
BACHELORARBEIT

Frau
Melanie Fritsche

**Vergärung stickstoffreicher
Biogassubstrate in Kombination
mit aerober Gärrestaufbereitung
im Labormaßstab**

Mittweida, 2022

Fakultät für Angewandte Computer- und
Biowissenschaften

BACHLORARBEIT

Vergärung stickstoffreicher Biogassubstrate in Kombination mit aerober Gärrestaufbereitung im Labormaßstab

Autor:
Frau

Melanie Fritsche

Studiengang:
Biotechnologie

Seminargruppe:
BT18wU-B

Erstprüfer:
Herr M.Sc. René Kretschmer

Zweitprüfer:
Frau Dr. Franziska Schäfer

Einreichung:
Leipzig, 16.08.2022

Verteidigung/Bewertung:
Mittweida, 2022

Bibliographische Beschreibung:

Fritsche, Melanie: Vergärung stickstoffreicher Biogassubstrate in Kombination mit aerober Gärrestbehandlung im Labormaßstab. - 2022. – 1-5, 6-58, 59-61 S. Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät für Computer- und Biowissenschaften, Bachelorarbeit, 2022

Englischer Titel

Fermentation of nitrogen-rich biogas substrates in combination with aerobic digestate treatment on a laboratory scale

Kurzbeschreibung:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Rührkesselreaktoren betrieben. Der Erste diente dazu, den Biogasbildungsprozess aus stickstoffreichen Substraten abzubilden. Im Laufe des Versuches wurde dem Reaktor durch die Nitrifikation/Denitrifikation-Verfahren stickstoffreduzierter Klarlauf hinzugefügt. Dabei wurde ein Anstieg der Methanausbeute und der Biogasbildung beobachtet. Der zweite Reaktor wurde als SBR (Sequencing Batch Reactor) betrieben, um das Anammox-Verfahren als alternative stickstoffreduzierende Methode bei Gärresten zu untersuchen. Dabei wurde am Ende des Versuchs ein Abbau des Ammoniumstickstoffes von ca. 20 % erreicht.

Danksagung

Ich danke hier mit allen, die mich bei dieser Arbeit und mein gesamtes Studium begleitet und unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt folgenden Personen:

Meine Eltern, die mir immer zur Seite standen und mich auf meinen Weg finanziell und emotional unterstützt haben. René Kretschmer, der sich als Betreuer für meine Abschlussarbeit zur Verfügung gestellt hat und in mir das Interesse für die Umweltbiotechnologie geweckt hat. Franziska Schäfer, die mich als Betreuerin am DBFZ (Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützig GmbH) mit offenen Armen empfangen hat und mir mit ihrer freundlichen und verständnisvollen Art immer eine gute Ratgeberin war. Den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des DBFZ, vor allem André Benndorf, Phillip Göbel und Shari Thiele, die mir bei Problemen und Fragen im Labor stets geholfen haben. Zum Schluss möchte ich allen Studenten und HiWis danken, die ich in meiner Zeit am DBFZ kennenlernen durfte. Vorrangig Eric Ehrlich, der immer mit einer Selbstverständlichkeit ausgeholfen hat, wenn es nötig wurde.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Abbildungsverzeichnis.....	3
Tabellenverzeichnis	4
Abkürzungsverzeichnis	5
1 Einleitung.....	1
1.1 Prozess der Biogasbildung.....	2
1.2 Nutzung und Bestandteile von Biogas.....	3
1.3 Einflussfaktoren Biogasproduktion	3
1.3.1 Verfahrenstechnische Parameter.....	4
1.3.2 Nährstoffzufuhr.....	5
1.3.3 Puffersysteme und pH-Wert	6
1.3.4 Temperatur	6
1.3.5 Hemmstoffe	7
1.4 Stickstoffhemmung.....	8
1.5 Aerobe Methoden zur Stickstoffreduzierung.....	9
1.5.1 Nitrifikation/Denitrifikation.....	9
1.5.2 Deammonifikation	11
2 Zielstellung	12
3 Material.....	13
3.1 Biogas- und Anammox-Reaktor	13
3.2 Analysemethoden.....	14
4 Methoden	16
4.1 Betrieb Biogasreaktor	16
4.2 Betrieb Anammox-Reaktor	18
4.3 Analyseverfahren	19
4.3.1 pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit	20
4.3.2 Trockensubstanz und organische Trockensubstanz.....	20
4.3.3 Chemischer Sauerstoffbedarf.....	21
4.3.4 Flüchtige organische Säuren	21
4.3.5 Konzentration unterschiedlicher aliphatischer organischer Säuren.....	22
4.3.6 Stickstoffanalysen	23

