0	0	0	n. b.	0	0	0	0	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	0	0	n. b.	0	0	0	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	172	268	209	194	99,3	124	240	178	11,3	154	n. b.	n. b.
Kupfer [mg/L]	F, ICP-AES	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	n. b.	n. b.
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	3,61	3,40	3,68	3,30	1,58	3,25	4,47	4,04	3,85	3,89	n. b.	n. b.
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	3790	3670	3710	3695	1953	3035	3945	3610	3805	3585	n. b.	n. b.
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	134	132	142	120	61,3	92,9	121	109	127	104	n. b.	n. b.
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	12,4	17,2	16,5	12,9	13,3	5,96	21,6	20,7	23,2	23,7	n. b.	n. b.
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	24,8	35,0	33,0	27,4	15,6	23,5	59,6	27,0	43,8	27,7	n. b.	n. b.
Oberflächen- spannung [mN/m]	Z	66,4	65,1	64,0	64,4	65,5	64,8	65,2	64,9	64,4	64,1	64,8	65,0

**Tabelle 36:** Analysedaten der Langzeitbeobachtung des Fermenters 5C der Biogasanlage „Nawaro“

Datum der Probenahme		4.1.11	18.1.11	1.2.11	15.2.11	1.3.11	15.3.11	29.3.11	12.4.11	26.4.11	10.5.11	24.5.11	7.6.11
	Index												
pH [-]	Z	7,75	7,79	7,84	8,05	7,61	7,55	7,57	7,61	7,74	7,71	7,70	7,83
FOS [mg/L]	Z	1942	1224	1369	1398	1531	1651	1693	1793	1369	1286	1506	1369
TAC [mg/L]	Z	8913	9155	9179	8869	9308	9490	9408	8976	8963	9210	8979	9510
FOS/TAC [-]	B	0,22	0,13	0,15	0,16	0,16	0,17	0,18	0,20	0,15	0,14	0,17	0,14
TS [%]	O	7,33	6,96	7,53	7,00	6,58	7,32	6,93	6,76	7,58	7,74	7,16	6,99
oTS [%]	O	83,5	83,4	81,6	81,5	78,6	82,0	82,4	81,2	83,4	81,7	82,0	79,8
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F, SP	1,32	1,24	1,34	1,16	1,41	1,42	1,53	1,45	1,37	1,33	1,39	1,39
NO <sub>3</sub> -N [g/L]	F, SP	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
TC [g/L]	P	23,9	24,7	24,3	23,2	24,4	23,8	23,0	23,1	22,8	131,9	23,4	22,7
IC [g/L]	P	1,76	1,76	1,88	1,73	1,79	1,82	1,83	1,79	1,76	1,72	1,65	1,72
TOC [g/L]	P	22,1	22,0	22,4	21,4	22,6	22,0	21,2	21,3	21,7	22,2	21,8	21,0
TN [g/L]	P	4,34	4,03	4,52	4,37	4,40	4,65	4,44	3,64	3,61	4,03	4,06	3,81
Rohprotein [g/L]	B	18,7	17,3	19,7	19,8	18,4	20,0	18,0	13,5	13,8	16,7	16,5	14,8
Acetat [mg/L]	F, HPLC	38,8	14,8	65,4	76,6	19,0	30,2	n. b.	36,1	25,4	25,4	n. b.	22,2
Propionat [mg/L]	F, HPLC	18,0	0	14,4	16,0	0	0	n. b.	0	0	0	n. b.	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	0	0	n. b.	3	0	0	n. b.	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	184	197	240	179	106	131	209	202	200	303	n. b.	n. b.
Kupfer [mg/L]	F, ICP-AES	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	3,40	<2,5	n. b.	n. b.
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	3,06	2,90	3,02	3,03	1,74	4,33	4,42	4,73	4,20	4,07	n. b.	n. b.
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	3790	3685	3870	3825	1886	3910	4370	3935	3985	3805	n. b.	n. b.
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	140	139	146	128	60,6	127	132	122	123	148	n. b.	n. b.
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	16,4	23,0	8,13	8,82	12,7	9,91	13,9	16,0	21,5	47,8	n. b.	n. b.
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	19,9	32,4	32,2	28,2	16,2	34,9	33,4	27,7	30,3	28,6	n. b.	n. b.
Oberflächen- spannung [mN/m]	Z	66,7	65,6	63,3	64,9	64,9	64,9	64,9	64,6	64,6	64,4	64,3	65,0

**Tabelle 37:** Analysedaten der Langzeitbeobachtung des Fermenters 5D der Biogasanlage „Nawaro“

Datum der Probenahme		4.1.11	18.1.11	1.2.11	15.2.11	1.3.11	15.3.11	29.3.11	12.4.11	26.4.11	10.5.11	24.5.11	7.6.11
	Index												
pH [-]	Z	7,61	7,75	7,73	7,86	7,69	7,63	7,58	7,54	7,86	7,81	7,81	7,88
FOS [mg/L]	Z	1863	1253	1158	1535	1963	2228	1768	1701	1174	1245	1394	1282
TAC [mg/L]	Z	9000	9143	9238	9293	9909	9861	9518	9303	9563	9603	9346	9658
FOS/TAC [-]	B	0,21	0,14	0,13	0,17	0,20	0,23	0,19	0,18	0,12	0,13	0,15	0,13
TS [%]	O	7,19	6,80	7,20	7,33	7,07	7,15	6,70	7,11	7,32	7,75	6,75	7,05
oTS [%]	O	82,2	82,7	79,8	79,2	80,7	79,1	79,8	81,6	83,0	80,6	80,3	78,4
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F, SP	1,36	1,36	1,39	1,29	1,52	1,63	1,57	1,27	1,33	1,38	1,49	1,35
NO <sub>3</sub> -N [g/L]	F, SP	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
TC [g/L]	P	22,8	23,9	24,2	23,0	23,1	23,1	22,7	23,8	23,0	21,7	23,4	23,3
IC [g/L]	P	1,76	1,74	1,87	1,79	1,94	1,94	1,89	1,85	1,88	1,70	1,78	1,79
TOC [g/L]	P	21,1	22,2	22,3	21,2	21,2	21,2	20,8	21,9	21,2	20,0	21,6	21,5
TN [g/L]	P	4,21	3,95	4,39	4,39	4,33	4,33	4,43	3,74	3,64	3,73	4,06	3,96
Rohprotein [g/L]	B	17,6	16,0	18,5	19,2	17,3	16,6	17,6	15,2	14,2	14,4	15,8	16,0
Acetat [mg/L]	F, HPLC	24,0	22,6	20,6	21,7	32,1	31,6	n. b.	n. b.	56,2	36,6	27,0	34,8
Propionat [mg/L]	F, HPLC	13,2	0	0	14,5	0	0	n. b.	n. b.	0	0	0	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	0	0	n. b.	n. b.	0	0	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	210	302	229	159	113	109	234	188	203	171	n. b.	n. b.
Kupfer [mg/L]	F, ICP-AES	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	4,50	3,54	<2,5	5,47	n. b.	n. b.
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	3,83	3,39	3,62	3,57	1,91	3,44	4,67	4,39	3,67	4,42	n. b.	n. b.
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	4060	3845	3965	4020	2096	3955	4055	4055	3560	3815	n. b.	n. b.
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	137	148	147	123	63,9	119	128	117	109	110	n. b.	n. b.
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	11,7	35,5	12,8	11,5	10,4	11,6	18,5	20,2	21,0	19,9	n. b.	n. b.
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	22,0	47,6	43,3	27,8	16,0	42,4	45,3	32,3	42,3	35,0	n. b.	n. b.
Oberflächen- spannung [mN/m]	Z	63,2	65,3	63,8	62,7	65,6	65,3	63,1	63,7	64,3	64,8	62,6	65,3