5 Ergebnisse und Diskussion Biogasreaktor	26
5.1 Ergebnisse Substrat Analysen.....	26
5.2 Ergebnisse Gasanalysen.....	26
5.3 Ergebnisse Ammoniumstickstoffbestimmung	30
5.4 Ergebnisse FOS, FOS/TAC und Säurespektrum	31
6.4 Diskussion Biogasreaktor	33
6 Ergebnisse und Diskussion Anammox-Reaktor.....	35
6.1 Ergebnisse Substratanalysen.....	35
6.2 Ergebnisse pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential.....	35
6.3 Ergebnisse Konzentration der Stickstoffverbindungen	37
6.4 Diskussion Anammox-Reaktor.....	40
6.5 Vergleich Anammox-Reaktor und Laborkläranlage.....	43
7 Ausblick	44
8 Zusammenfassung	45
9 Summary.....	47
Literaturverzeichnis	49
Selbstständigkeitserklärung.....	51

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anzahl der Biogasanlagen in Deutschland [Breitkopf, 2021]	1
Abbildung 2: Aufbau Biogasreaktor [Quelle: Autor]	16
Abbildung 3: Versuchsstand Anammox-Reaktor [Quelle: Autor]	18
Abbildung 4: Spezifische Gas- und Methanproduktion	26
Abbildung 5: Diagramm Biogaszusammensetzung Methan und Kohlenstoffdioxid	28
Abbildung 6: Diagramm Biogaszusammensetzung Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff	28
Abbildung 7: Ammoniumstickstoffkonzentration und Ammoniakkonzentration im Biogasreaktor	30
Abbildung 8: FOS und FOS/TAC	31
Abbildung 9: Gaschromatographie Säurespektrum	32
Abbildung 10: pH-Wert und Leitfähigkeit Anammox-Reaktor	35
Abbildung 11: Diagramm Redoxpotential Anammox-Reaktor	36
Abbildung 12: Ammoniumstickstoffkonzentration im Anammox-Reaktor	37
Abbildung 13: Nitritstickstoff- und Nitratstickstoffkonzentration im Anammox-Reaktor	38
Abbildung 14: Hydrazinkonzentration im Anammox-Reaktor	39
Abbildung 15: Ammoniumstickstoffabbau im Anammox-Reaktor	40
Abbildung 16: Ammoniumstickstoffkonzentration in der Nachklärung der LKA und im Substrat	43

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung Biogas [Kaltschmitt et al, 2016]	3
Tabelle 2: Geräte Biogasreaktor	13
Tabelle 3: Lösungen Biogasreaktor	13
Tabelle 4: Geräte Anammox-Reaktor	13
Tabelle 5: Geräte Analysen.....	14
Tabelle 6: Chemikalien/Reagenzien Analysen	15
Tabelle 7: Substratzusammensetzung Biogasreaktor	17
Tabelle 8: Häufigkeit der Analysemethoden	20
Tabelle 9: Substrat Analysen Biogasreaktor.....	26
Tabelle 10: Substrat Analysen Anammox-Reaktor	35

Abkürzungsverzeichnis

BHKW	Blockheizkraftwerk
B _R	Raumbelastung
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DBFZ	Deutsches Biomasseforschungszentrum
dest. Wasser	destilliertes Wasser
FOS	flüchtige organische Säuren
HRT	hydraulische Verweilzeit
LKA	Laborkläranlage
oTS	organische Trockensubstanz
SBR	Sequencing Batch Reactor
TAC	Totales Anorganisches Carbonat
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen
TS	Trockensubstanz

1 Einleitung

Während des zweiten Weltkrieges wurde in Deutschland zum ersten Mal ein Verfahren zum anaeroben Abbau von Biomasse entwickelt, um diese energetisch nutzbar zu machen. Dies war nur auf den Labormaßstab beschränkt, aber dennoch praktisch nutzbar. Seitdem wurde das Verfahren immer weiterentwickelt und ist ein fester Bestandteil für die Behandlung von organischen Abfällen [Rosenwinkel et al, 2015].

Laut einer statistischen Erhebung des Fachverbandes Biogas (siehe Abbildung 1) gibt es, stand Oktober 2021, ca. 9.690 Biogasanlagen in Deutschland. In den Jahren 2008 bis 2011 stieg die Inbetriebnahme der besagten Anlagen um das Doppelte. Dieser Trend ist in den letzten Jahren deutlich abgeflacht. Dennoch macht die Produktion von Biogas rund 18 % der elektrischen Energie aus, die aus erneuerbaren Energien gewonnen wird [Breitkopf, 2021].