**Tabelle 38:** Analysedaten der Langzeitbeprobung der Biogasanlage „Nawaro 2“

Datum der Probenahme		30.5.11	14.6.11	28.6.11	12.7.11	26.7.11	9.8.11	6.9.11	20.9.11	4.10.11	18.10.11	2.11.11
	Index											
pH [-]	Z	7,92	7,94	7,63	7,72	8,00	7,59	7,79	7,73	7,84	7,84	7,63
FOS [mg/L]	Z	1187	1054	1469	1494	1112	2477	1473	1178	1212	1203	1564
TAC [mg/L]	Z	10369	11013	11215	11470	11635	10513	10905	10230	10020	9794	9508
FOS/TAC [-]	B	0,11	0,10	0,13	0,13	0,10	0,24	0,14	0,12	0,12	0,12	0,16
TS [%]	O	n. b.	6,99	7,07	n. b.	7,85	7,06	n. b.	6,82	n. b.	6,64	6,52
oTS [%]	O	n. b.	79,8	78,9	n. b.	78,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	79,9	81,0
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F, SP	1,83	2,02	2,15	2,05	2,03	2,13	1,86	1,75	1,80	1,65	1,55
NO <sub>3</sub> -N [g/L]	F, SP	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
TC [g/L]	P	18,3	19,1	20,0	18,8	21,2	22,3	20,8	18,2	17,4	16,3	17,4
IC [g/L]	P	2,06	2,23	2,24	2,11	2,39	2,24	2,21	1,88	1,83	1,90	1,99
TOC [g/L]	P	16,3	16,8	17,7	16,7	18,8	20,0	18,6	16,3	15,6	14,4	15,4
TN [g/L]	P	3,35	3,70	4,69	4,63	4,65	4,67	4,25	3,47	3,59	3,76	3,58
Rohprotein [g/L]	B	9,36	10,4	15,7	15,9	16,2	15,7	14,9	10,6	11,0	13,1	12,5
Acetat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	17	1086	14,8	21,8	14,8	52,3	21,0
Propionat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	0	153	0	0	0	0	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	415	273	278	291	246	285	262	286	242	237	346
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	<1,5	6,24	6,82	6,74	7,61	8,52	8,80	5,60	7,57	5,97	5,28
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	3675	3375	3615	3690	3695	3825	3605	3375	3340	3330	3365
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	322	261	290	302	264	267	254	251	257	260	272
Mangan [mg/L]	F, ICP-AES	1,60	<0,5	<0,5	0,55	0,56	0,55	0,56	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	8,52	14,6	18,7	21,5	10,9	10,1	14,8	10,4	13,5	10,2	21,1
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	463	43,4	35,7	29,2	40,5	36,4	21,2	47,0	30,4	43,1	40,5
Zink [mg/L]	F, ICP-AES	0,79	0,69	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
Oberflächenspannung [mN/m]	Z	n. b.	62,3	65,0	63,0	61,3	64,8	60,4	60,3	61,7	62,1	63,9

**Tabelle 39:** Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 3“

Bezeichnung		Gülle	AHS-Stufe	Fermenter	Schaum
Datum der Probenahme		11.1.2012	11.1.2012	11.1.2012	20.1.2012
	Index				
pH [-]	S	7,75	5,55	7,76	n. b.
FOS [mg/L]	S	4183	14570	1917	n. b.
TAC [mg/L]	S	8370	2838	10048	n. b.
FOS/TAC [-]	B	0,50	5,14	0,19	n. b.
TS [%]	O	8,30	11,80	5,75	n. b.
oTS [%]	O	77,2	84,7	70,1	n. b.
NH <sub>4</sub> -N [g/kg]	S	0,89	0,97	0,82	1,61
TC [g/L]	S	24,0	33,0	13,6	18,6
IC [g/L]	S	3,64	3,53	2,53	3,54
TOC [g/L]	S	1,79	0,12	1,75	2,25
TN [g/L]	S	22,2	32,9	11,9	16,4
Rohprotein [g/L]	B	17,2	16,0	10,7	12,1
Acetat [mg/L]	F, HPLC	n. b.	10,6	0,07	0,02
Propionat [mg/L]	F, HPLC	n. b.	2,42	0,004	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	n. b.	2,92	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	86	928	169	197
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	1,79	4,95	3,14	6,54
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	3085	3430	2679	2772
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	258	664	217	144
Mangan [mg/L]	F, ICP-AES	0,63	14,2	0,67	<0.01
Nickel [mg/L]	F, ICP-AES	<0,04	<0,04	<0,04	2,12
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	12,0	526	36,0	32,0
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	137	149	30,2	213
Zink [mg/L]	F, ICP-AES	<0,05	0,874	<0,05	<0,05
Oberflächenspannung [mN/m]	S	57,8	n. b.	62,0	n. b.

**Tabelle 40:** Analysendaten der Intensivbeprobung in der Anmisch- und Hydrolysestufe der Biogasanlage „Nawaro 3“

Datum/Uhrzeit der Probenahme		12.3.12 9:00	12.3.12 14:00	13.3.12 9:00	13.3.12 14:00	14.3.12 9:00	14.3.12 14:00	15.3.12 9:00	15.3.12 14:00	16.3.12 9:00
	Index									
pH [-]	S	6,35	6,42	6,65	6,61	6,70	6,65	6,12	6,89	6,27
FOS [mg/L]	S	14641	13404	12309	12782	9437	11263	9370	11172	12433
TAC [mg/L]	S	4850	5515	5550	5838	6718	5625	4750	7053	5190
FOS/TAC [-]	B	3,02	2,43	2,22	2,19	1,40	2,00	1,97	1,58	2,40
TS [%]	O	12,0	n. b.	11,3	n. b.	9,29	n. b.	10,5	n. b.	11,0
oTS [%]	O	82,2	n. b.	70,3	n. b.	79,5	n. b.	79,9	n. b.	82,0
NH <sub>4</sub> -N [g/kg]	S	1,73	1,84	1,98	1,98	2,08	2,00	1,85	1,77	1,88
TC [g/L]	S	36,4	23,5	30,5	31,1	35,1	29,3	36,5	36,1	36,5
IC [g/L]	S	4,99	3,36	4,64	4,63	4,94	4,48	5,26	5,19	5,05
TOC [g/L]	S	0,91	0,18	0,46	0,44	1,07	1,00	1,44	1,55	0,86
TN [g/L]	S	35,5	23,4	30,1	30,6	34,1	28,3	35,1	34,5	35,7
Rohprotein [g/L]	B	20,4	9,53	16,6	16,5	17,9	15,5	21,3	21,3	19,8
Acetat [mg/L]	F, HPLC	8813	9127	8275	8625	6971	6972	8039	7013	7158
Propionat [mg/L]	F, HPLC	1744	1827	2677	1463	1863	1811	1579	1968	2376
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	3587	3627	2981	4130	2465	2375	2465	1998	2106
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	1134	1310	777	964	685	593	614	627	629
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	17,1	12,9	10,4	6,84	4,98	4,40	3,28	3,81	4,25
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	3676	3706	3252	3710	3548	3404	3388	3392	3498
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	773	842	559	597	356	315	328	339	438
Mangan [mg/L]	F, ICP-AES	20,2	18,8	7,44	7,87	1,82	1,50	1,25	0,96	0,85
Nickel [mg/L]	F, ICP-AES	<0,8	<0,8	<0,8	4,04	1,06	6,18	<0,8	<0,8	<0,8
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	650	692	364	358	52,5	37,4	41,6	43,8	177
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	183	186	158	169	177	156	151	149	145
Oberflächenspannung [mN/m]	S	56,9	48,9	54,3	n. b.	n. b.	54,7	54,2	n. b.	55,9