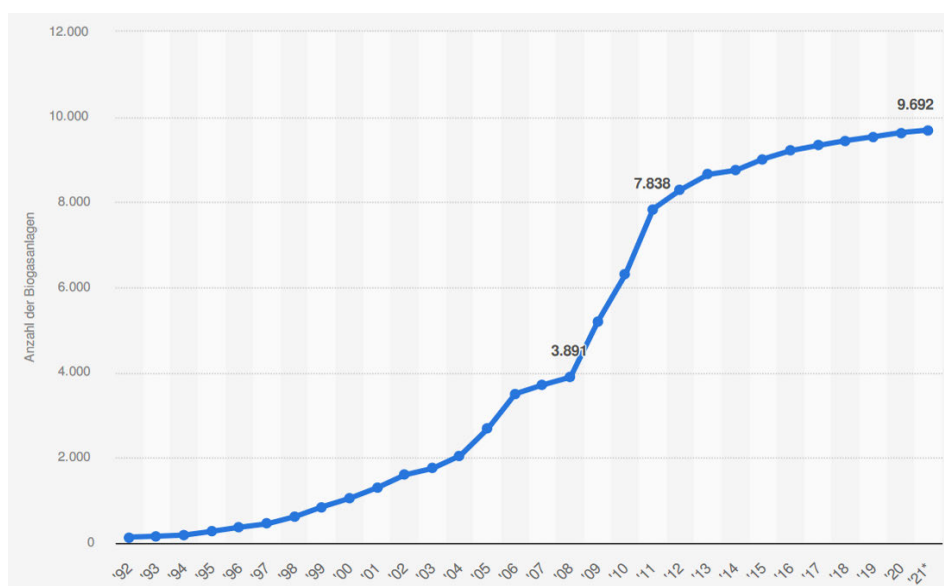


Abbildung 1: Anzahl der Biogasanlagen in Deutschland [Breitkopf, 2021]

Die Entwicklung für die energetische Nutzung von Biomasse ist noch nicht bei ihrem Maximum angelangt. In Deutschland fallen pro Jahr 129 Mio. t Flüssigmist und 28 Mio. t Festmist an. Hiervon werden bislang nur 53 % für die Methangewinnung genutzt [Brosowski et al, 2015]. Das entspricht 52 % des Substrat-Inputs bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Bezogen auf die gesamte Energiegewinnung sind das nur 19 %. Dies spricht für eine geringe Biogasausbeute im Gegensatz zu

nachwachsenden Rohstoffen. Dennoch ist es empfehlenswert die Nutzung tierischer Exkrememente in der Biogasproduktion weiter auszubauen, weil es hier in Gegensatz zur üblichen Lagerung zur Reduzierung von Treibhausgasemission kommt [Majer et al, 2019].

1.1 Prozess der Biogasbildung

Die Grundlage der Biogasproduktion ist der anaerobe Abbau von komplexen Kohlenstoffmolekülen in ein Methan- und Kohlenstoffdioxid-Gemisch durch Mikroorganismen. Dabei werden vier charakteristische Phasen durchlaufen, angefangen mit der Hydrolyse. Hier werden enzymatisch die in der Biomasse enthaltenen Makromoleküle wie langkettige Kohlenhydrate, Proteine und Fette in ihre Monomere gespalten. In der nächsten Phase, der Acidogenese oder auch „Versäuerungsphase“ genannt, werden die Zwischenprodukte aus der Hydrolyse zu niederen Fettsäuren, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff abgebaut. Als Nebenprodukt entstehen hier geringere Mengen Milchsäure und Alkohole. Bei der Acetogenese werden die niederen Fettsäuren zu Essigsäure, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff abgebaut. Dabei spielt der Wasserstoffpartialdruck eine entscheidende Rolle. Ist dieser zu hoch, hemmt er die Acetogenese und es reichern sich organische Säuren an, welche die Methanbildung unterbinden. Die Methanogenese ist die letzte Phase und hier werden strikt anaerob die Produkte zu Methan umgesetzt. Die hydrogenotrophen Archaeen wandeln dabei Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu Methan um. Im Gegensatz dazu spalten die acetotastischen Methanbildner Essigsäure [FNR, 2016].