**Tabelle 41:** Analysedaten der Intensivbeprobung im Fermenter der Biogasanlage „Nawaro 3“

Datum/Uhrzeit der Probenahme		12.3.12	12.3.12	13.3.12	13.3.12	14.3.12	14.3.12	15.3.12	15.3.12	16.3.12
	Index	9:00	14:00	9:00	14:00	9:00	14:00	9:00	14:00	9:00
pH [-]	S	n. b.	7,76	7,63	7,75	7,92	7,78	7,73	7,73	7,86
FOS [mg/L]	S	n. b.	4357	2747	4457	2971	3569	2872	3228	5220
TAC [mg/L]	S	n. b.	15565	14355	14728	13948	14070	14450	13750	12500
FOS/TAC [-]	B	n. b.	0,28	0,19	0,30	0,21	0,25	0,20	0,23	0,42
TS [%]	O	5,98	n. b.	6,59	n. b.	5,63	n. b.	6,98	n. b.	7,77
oTS [%]	O	n. b.	n. b.	72,0	n. b.	70,3	n. b.	72,0	n. b.	68,0
NH <sub>4</sub> -N [g/kg]	S	2,14	2,47	2,38	3,05	2,26	1,88	2,70	2,30	2,21
TC [g/L]	S	11,9	18,8	19,5	19,5	20,6	31,7	23,0	21,4	15,9
IC [g/L]	S	3,71	4,55	4,55	4,65	4,79	5,86	5,44	4,79	3,45
TOC [g/L]	S	3,16	2,94	2,88	3,29	3,35	3,92	3,92	3,27	2,46
TN [g/L]	S	8,78	15,8	16,6	16,2	17,2	27,8	19,1	18,1	13,5
Rohprotein [g/L]	B	9,77	13,0	13,6	10,0	15,8	24,8	17,1	15,6	7,77
Acetat [mg/L]	F, HPLC	226	329	750	n. b.	411	n. b.	408	178	n. b.
Propionat [mg/L]	F, HPLC	72,4	58,7	1274	n. b.	0	n. b.	40,7	67,5	n. b.
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	21,1	39,8	138	n. b.	0	n. b.	43,7	12,5	n. b.
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	148	168	144	127	174	182	181	136	112
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	5,72	4,11	5,94	5,72	4,46	3,42	3,65	2,78	3,58
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	3020	3208	2902	3252	3040	3120	3132	3152	3102
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	142	129	116	122	127	211	180	158	136
Mangan [mg/L]	F, ICP-AES	1,17	0,67	0,90	0,59	0,55	1,16	0,52	0,44	0,46
Nickel [mg/L]	F, ICP-AES	2,01	<0,8	1,89	1,7	0,88	0,98	<0,8	<0,8	<0,8
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	29,2	15,2	19,0	33,5	20,1	103	28,1	34,0	42,4
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	51,4	50,3	49,4	45,3	42,9	40,5	39,2	40,6	53,5
Oberflächenspannung [mN/m]	S	57,3	n. b.	57,3	57,9	57,9	55,0	55,3	55,1	56,9



**Tabelle 42:** Analysedaten der Intensivbeprobung des Rezirkulats und von zwei Güllekellern der Biogasanlage „Nawaro 3“

Bezeichnung		Rezirkulat					Gülle A		Gülle B	
Datum der Probenahme		12.3.12	13.3.12	14.3.12	15.3.12	16.3.12	15.3.12	16.3.12	15.3.12	16.3.12
	Index									
<b>pH [-]</b>	S	7,90	6,97	7,87	7,86	7,56	7,60	7,56	7,84	7,45
<b>FOS [mg/L]</b>	S	3370	8109	3751	6200	8449	7644	7984	7461	12433
<b>TAC [mg/L]</b>	S	13275	8428	14610	14748	13825	7073	9198	10818	14278
<b>FOS/TAC [-]</b>	B	0,25	0,96	0,26	0,42	0,61	1,08	0,87	0,69	0,87
<b>TS [%]</b>	O	4,82	7,81	6,23	4,75	6,64	8,28	7,55	10,2	11,5
<b>oTS [%]</b>	O	69,2	62,5	67,7	67,6	67,0	79,9	78,0	76,0	81,6
<b>NH<sub>4</sub>-N [g/kg]</b>	S	2,74	2,14	2,16	2,00	2,24	1,72	1,99	2,13	3,91
<b>TC [g/L]</b>	S	17,2	24,7	33,2	15,5	18,5	25,8	20,4	26,1	39,1
<b>IC [g/L]</b>	S	4,34	4,53	6,13	3,95	4,21	3,83	3,99	4,98	8,14
<b>TOC [g/L]</b>	S	3,17	1,71	4,16	3,15	3,08	1,30	1,78	2,56	3,47
<b>TN [g/L]</b>	S	14,0	23,0	29,0	12,3	15,4	24,5	18,4	23,6	35,7
<b>Rohprotein [g/L]</b>	B	10,0	14,9	24,8	12,1	12,4	13,2	12,5	17,8	26,4
<b>Acetat [mg/L]</b>	F, HPLC	472	n. b.	130	299	293	3387	3385	3386	9124
<b>Propionat [mg/L]</b>	F, HPLC	0	n. b.	42	0	0	1194	1132	945	1071
<b>Butyrat [mg/L]</b>	F, HPLC	42	n. b.	11	0	0	286	299	211	612
<b>Kalzium [mg/L]</b>	F, ICP-AES	157	598	221	287	119	515	499	303	462
<b>Eisen [mg/L]</b>	F, ICP-AES	6,52	7,68	3,16	3,09	4,40	2,63	2,36	3,34	4,03
<b>Kalium [mg/L]</b>	F, ICP-AES	3070	2992	3098	2968	3014	3426	3366	3230	5954
<b>Magnesium [mg/L]</b>	F, ICP-AES	113	291	171	165	139	213	212	263	407
<b>Mangan [mg/L]</b>	F, ICP-AES	0,83	3,02	0,48	0,76	0,32	1,01	1,41	1,16	2,16
<b>Nickel [mg/L]</b>	F, ICP-AES	6,68	4,06	0,96	<0,8	<0,8	<0,8	1,00	<0,8	6,67
<b>Phosphor [mg/L]</b>	F, ICP-AES	96,4	30,8	17,7	22,6	32,6	18,1	22,1	18,7	101
<b>Schwefel [mg/L]</b>	F, ICP-AES	43,2	164	50,0	46,4	35,6	117	119	208	382
<b>Oberflächenspannung [mN/m]</b>	S	59,4	n. b.	59,5	59,5	59,6	58,2	56,8	58,9	52,3

**Tabelle 43:** Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 5“

Bezeichnung		Gärmaterial	Schweinegülle	Schaum	Schweinegülle	Gärmaterial
Datum der Probenahme		1.11.2010	9.11.2010	9.11.2010	30.5.2011	30.5.2011
	Index	mit Schaumbildung			ohne Schaumbildung	
pH [-]	Z	8,15	7,58	7,87	n. b.	8,02
FOS [mg/L]	Z	2282	8026	2398	n. b.	2129
TAC [mg/L]	Z	12468	9299	15756	n. b.	13523
FOS/TAC [-]	B	0,18	0,86	0,15	n. b.	0,16
TS [%]	O	6,37	n. b.	5,01	n. b.	n. b.
oTS [%]	O	78,7	n. b.	74,5	n. b.	n. b.
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	2,68	3,48	2,24	4,27	3,11
TC [g/L]	P	18,1	n. b.	21,5	38,4	21,1
IC [g/L]	P	2,04	n. b.	2,59	0,91	2,55
TOC [g/L]	P	16,1	n. b.	18,9	38,3	18,6
TN [g/L]	P	5,07	n. b.	5,65	7,03	4,74
Rohprotein [g/L]	B	14,9	n. b.	21,3	17,2	10,2
Acetat [mg/L]	F, lc	629	4562	624	11786	282
Propionat [mg/L]	F, lc	0	1547	0	4213	0
Butyrat [mg/L]	F, lc	0	282	0	8410	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	186	84,4	246	526	50,5
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	11,3	< 3	7,85	1,80	6,05
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	4058	2794	3406	4960	3700
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	82,1	9,33	94,6	288	65,1
Mangan [mg/L]	F, ICP-AES	< 1	< 1	< 1	1,85	< 0,5
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	23,7	202	20,8	373	12,3
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	76,4	108	114	561	50,5
Oberflächenspannung [mN/m]	S	62,5	n. b.	57,7	65,2	61,8

**Tabelle 44:** Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 6“

Bezeichnung		Gärmaterial	Gärmaterial
Datum der Probenahme		17.3.2010	3.7.2011
	Index	mit Schaumbildung	ohne Schaumbildung
pH [-]	Z	7,83	7,96
FOS [mg/L]	Z	3295	2805
TAC [mg/L]	Z	15303	16549
FOS/TAC [-]	B	0,22	0,16
TS [%]	O	7,50	8,75
oTS [%]	O	79,4	78,5
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	3,38	3,73
NO <sub>3</sub> -N [g/L]	F	n. b.	0,03
TC [g/L]	P	7,82	17,7
IC [g/L]	P	2,91	3,17
TOC [g/L]	P	4,91	14,5
TN [g/L]	P	4,13	5,65
Rohprotein [g/L]	B	4,66	11,8
Acetat [mg/L]	F, Ic	1,69	70,4
Propionat [mg/L]	F, Ic	0,06	0
Butyrat [mg/L]	F, Ic	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	151	45,5
Kupfer [mg/L]	F, ICP-AES	< 5	1,30
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	19,2	1,54
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	4088	3280
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	37,8	35,9
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	60,9	43,2
Oberflächenspannung [mN/m]	S	59,6	n. b.

**Tabelle 45:** Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 7“

Bezeichnung		Schweinegülle	Gärmaterial Fermenter A	Gärmaterial Fermenter B
Datum der Probenahme		13.4.2012	13.4.2012	13.4.2012
	Index		mit Schaumbildung	ohne Schaumbildung
pH [-]	S	8,13	8,08	8,06
FOS [mg/L]	S	1921	1253	2324
TAC [mg/L]	S	6116	9186	13438
FOS/TAC [-]	B	0,31	0,14	0,17
TS [%]	O	1,74	5,74	7,17
oTS [%]	O	64,9	77,6	78,4
NH <sub>4</sub> -N [g/kg]	S	1,28	1,55	1,90
TC [g/L]	S	5,52	13,2	19,2
IC [g/L]	S	2,25	3,52	4,94
TOC [g/L]	S	1,72	2,82	3,33
TN [g/L]	S	3,80	10,4	15,4
Rohprotein [g/L]	B	6,04	12,3	19,0
Acetat [mg/L]	F, HPLC	641	9,10	86,6
Propionat [mg/L]	F, HPLC	478	0	0
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	0	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	55,1	33,7	33,6
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	5,38	9,98	8,71
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	1550	3085	3240
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	23,9	15,7	30,0
Nickel [mg/L]	F, ICP-AES	7,76	9,38	9,64
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	30,0	18,1	14,6
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	39,1	52,5	52,3
Oberflächenspannung [mN/m]	S	62,9	62,3	59,9

**Tabelle 46:** Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 8“

Bezeichnung		Schweinegülle	Hydrolyse	Fermenter 1		Fermenter 2	
				Gärmaterial	Schaum	Gärmaterial	Schaum
Datum der Probenahme		7.9.2012	7.9.2012	7.9.2012	7.9.2012	7.9.2012	7.9.2012
	Index			mit Schaumbildung		mit Schaumbildung	
pH [-]	S	7,80	5,40	8,16	8,08	8,18	7,99
FOS [mg/L]	S	2714	15537	3204	2884	3071	3179
TAC [mg/L]	S	6089	2440	15685	15586	15928	15531
FOS/TAC [-]	B	0,45	6,38	0,20	0,19	0,19	0,20
TS [%]	O	0,93	12,0	5,23	5,27	5,88	5,44
oTS [%]	O	53,9	91,3	76,4	77,5	78,4	78,3
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	1,70	0,34	3,07	3,47	3,35	3,65
TC [g/L]	S	4,59	40,1	18,6	20,8	18,9	18,6
IC [g/L]	S	1,37	0,08	3,22	3,06	28,2	2,84
TOC [g/L]	S	3,22	40,0	16,9	15,5	18,0	16,0
TN [g/L]	S	1,86	4,72	5,73	5,35	6,22	5,22
Rohprotein [g/L]	B	1,03	27,4	16,7	11,7	18,0	9,80
Kohlenhydrate [g/L]	F	3,75	85,0	14,7	11,3	14,1	12,0
Acetat [mg/L]	F, HPLC	1789	1305	377	362	360	411
Propionat [mg/L]	F, HPLC	524	489	30	32	26	27
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	90	14507	124	58	0	36
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	76,6	1042	102	105	99,4	99,4
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	1,22	19,6	13,6	15,2	16,9	17,1
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	1294	2580	2460	2280	2380	2520
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	35,8	602	14,8	28,6	11,3	14,2
Mangan [mg/L]	F, ICP-AES	0,70	29,0	0,46	<0,2	<0,2	<0,2
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	47,0	986	109	103	89,0	96,8
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	27,6	79,8	40,0	36,6	40,2	36,2