Bei den in der Landwirtschaft verwendeten Hochlastfermentern, die sich durch eine sehr kurze Verweilzeit auszeichnen, stammt das Methan hauptsächlich aus der Umsetzung durch hydrogenotrophe Archaeen. Bei der Klärschlammvergärung werden im Gegensatz dazu etwa 70 % durch Essigsäurespaltung gebildet [FNR, 2016].

Das Verfahren der anaeroben Gärung beinhaltet ein komplexes Zusammenspiel von unterschiedlichen Mikroorganismen. Somit ist der Prozess von vielen unterschiedlichen Parametern abhängig und durch Hemmstoffe kann es zu einer Prozessinstabilität kommen, was wiederum zu einer verminderten Methanausbeute führt [Chen et al, 2007].

1.2 Nutzung und Bestandteile von Biogas

Biogas ist ein Gemisch, das zu maximal zwei Dritteln aus Methan besteht, der Rest vor allem aus Kohlenstoffdioxid und verschiedenen Spurengasen (siehe Tabelle 1). Darunter sind auch einige Störstoffe (z.B. Wasser, Schwefelwasserstoff oder Ammoniak), die die Verwertung des Gases einschränken. Dem kann mit Hilfe von Aufreinigungsverfahren entgegengewirkt werden. Nach der Aufbereitung des Biogases wird es üblicherweise in das Erdgasnetz eingespeist. Eine weitere Möglichkeit ist die Verbrennung im Blockheizkraftwerk (BHKW) zur Strom- und Wärmeerzeugung oder es dient direkt als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren. In seltenen Fällen kann das Gas auch in ein Biogasnetz eingespeist werden. Diese sind meist nur lokal und müssen auf die Eigenschaften des Produktes angepasst werden. Wird zum Beispiel ein schwefelwasserstoffhaltiges Biogas genutzt, müssen korrosionsstabile Materialien verwendet werden wie zum Beispiel rostfreier Stahl [Kaltschmitt et al, 2016].

Tabelle 1: Zusammensetzung Biogas [Kaltschmitt et al, 2016]

Bestandteile von Rohbiogas	Konzentration
Methan	45 bis 65 Vol.-%
Kohlenstoffdioxid	35 bis 55 Vol.- %
Wasser	2 (20 °C) bis 7 Vol.-% (40 °C)
Schwefelwasserstoff	20 bis 20 000 ppm (2Vol. - %)
Stickstoff	< 5 Vol.- %
Sauerstoff	< 3 Vol.- %
Wasserstoff	< 1 Vol.- %

1.3 Einflussfaktoren Biogasproduktion

Die Effizienz einer Biogasanlage kann durch viele Parameter beeinflusst werden. Beim Einstellen der Milieubedingungen muss besonders auf die Methanbildner geachtet werden. Sie haben durch ihre geringe Wachstumsrate die schwächste Toleranz gegenüber reaktionshemmenden Faktoren. Selbst wenn versucht wird den Prozess mehrstufig ablaufen zu lassen. Indem Bereiche geschaffen werden mit speziell auf die Organismen angepassten Wachstumsbedingungen. Werden in dem Bereich, wo die Hydrolyse stattfindet immer auch geringe Mengen Methan gebildet. Daher muss das

entstehende Gas (Hydrolysegas) entsprechend aufbereitet werden. Wenn das Methan als Treibhausgas in die Umgebung gelangen würde, kann es zu Umweltschäden kommen [FNR, 2016].

1.3.1 Verfahrenstechnische Parameter

Der Betrieb einer Biogasanlage sollte in erster Linie rentabel sein. Weshalb es meistens nicht zum kompletten Abbau der Biomasse kommt. Um dies zu erreichen, müsste das Substrat eine sehr lange Zeit im System verweilen und die Fermenter müssten dementsprechend ein enormes Volumen fassen. Um den teilweisen Abbau in einer bestimmten Zeit zu quantifizieren, gibt es die verfahrenstechnischen Parameter der Raumbelastung und Verweilzeit. Diese helfen auch dabei die Dimensionierung der Behältergrößen anzupassen [FNR, 2016].

Die Raumbelastung (B_R) beschreibt wie viel organische Trockensubstanz dem Fermenter je Arbeitsvolumen pro Zeiteinheit zugeführt wird [FNR, 2016].

$$B_R = \frac{m \cdot c}{V_R \cdot 100} = \left[\frac{kg}{m^3 \cdot d} \right]$$

$$m = \text{zugeführte Substratmenge je Zeiteinheit} \left[\frac{kg}{d} \right]$$

$$c = \text{Konzentration der organischen Substanz} [\% \text{ oTS}]$$

$$V_R = \text{Reaktorvolumen} [m^3]$$

Um die Raumbelastung für das gesamte System zu berechnen, wird das Arbeitsvolumen aller Stufen summiert. Auch die Einbeziehung von Rezirkulat ist möglich, wird aber zum besseren Vergleich mit anderen Anlagen nicht empfohlen [FNR, 2016].