**Tabelle 47:** Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 8“

Bezeichnung		Hydrolyse	Fermenter 1	Fermenter 2
Datum der Probenahme		24.10.2012	24.10.2012	24.10.2012
	Index			
pH [-]	S	4,45	8,04	8,07
FOS [mg/L]	S	n. b.	4532	4411
TAC [mg/L]	S	n. b.	15345	15364
FOS/TAC [-]	B	n. b.	0,30	0,29
TS [%]	O	18,8	6,42	6,72
oTS [%]	O	93,9	81,2	84,0
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	2,84	3,63	3,53
TC [g/L]	S	69,9	22,1	21,4
IC [g/L]	S	6,31	6,93	6,47
TOC [g/L]	S	0,14	2,92	2,78
TN [g/L]	S	69,7	19,2	18,7
Rohprotein [g/L]	B	21,7	20,6	18,4
Kohlenhydrate [g/L]	F	39,9	5,30	17,9
Acetat [mg/L]	F, HPLC	8880	1480	1041
Propionat [mg/L]	F, HPLC	833	121	78,2
Butyrat [mg/L]	F, HPLC	979	0	0
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	1314	108	105
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	29,8	13,4	24,8
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	2980	3120	2520
Magnesium [mg/L]	F, ICP-AES	764	9,48	53,6
Mangan [mg/L]	F, ICP-AES	71,8	<0,4	0,56
Nickel [mg/L]	F, ICP-AES	2,52	4,96	<1,2
Phosphor [mg/L]	F, ICP-AES	1524	16,5	74,6
Zink [mg/L]	F, ICP-AES	7,86	<2	<2

**Tabelle 48:** Analysedaten der Güllekeller „S“ und „Z“

Bezeichnung		Güllekeller „Z“		Güllekeller „S“	
		Gülle	Schaum	Gülle	Schaum
Datum der Probenahme		6.10.2010	6.10.2010	12.10.2010	12.10.2010
	Index	mit Schaumbildung		mit Schaumbildung	
pH [-]	Z	7,78	7,93	7,29	7,48
FOS [mg/L]	Z	6631	3693	6536	4502
TAC [mg/L]	Z	9684	6494	8865	8400
FOS/TAC [-]	B	0,68	0,57	0,74	0,54
TS [%]	O	7,21	5,64	6,59	6,71
oTS [%]	O	73,5	67,4	80,2	78,8
NH <sub>4</sub> -N [g/L]	F	1,75	1,17	1,80	1,46
TC [g/L]	P	20,2	18,1	18,0	23,4
IC [g/L]	P	1,77	2,12	1,36	1,43
TOC [g/L]	P	18,5	16,0	16,7	22,0
TN [g/L]	P	3,76	3,22	3,59	5,04
Rohprotein [g/L]	B	12,5	12,9	11,2	22,4
Acetat [mg/L]	F, lc	3322	2025	3024	2097
Propionat [mg/L]	F, lc	2540	1388	2882	818
Butyrat [mg/L]	F, lc	83,0	64,0	0	0
Chlorid [mg/L]	F, lc	1555	1046	1428	1373
Sulfat [mg/L]	F, lc	< 4	432	< 4	2227
Kalzium [mg/L]	F, ICP-AES	390	317	357	646
Eisen [mg/L]	F, ICP-AES	<3	<3	4,2	< 3
Kalium [mg/L]	F, ICP-AES	3246	2319	2743	3194
Magnesium [g/L]	F, ICP-AES	213	174	141	285
Nickel [mg/L]	F, ICP-AES	<4	<4	4,6	<4
Schwefel [mg/L]	F, ICP-AES	58,0	193	64,1	989
Oberflächen- spannung [mN/m]	Z	59,0	59,4	60,4	58,7

**Tabelle 49:** Entwicklung eines Modellschaums: Relative Schaumvolumenabnahme von Lösungen von Eiweißpulver (EWP) in Wasser mit unterschiedlichen Konzentrationen

<b>EWP-Konzentration [g/L]</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	<b>60</b>	<b>40</b>	<b>20</b>	<b>10</b>	<b>5</b>	<b>2</b>
<b>Rezept</b>	5 g EWP + 50 mL H <sub>2</sub> O	4 g EWP + 50 mL H <sub>2</sub> O	3 g EWP + 50 mL H <sub>2</sub> O	2 g EWP + 50 mL H <sub>2</sub> O	1 g EWP + 50 mL H <sub>2</sub> O	0,5 g EWP + 50 mL H <sub>2</sub> O	0,5 g EWP + 100 mL H <sub>2</sub> O	0,4 g EWP + 200 mL H <sub>2</sub> O
<b>Mittelwerte</b>	aus 3	aus 3	aus 3	aus 3	aus 3	aus 4	aus 4	aus 4
<b>Zeit [min]</b>	<b>relative Schaumvolumenabnahme [%]</b>							
<b>0</b>	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>5</b>	100	100	100	100	100	92,9	90,5	67,0
<b>10</b>	100	100	99,4	100	100	92,0	85,5	57,7
<b>15</b>	100	99,4	99,4	100	100		83,1	53,1
<b>20</b>	100	99,4	99,4	100	100	85,0	80,5	48,5
<b>30</b>	100	100	99,4	100	94,8	81,9	74,9	43,6
<b>40</b>	100	99,4	99,4	100	90,9	79,1	66,2	41,5
<b>50</b>	100	99,4	99,4	96,1	87,0	76,0	59,1	40,9
<b>60</b>	100	100	99,4	94,1	85,7	71,8	53,7	39,0
<b>70</b>	100	99,4	99,4	92,2	81,1	68,3	47,6	39,0
<b>80</b>	100	99,4	99,4	89,6	78,5	65,9	42,2	35,5
<b>90</b>	100	99,4	99,4	88,9	77,2	64,1	41,4	31,9
<b>100</b>	100	99,4	99,4	86,3	76,6	61,6	37,0	30,0
<b>110</b>	100			85,7	76,6	61,1	36,5	31,9
<b>120</b>	100			85,0	75,9	59,3	34,1	31,9
<b>durchschnittliche relative Abweichung</b>	0,0	1,20	0,72	0,32	1,60	3,40	2,90	3,70



**Tabelle 50:** Abhängigkeit der Oberflächenspannung eines realen Biogasschaums von der Konzentration eines Antischaummittels

ASM [vol. %]	Oberflächenspannung [mN/m]						
	0	0,01	0,1	0,4	1	10	20
ASM 1	50,7	47,4	41,5	n. b.	34,5	n. b.	n. b.
ASM 2	51,5	48,3	38,4	n. b.	32,6	n. b.	n. b.
ASM 3	55,3	46,7	46,4	38,3	32,9	30,5	n. b.
ASM 4	55,3	48,0	47,3	38,1	33,1	31,8	31,6
ASM 5	55,3	47,7	47,9	48,3	43,8	37,2	37,2
ASM 6	55,3	51,5	40,1	31,1	31,8	31,0	n. b.
Rapsöl	55,3	n. b.	n. b.	38,5	47,6	41,7	n. b.

**Tabelle 51:** Abhängigkeit des Schaumpotenzials des Modellschaums von der Konzentration eines Antischaummittels

ASM [vol. %]	Schaumpotenzial [mL*min/mL <sub>N2</sub> ]								
	0,002	0,003	0,004	0,008	0,02	0,04	0,20	0,67	1,0
ASM 1	3,63	2,04	1,68	0,75	0,45	0,22	0,10	0,03	0
ASM 2	1,41	1,05	0,66	0,51	0,15	0,03	0	0	0
ASM 3	3,00	1,80	1,89	1,62	0,99	0,96	0,27	0,10	0,10
ASM 4	2,49	1,20	0,75	0,39	0,60	0	0,03	0,03	0
ASM 5	1,98	1,23	0,96	0,84	0,30	0	0	0	0
ASM 6	0,72	0,30	0,42	0	0	0	0	0	0
Rapsöl	3,75	n. b.	n. b.	2,25	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

## **II. Liste der Publikationen und Veröffentlichungen zum Thema**

### **Artikel und Buchbeiträge:**

MOELLER, L., GÖRSCH, K.: Bestimmung der organischen Säuren (S. 33-36); Bestimmung des Proteingehaltes (S. 38-40); Bestimmung der Oberflächenspannung (S. 73-74). In: Messmethodensammlung Biogas. Methoden zur Bestimmung von analytischen und Prozess beschreibenden Parametern im Biogasbereich. Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“, Band 5 (2012).

MOELLER, L., GÖRSCH, K., ZEHNSDORF, A.: Bildung von Schaum und seine Bekämpfung. In: Tagungsband zum 6. Bioenergieforum, Schriftenreihe Umweltingenieurwesen, Band 32 (2012) 391-396.

MOELLER, L., GÖRSCH, K., NEUHAUS, J., ZEHNSDORF, A., MÜLLER, R.A.: Comparative review of foam formation in biogas plants and ruminant bloat. Energy, Sustainability and Society 2012, 2:12.

MOELLER, L., GÖRSCH, K., MÜLLER, R. A., ZEHNSDORF, A.: Bildung von Schaum in Biogasanlagen und seine Bekämpfung – Erfahrungen aus der Praxis. Landtechnik (Agricultural Engineering) 2012, 67/2, 108-111. (Englische Version in der online-Ausgabe: Formation and suppression of foam in biogas plants – practical experiences.)

MOELLER, L., HERBES, C., MÜLLER, R.A., ZEHNSDORF, A.: Und plötzlich schäumt's. Bauernzeitung 2010, 51, 32-33.

MOELLER, L., HERBES, C., MÜLLER, R.A., ZEHNSDORF, A.: Schaumbildung und -bekämpfung im Prozess der anaeroben Gärung. Landtechnik (Agricultural Engineering) 2010, 65, 204-207. (Englische Version in der online-Ausgabe: Formation and removal of foam in the process of anaerobic digestion.)

### **Vorträge:**

MOELLER, L., GÖRSCH, K., ZEHNSDORF, A., MÜLLER, R.A.: Bildung von Schaum in Biogasanlagen und seine Bekämpfung. 6. Rostocker Bioenergieforum, 15. Juni 2012 in Rostock.

MOELLER, L.: Schaumbildung in Biogasanlagen. 1. UFZ-Energietage, 4. April 2012 in Leipzig.

ZEHNSDORF, A., MOELLER, L., GÖRSCH, K., BEER, V.: Und plötzlich schäumt's! KoNaRo-Fachgespräch: Biogas-Schwerpunkt: Schaumbildung. 30. November 2010 in Bernburg.

### **Diplomarbeiten und Belege:**

STEIN, S.: Schaumbildung in Biogasanlagen: Recherche zur Zusammensetzung der Schaumbildenden und stabilisierenden Substrate. Großer Beleg. HTWK Leipzig, 2012.

KLINGENBERG, J.: Schaumbildung in Biogasanlagen: Untersuchung des Prozesses der Schaumentstehung. Diplomarbeit. TU Dresden, 2012.

### **Posterpräsentation:**

MOELLER, L., GÖRSCH, K., MÜLLER, R. A., ZEHNSDORF, A.: Formation of foam in the process of anaerobic digestion. 1<sup>st</sup> International Conference on Biogas Microbiology, 14.-16.9.2011 in Leipzig.

## Patentanmeldung:

ZEHNSDORF, A., SEIRIG, M. (2010): Dosiervorrichtung für Bioreaktoren. Offenlegungsschrift DE102009014647 A1, 07.10.2010

## Gebrauchsmuster:

MOELLER, L., ZEHNSDORF, A., BEYER, D. (2013): Testset und dessen Verwendung zur Bestimmung der Schaumneigung von Substrat für Biogasanlagen, Gebrauchsmuster, angemeldet am 17.1.2013.

ZEHNSDORF, A., SEIRIG, M. (2010): Dosiervorrichtung für Bioreaktoren. G01F 11/28 (2006.01), 21.10.2010

## Öffentlichkeitsarbeit:

24. September 2010: Stand und Poster zur „Langen Nacht der Wissenschaften“ in Leipzig

19.-29. Januar 2012: Stand und Poster auf der „Internationalen Grünen Woche Berlin“

Radiobeitrag „Was Betreiber von Biogasanlagen aus Kuhmägen lernen können“ (15. Oktober 2012, IQ Wissenschaft und Forschung, Radio Bayern 2; 25. Oktober 2012, Deutschlandradio Wissen; 25. November 2012, Deutschlandradio Kultur)