Der zweite wichtige Parameter ist die hydraulische Verweilzeit (HRT). Er gibt den rechnerischen Zeitraum, in dem das Substrat im Reaktor verbleibt, wieder. Die Berechnung erfolgt über das Verhältnis zwischen Reaktorvolumen und täglich eingetragener Substratmenge [FNR, 2016].

$$HRT = \frac{V_R}{\dot{V}} = [d]$$

$$V_R = \text{Reaktorvolumen} [m^3]$$

$$\dot{V} = \text{tägliche Substratmenge} \left[\frac{m^3}{d} \right]$$

Die Verweilzeit und die Raumbelastung beeinflussen sich gegenseitig. Wird von einer gleichbleibenden Substratzugabe ausgegangen, sinkt die Verweilzeit mit steigender Raumbelastung. Deswegen sollten diese zwei Faktoren immer den spezifischen Wachstumsraten der Mikroorganismen angepasst werden, damit nicht mehr Bakterien ausgespült werden als sich neu bilden können [FNR, 2016].

Neben der Menge an Substrat und wie lange dieses im System verweilt ist auch der Faktor der Durchmischung im Reaktor nicht außer Acht zu lassen. Am Beispiel von Sumpfgebieten und Mooren zeigt die Natur, dass es auch bei einer schwachen Umwälzung zu anaeroben Abbauprozessen kommt. Dennoch ist es bei der Biogasbildung wichtig, dass die Organismen immer wieder mit frischem abbaubarem Substrat versorgt werden und das Stoffwechselprodukte ausgetragen werden. Dabei dürfen nicht zu starke Scherkräfte entstehen, die das Zusammenspiel der Biozönose im Reaktor stören. Je nach Anforderungen kann nun ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Mischverfahren eingesetzt werden. Das gewünschte Ergebnis kann maschinell durch Rührwerke, Pumpen, Schraubschaufler usw. herbeigeführt werden oder durch eine Gaseinpressung [Rosenwinkel et al, 2015].

1.3.2 Nährstoffzufuhr

Eines der elementarsten Parameter, durch den es möglich ist den Biogasprozess zu steuern, ist die Nährstoffzufuhr. Die verschiedenen Substrate zeichnen sich zum einen durch ihre unterschiedliche Zusammensetzung, ihre Homogenität oder wie die verschiedenen Verbindungen vorliegen aus. Schlussendlich ist entscheidend was für die aktive Biomasse verfügbar ist, um ein optimales Wachstum voranzutreiben.

Das Verhältnis zwischen Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Phosphor (P) und Schwefel (S) ist ein grundlegender Wert und sollte immer ausgewogen sein. Eine zu hohe Konzentration kann zu einer Hemmung beim Wachstum der Organismen führen. Diese brauchen aber wiederum eine gewisse Menge, um den Nährstoff überhaupt

aufzunehmen. Der Spielraum des C:N:P:S-Verhältnisses liegt zwischen 2000:15:5:3 bis 600:15:5:1. Dabei handelt es sich um die Minimalkonzentrationen im Verhältnis zum Kohlenstoff [Kaltschmitt et al, 2016].

Neben den Hauptnährstoffen brauchen die Mikroorganismen noch bestimmte Spurenelemente (SE) wie zum Beispiel Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Selen, Molybdän, Jod, Nickel und Fluor, um die wichtigsten zu nennen. Viele dieser Stoffe sind schon in geringer Konzentration toxisch, werden dennoch von den Zellen benötigt. Sollten sie fehlen, werden sie zusammen mit dem Substrat über eine spezielle SE-Lösung in den Prozess eingebracht [Rosenwinkel et al, 2015].