### III. Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1:	Schematische Darstellung der Schaumstruktur (analog [2]) .....	3
Abbildung 2:	Proteinadsorption an einer Grenzfläche (nach [12]) .....	7
Abbildung 3:	Beispielchromatogramm zur Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren mit Hilfe einer HPLC .....	22
Abbildung 4:	Schaumgenerator zur Bestimmung des Schaumpotenzials einer Flüssigkeit.....	23
Abbildung 5:	Kalibriergerade für die Bestimmung der Esteraseaktivität.....	26
Abbildung 6:	Kalibriergerade für die Bestimmung der Phosphataseaktivität .....	27
Abbildung 7:	Schemata der Versuchseinheiten der anaeroben Vergärungsanlagen 1 und 2 ....	28
Abbildung 8:	Apparatur zur Entnahme von Proben aus Batch-Versuchen.....	29
Abbildung 9:	Mikroskopische Aufnahme des Schaums aus dem Reaktor 3 der Biogasanlage „KS-Abfall“ .....	37
Abbildung 10:	Fütterungsdiagramm der Biogasanlage „Gül-Abfall“ .....	38
Abbildung 11:	Verlauf der Konzentration des Rohproteins in den Fermentern 1 und 2 der Biogasanlage „Gül-Abfall“ während der Langzeitbeprobung .....	40
Abbildung 12:	Fütterungsdiagramm der Biogasanlage „Abfall“ während der Intensivbeprobung im November 2011.....	41
Abbildung 13:	Zeitlicher Verlauf der Rohproteinkonzentration in Proben aus der Intensivbeprobung im November 2011 .....	42
Abbildung 14:	Fütterungsdiagramm der Biogasanlage „Abfall“ in den Monaten Februar und März 2012 .....	45
Abbildung 15:	Fütterungsdiagramm der Biogasanlage „Abfall“ im Monat Mai 2012 .....	46
Abbildung 16:	Sichtfenster der BGA „KF-Abfall“ mit kleinblasigem Schaum im Fermenter .....	48
Abbildung 17:	Mikroskopische Aufnahme des Gärmaterials aus dem Fermenter der Biogasanlage „KF-Abfall“ vom 27. August 2012.....	48
Abbildung 18:	Fütterungsdaten des Fermenters 5A der Biogasanlage „Nawaro“ .....	50
Abbildung 19:	FOS/TAC-Werte und Acetatkonzentrationen während der Langzeitbeprobung der Anlage „Nawaro 2“ .....	51
Abbildung 20:	Sichtfenster des Biogasreaktors der Anlage „Nawaro 3“ mit Strichen zur Beurteilung der Stärke der Schaum- bzw. Schwimmschichtbildung .....	52
Abbildung 21:	Fütterungsdaten der Biogasanlage „Nawaro 3“ im Zusammenhang mit der Stärke der Schaum- bzw. Schwimmschicht (abgelesen von der Skala am Sichtfenster)..	54
Abbildung 22:	Temperatur in der Anmisch- und Hydrolysestufe und im Fermenter der Biogasanlage „Nawaro 3“ im Zusammenhang mit der Stärke der Schaumschicht (abgelesen von der Skala am Sichtfenster).....	55
Abbildung 23:	Fütterungsdaten des Fermenters 19 der Biogasanlage „Nawaro 4“ .....	56
Abbildung 24:	Substratdosierung in der Biogasanlage „Nawaro 5“ .....	57
Abbildung 25:	Zeitlicher Verlauf der Temperatur im Fermenter der Biogasanlage „Nawaro 5“ ...	58
Abbildung 26:	Versuch zur Ermittlung der Ursache der Schaumbildung in der Biogasanlage „Nawaro 8“: Schaumbildung nach Zugabe von 4,7 % (w/w) Triticaleschrot zu einem aktiven Gärmaterial aus der Biogasanlage „Nawaro 10“.....	61
Abbildung 27:	Entwicklung eines Modellschaums: Relative Schaumvolumenabnahme von realen Biogasschäumen und Lösungen von Eiweißpulver in Wasser.....	63
Abbildung 28:	Intensität der Schaumbildung nach Zugabe von potenziell Schaum fördernden Substraten und Stoffen .....	64
Abbildung 29:	Schäumendes Gärmaterial nach Zugabe von potenziell Schaum bildenden Substraten und Stoffen .....	65
Abbildung 30:	Schaumtester zur Beurteilung der Schaumneigung von Substraten für Biogasanlagen .....	67
Abbildung 31:	Proteaseaktivität im Laufe des Versuchs zur Untersuchung der Rolle der mikrobiellen Aktivität während der Schaumbildung im Prozess der anaeroben Gärung .....	68
Abbildung 32:	Aktivität der alkalischen Phosphatase im Laufe des Versuchs zur Untersuchung der Rolle der mikrobiellen Aktivität während der Schaumbildung im Prozess der anaeroben Gärung .....	69
Abbildung 33:	Aktivität der sauren Phosphatase im Laufe des Versuchs zur Untersuchung der Rolle der mikrobiellen Aktivität während der Schaumbildung im Prozess der anaeroben Gärung .....	70

Abbildung 34:	Esteraseaktivität im Laufe des Versuchs zur Untersuchung der Rolle der mikrobiellen Aktivität während der Schaumbildung im Prozess der anaeroben Gärung .....	71
Abbildung 35:	Wirkung des Antischaummittels ASM 1 auf die Oberflächenspannung eines Biogasschaums .....	72
Abbildung 36:	Wirkung des Antischaummittels ASM 1 auf das Schaumpotenzial eines Modellschaums .....	74
Abbildung 37:	Intensität der Bildung von Eiweißschaum im Laufe des Versuchs mit Zugabe von 0,05 g/kg Antischaummittel ASM 1 bis 6 und 1 g/kg Rapsöl .....	76
Abbildung 38:	Intensität der Bildung von Eiweißschaum im Laufe des Versuchs mit Zugabe von 0,05 g/kg Antischaummittel ASM 2, 4 und 6 .....	77
Abbildung 39:	Gebildetes Biogas und Methangehalt im Laufe des Versuchs zur Ermittlung der Wirkung des Antischaummittels ASM 1 auf die biogasbildende Mikrobiologie .....	79
Abbildung 40:	Konzentrationsabhängige Wirkung des Antischaummittels ASM 1 auf den Biogasbildungsprozess .....	80
Abbildung 41:	Gebildetes Biogas und Methangehalt im Laufe des Versuchs zur Ermittlung der Wirkung des Antischaummittels ASM 5 auf die biogasbildende Mikrobiologie .....	80
Abbildung 42:	Gebildetes Biogas und Methangehalt im Laufe des Versuchs zur Ermittlung der Wirkung von Rapsöl auf die biogasbildende Mikrobiologie .....	81
Abbildung 43:	Menge des gebildeten Biogases am dritten Tag nach Versuchsstart in Versuchen zur Ermittlung der Wirkung der Antischaummittel auf die Biogasbildung .....	82
Abbildung 44:	Proteaseaktivität im Laufe des Versuchs zur Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Antischaummitteln auf den Biogasprozess .....	83
Abbildung 45:	Esteraseaktivität im Laufe des Versuchs zur Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Antischaummitteln auf den Biogasprozess .....	83
Abbildung 46:	Konzentration von Acetat (A) und Propionat (B) an fünf Versuchstagen bei der Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Antischaummitteln auf den Biogasprozess .....	84

## IV. Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Schaumzerstörungsmethoden und ihre Anwendbarkeit in der Biogaspraxis .....	11
Tabelle 2:	Betriebsdaten der untersuchten Abfallanlagen .....	18
Tabelle 3:	Betriebsdaten der untersuchten NawaRo-Anlagen.....	19
Tabelle 4:	Parameter und Verfahren zur Untersuchung von Gärmaterial .....	21
Tabelle 5:	Trennparameter in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) .....	22
Tabelle 6:	Trennparameter in der Ionenchromatographie .....	23
Tabelle 7:	Technische Daten des GC-WLD Gerätes .....	24
Tabelle 8:	Substrate, die potenziell Schaumbildung im Gärmaterial unterstützen .....	31
Tabelle 9:	Zusammensetzung und Preise der untersuchten Antischaummittel.....	32
Tabelle 10:	Ergebnisse der Umfrage unter Betreibern von Biogasanlagen, in denen biogene Rest- und Abfallstoffe verarbeitet werden, zur Schaumbildung im Biogasreaktor .....	36
Tabelle 11:	Fettsäuremuster der Proben aus der Intensivbeprobung der Biogasanlage „Abfall“ im November 2011 .....	43
Tabelle 12:	Fettsäuremuster des Milchfetts und des Fettabscheiderinhaltes aus der Biogasanlage „Abfall“ sowie eines Fettabscheiderinhaltes aus einer Großküche (als Referenz) .....	43
Tabelle 13:	Mit Wasser eluierbare Komponenten in Fettabscheiderinhalten aus der Biogasanlage „Abfall“ und aus dem Fettabscheider einer Großküche (als Referenz) .....	44
Tabelle 14:	Chloridkonzentrationen in Proben von Fettabscheiderinhalten und Gärmaterial aus der Biogasanlage „Abfall“ .....	45
Tabelle 15:	Ausgewählte analytische Daten des Gärmaterials und des Schaums beim Versuch mit Zugabe von 4,7 % (w/w) Triticaleschrot .....	61
Tabelle 16:	Chemische Zusammensetzung der Gärmaterialien und Schäume nach Zugabe von potenziell Schaum fördernden Substraten und Stoffen .....	66
Tabelle 17:	Wirkung der Antischaummittelzugabe auf die Oberflächenspannung eines Biogasschaums .....	73
Tabelle 18:	Wirkung der Antischaummittelzugabe auf die Bildung eines Modellschaums .....	74
Tabelle 19:	Intensität der Schaumbildung nach 24 Stunden Reaktionszeit ausgedrückt als Volumen des Schaums bezogen auf das Volumen des gesamten Versuchsansatzes (Gärmaterial und Schaum zusammen) in Abhängigkeit von der Konzentration des Antischaummittels (ASM) .....	75
Tabelle 20:	Volumen des gebildeten Biogases und Methans in Versuchen zur Ermittlung des Einflusses der Zugabe von Antischaummitteln auf den Biogasbildungsprozess .....	78
Tabelle 21:	Auswertung der Effektivität und Wirkung der untersuchten Antischaummittel .....	85
Tabelle 22:	Analysedaten der Proben aus der Biogasanlage „KS-Abfall“ vom 14.12.2009 und 14.4.2010 (Schaumbildung im Reaktor 3) .....	94
Tabelle 23:	Analysedaten der Beprobung der Fermenter 1 und 2 der Biogasanlage „Gül-Abfall“ im Jahr 2010.....	95
Tabelle 24:	Analysedaten der Langzeitbeprobung des Fermenters 1 der BGA „Gül-Abfall“ .....	96
Tabelle 25:	Analysedaten der Langzeitbeprobung des Fermenters 1 der BGA „Gül-Abfall“ - Fortsetzung .....	97
Tabelle 26:	Analysedaten der Langzeitbeprobung des Fermenters 2 der BGA „Gül-Abfall“ .....	98
Tabelle 27:	Analysedaten der Langzeitbeprobung des Fermenters 2 der BGA „Gül-Abfall“ - Fortsetzung.....	99
Tabelle 28:	Analysedaten der Biogasanlage „Abfall“ .....	100
Tabelle 29:	Analysedaten der Proben aus der Biogasanlage „Abfall“ (Intensivbeprobung) .....	101
Tabelle 30:	Analysedaten der Proben aus der Biogasanlage „Abfall 2“ vom 8.9.2011 .....	102
Tabelle 31:	Analysedaten der Proben aus der Biogasanlage „KF-Abfall“ .....	103
Tabelle 32:	Analysedaten der Gärmaterial-Proben aus den Fermentern der Biogasanlage „Nawaro“ .....	104
Tabelle 33:	Analysedaten der Gärmaterial-Proben aus den Fermentern der Biogasanlage „Nawaro“ .....	105
Tabelle 34:	Analysedaten der Langzeitbeprobung des Fermenters 5A der BGA „Nawaro“ .....	106
Tabelle 35:	Analysedaten der Langzeitbeprobung des Fermenters 5B der BGA „Nawaro“ .....	107
Tabelle 36:	Analysedaten der Langzeitbeprobung des Fermenters 5C der BGA „Nawaro“ .....	108
Tabelle 37:	Analysedaten der Langzeitbeprobung des Fermenters 5D der BGA „Nawaro“ .....	109
Tabelle 38:	Analysedaten der Langzeitbeprobung der Biogasanlage „Nawaro 2“ .....	110
Tabelle 39:	Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 3“ .....	111
Tabelle 40:	Analysedaten der Intensivbeprobung in der Anmisch- und Hydrolysestufe der Biogasanlage „Nawaro 3“ .....	112

Tabelle 41:	Analysedaten der Intensivbeprobung im Fermenter der Biogasanlage „Nawaro 3“ .	113
Tabelle 42:	Analysedaten der Intensivbeprobung des Rezirkulats und von zwei Güllekellern der Biogasanlage „Nawaro 3“ .....	114
Tabelle 43:	Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 5“ .....	115
Tabelle 44:	Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 6“ .....	116
Tabelle 45:	Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 7“ .....	117
Tabelle 46:	Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 8“ .....	118
Tabelle 47:	Analysedaten der Biogasanlage „Nawaro 8“ .....	119
Tabelle 48:	Analysedaten der Güllekeller „S“ und „Z“ .....	120
Tabelle 49:	Entwicklung eines Modellschaums: Relative Schaumvolumenabnahme von Lösungen von Eiweißpulver (EWP) in Wasser mit unterschiedlichen Konzentrationen .....	121
Tabelle 50:	Abhängigkeit der Oberflächenspannung eines realen Biogasschaums von der Konzentration eines Antischaummittels .....	122
Tabelle 51:	Abhängigkeit des Schaumpotenzials des Modellschaums von der Konzentration eines Antischaummittels .....	122

## **V. Danksagung**

Die Autoren bedanken sich bei den Projektpartnern für die Unterstützung und den kreativen Gedankenaustausch bei unseren gemeinsamen Projekttreffen. Wir danken auch unseren Studenten Jörn Klingenberg, Stefan Stein und Judit Randek für ihre gute Arbeit.

Ein besonderer Dank geht an alle Biogasanlagenbetreiber, die durch ihre Erfahrungen und Bereitschaft, Daten und Proben zur Verfügung zu stellen, zum Gelingen des Projektes beitragen.

Ein weiterer Dank gilt folgenden Departments des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung:

- Analytik für etliche Analysen des Gärmaterials,
- Bioenergie für die konstruktive Zusammenarbeit an der Thematik der Störfalldiagnostik in Biogasanlagen,
- Technische Umweltchemie für die Möglichkeit der Nutzung des Gaschromatographen für die Messung des Methangehalts
- Umweltbiotechnologie für die Durchführung der Bestimmung des Fettsäuremusters.

Das Projekt wurde finanziert vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit im Rahmen des Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ (Förderkennzeichen 03KB018C).