1.3.3 Puffersysteme und pH-Wert

Der pH-Wert wird von der Konzentration verschiedener Zwischenprodukte der Biogasbildung beeinflusst sowie von der Zusammensetzung der zugegebenen Substrate. Findet der gesamte Prozess in einen Fermenter statt, stellt sich durch die verschiedenen Puffersysteme ein neutrales Milieu ($\text{pH} = 7,0-7,5$) ein, das sich selbst stabilisiert. Dieser pH-Bereich entspricht dem Optimum für die Methanbildung. Verantwortlich für die Pufferkapazität sind die Stoffwechselprodukte Ammoniak und Kohlenstoffdioxid, die in einer Lösung vorliegen. Sollte das System gestört werden, kann es zu einer Aufkonzentrierung von einfachen Fettsäuren kommen, weil im Gegensatz zu den Methanbildnern die säurebildenden Organismen eine hohe Toleranz gegenüber einem niedrigen pH-Wert besitzen. Das Optimum für diesen liegt im sauren Bereich zwischen $\text{pH} = 5,0-6,5$ und eine Hemmung der Wachstumsrate beginnt bei $\text{pH} = 4,5$ [Kaltschmitt et al, 2016].

1.3.4 Temperatur

Die Temperatur ist einer der wichtigsten Parameter. Je höher sie angelegt wird, desto schneller laufen die verschiedenen chemischen Reaktionen im Stoffwechsel der Mikroorganismen. Somit steigt auch die Wachstumsrate und parallel die Methanbildung. Dies funktioniert nur bis zu einem gewissen Grad. Wenn das Optimum für die jeweiligen Organismen überschritten wird, kann dies zur Denaturierung von Proteinen führen. Diese irreversible Hemmung führt zum thermischen Zerfall der Zellen und damit auch zur Verminderung der Gasproduktion. Biogasanlagen lassen sich

aufgrund ihrer Prozesstemperatur in drei verschiedenen Stufen einteilen [Weinrich & Nelles, 2021].

Die psychrophile Fermentation läuft zwischen 10-20 °C ab und zeichnet sich durch eine geringe Wachstumsrate der Mikroorganismen aus. Daraus folgen eine niedrige Biogasausbeute und Prozessinstabilität [Weinrich & Nelles, 2021].

Der Standard für Biogasanlagen ist die mesophile Fermentationen bei 30-40 °C. Die Erhöhung der Prozesstemperatur sorgt für eine bessere Biogasausbeute und Prozessstabilität. Bei entsprechenden längeren Verweilzeiten gibt es keinen nennenswerten Unterschied zur thermophilen Fermentation, außer dass der Energieverbrauch vergleichsweise moderat ist [Weinrich & Nelles, 2021].

Die thermophile Fermentation, welche bei 50-60 °C angesiedelt wird, bietet einige Vorteile gegenüber den niedrig temperierten Fermentationen. Es findet die Abtötung von pathogenen Keimen statt, die sogenannte Hygienisierung. Eine geringere Homogenisierungszeit sorgt generell für einen schnelleren Abbau bei geringeren Verweilzeiten. Bei Temperaturen über 60 °C kann es zu einer gesteigerten Hydrolyse-Rate kommen und damit konzentrieren sich Zwischenprodukte, die das Prozessgleichgewicht stören und zu einer Instabilität führen [Weinrich & Nelles, 2021].

1.3.5 Hemmstoffe

Je nach Konzentration können verschiedene Stoffe unterschiedlich stark hemmend auf den Prozess der anaeroben Fermentation wirken. Dabei wird zwischen Stoffen unterschieden, die durch die Substratzugabe in den Prozess gelangen und Stoffe die als Zwischenprodukt entstehen. Im Prinzip kann jeder Stoff eine hemmende Wirkung haben, indem er in seiner Konzentration einen Grenzwert überschreitet. Es gibt Verbindungen und Materialien wie z.B. Antibiotika, Desinfektionsmittel, Herbizide, Lösungsmittel, Salze oder Schwermetalle, die schon in geringen Mengen stark hemmende Eigenschaften besitzen. Bestimmte Spurenelemente, die die Organismen zum Wachstum benötigen, können in hohen Konzentrationen toxisch wirken [FNR, 2016].

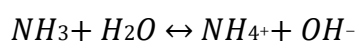
Ein typisches Produkt, das beim Fermentationsprozess entsteht, ist Schwefelwasserstoff (H₂S). In seiner gelösten dissoziierten Form ist er schon in geringen Dosen giftig. Die Konzentration an gelöstem H₂S nimmt mit sinkendem pH-Wert zu. Ähnlich verhält es sich mit dem freien Ammoniak, allerdings erhöht sich in diesem Fall die Konzentration mit steigendem pH-Wert [FNR, 2016].

1.4 Stickstoffhemmung

Ein typisches Problem, das bei der Produktion von Biogas auftritt, ist die Stickstoffhemmung. Dabei geht es nicht um den elementaren Stickstoff, sondern um das im Fermentationsprozess entstehende freie Ammoniak (NH₃). In wässriger Lösung liegt dies im Gleichgewicht mit Ammoniumionen (NH₄⁺) vor. Freies Ammoniak hat die Möglichkeit passiv durch Zellmembranen zu diffundieren und dort ein Protonenungleichgewicht und/oder einen Kaliummangel zu verursachen. Dies führt zu einer Veränderung des intrazellulären pH-Werts, der Erhaltungsenergiebedarf der Zelle steigt und es kann zu spezifischen Hemmungen von enzymatischen Stoffwechselprozessen kommen. Vorrangig die methanbildenden Organismen haben hier eine geringe Toleranz [Chen et al,2007].

Der Stickstoff zur Ammoniakbildung stammt meist aus den proteinogenen Bestandteilen im Substrat, die durch den Prozess selbst verfügbar werden. Besonders proteinreiche Substrate wären beispielsweise Biomüll, Abfälle aus der Lebensmittelindustrie und tierische Exkremente wie Hühnertrockenkot oder Rindergülle. Letztere werden unter anderem aufgrund dieser Eigenschaft als Dünger in der Landwirtschaft verwendet [Weinrich & Nelles, 2021].

Die Ammoniakkonzentration ist neben der Zusammensetzung des Substrats durch zwei weitere Faktoren beeinflussbar, pH-Wert und Prozesstemperatur. Das Ammoniumion reagiert mit Hydroxidionen (OH⁻) zu Ammoniak und Wasser. Diese Reaktion und Gegenreaktion befinden sich in einem chemischen Gleichgewicht. Wenn nun der pH-Wert steigt, erhöht sich auch die Konzentration an Hydroxidionen und damit verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Ammoniaks [FNR, 2016].



Oft kommt es dabei zu einem Fließgleichgewicht. Der erhöhte pH-Wert und die Ammoniak-Konzentration bewirken eine Anreicherung an leichtflüchtigen Fettsäuren. Diese wiederum senken den pH-Wert und damit die Ammoniak-Konzentration. Damit gibt es zwar eine Prozessstabilität, die Methanbildung wird dennoch gehemmt [Chen et al, 2007].

Die Temperatur scheint einen ähnlichen Effekt auf die Ammoniakbildung zu haben wie der pH-Wert. Dennoch haben thermophile Organismen mit Grenzwerten von 200-800 mg/l Ammoniak eine höhere Toleranz gegenüber dem Toxin als die in niedrigeren Temperaturen lebenden mesophilen Organismen mit einem Grenzwert von 20-150 mg/l [Weinrich & Nelles, 2021].

1.5 Aerobe Methoden zur Stickstoffreduzierung

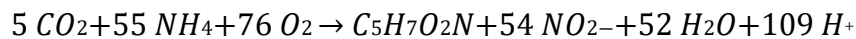
Die meisten Verfahren zur aeroben Stickstoffreduzierung basieren auf dem natürlichen Stickstoffkreislauf, indem das Ammonium durch heterotrophe Organismen zu elementarem Stickstoff umgesetzt oder organisch gebunden wird. Das Ammonium dient den Organismen als Nährstoff zum Aufbau von Proteinen. Durch Desaminieren kann das Ammonium wieder freigegeben werden.

Sollte das in einem Milieu mit hohem pH-Wert passieren, kommt es zu einer erhöhten Konzentration von Ammoniak. Die Oxidation von Ammonium zu Nitrit und anschließend zu Nitrat verhindert diesen Vorgang. Die mögliche anschließende Reduktion von Nitrat zu flüchtigem elementarem Stickstoff kann nur strikt anaerob durchgeführt werden [Gujer, 1993].

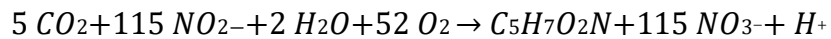
1.5.1 Nitrifikation/Denitrifikation

Der Prozess der Nitrifikation wird von obligat aeroben autotrophen Bakterien durchgeführt wie zum Beispiel *Nitrobacter* (Nitritation) und *Nitrosomonas* (Nitratation). Diese Organismen oxidieren durch die Reduktion von Kohlenstoffdioxid das Ammonium über zwei Teilreaktionen erst zu Nitrit und dann zu Nitrat [Gujer, 1993].

Nitritation:



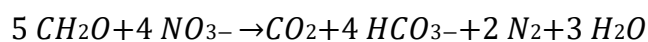
Nitratation:



Dieser Prozess erzielt einen sehr geringen Energiegewinn für die Nitrifikanten, wodurch sie sich relativ langsam vermehren. Um beispielsweise 1 g *Nitrosomonas*-Biomasse zu erzeugen, werden 13 g Ammoniak benötigt. Sind sie einmal etabliert, dann haben sie ein recht hohen Stoffumsatz [Raphael, 1996]. Das pH-Optimum der Nitrifikanten liegt im neutralen Bereich zwischen pH 7-8 [Röske & Uhlmann, 2005]. Die Umsatzrate der Nitrifikation ist zudem stark temperaturabhängig. Das Optimum liegt hier für die Nitritation bei 35-40 °C und für die Nitratation bei 25-30 °C [Rosenwinkel et al, 2015].

Die Denitrifikation ist der zweite Schritt, um Stickstoff aus einem System zu entfernen. Hier wird das Nitrat unter strikt anaeroben Bedingungen zu elementarem Stickstoff reduziert. Dabei werden organische Kohlenstoffbindungen als Elektronendonator genutzt. Der elementare Stickstoff ist leicht flüchtig und verlässt damit das flüssige Medium, in dem er zuvor als Nitrat gelöst war [Rosenwinkel et al, 2015].

Die folgende Reaktionsgleichung zeigt die anoxische Nitratatmung mit Formaldehyd als beispielhafter Kohlenstoffquelle [Gujer, 1993].



Die Gruppe an Mikroorganismen, die diesen Weg der Atmung nutzt, sind Denitrifikanten. Im Gegensatz zu den Nitrifikanten sind sie weniger anspruchsvoll. Sollte aber Luftsauerstoff für sie zur Verfügung stehen, wird dieser bevorzugt und es findet keine Denitrifikation statt [Raphael, 1996]. Neben einer anaeroben Umgebung ist ein pH-Wert zwischen 7 und 8 optimal [Röske & Uhlmann, 2005]. Im Gegensatz zur Nitrifikation spielt die Prozesstemperatur hier keine besondere Rolle [Bracklow, 2012].

1.5.2 Deammonifikation

Die Deammonifikation ist der Nitrifikation/Denitrifikation sehr ähnlich. Ein Unterschied wäre, dass nur 50-60 % des Ammoniums in Nitrit umgesetzt wird und die Nitrifikation fast vollständig wegfällt. Die Denitrifikation wird durch Belüftung unterdrückt und die sogenannte anaerobe Ammoniumoxidation, als „Anammox“ abgekürzt durchgeführt. Dieses Verfahren setzt sowohl das Nitrit als auch das Ammonium in elementarem Stickstoff um. Als Nebenprodukt entsteht dabei Nitrat und Wasser [Rosenwinkel et al, 2015].



Ein eher untypisches Zwischenprodukt, das bei dieser Reaktion kurzzeitig entsteht, ist Hydrazin. Es wirkt als Zellgift und die Anammox-Organismen haben ein spezialisiertes Protein, um mit der hochenergetischen Verbindung umzugehen. [Dietl & Barends, 2016].

Diese Reaktion wird von verschiedenen Bakterienspezies der Ordnung *Planctomycetales* durchgeführt. Bisher sind neun verschiedene Gattungen, die zur anaeroben Ammoniumoxidation fähig sind, isoliert worden. Die Hauptvertreter sind „*Candidatus Kuenenia stuttgartiensis*“ und „*Candidatus Brocardia anammoxidans*“. Durch eisenhaltige Enzyme erscheinen die Bakterien in einer roten Färbung und sind sehr temperaturempfindlich. Ihr Optimum liegt zwischen 30 und 37 °C. Einen hemmenden Effekt haben auch verschiedene organische Verbindungen wie beispielsweise Methanol, was beim Einsatz in Biogasanlagen berücksichtigt werden sollte [Rosenwinkel et al, 2015]. Zudem besitzen sie eine langsame Wachstumsrate. Es wird hier von elf Tagen für eine Verdopplung gesprochen [Wett & Hell, 2008].

Die Deammonifikation hat einige Vorteile gegenüber dem üblichen Nitrifikations-/Denitrifikationsverfahren. Da nicht das komplette Ammonium zu Nitrat umgesetzt wird, kommt es hier zu Einsparungen bei der Belüftungsenergie, da nicht so viel Sauerstoff benötigt wird. Die Einsparungen könnten sich auf bis zu 25 % belaufen. Auch wird keine Kohlenstoffverbindung als Elektronendonator benötigt, wie es bei der Denitrifikation der Fall ist. Das kann zu Einsparungen beim Einsatz von externen Kohlenstoffen führen [Wett & Hell, 2008].

2 Zielstellung

Das Ziel dieser Bachelorarbeit ist die Untersuchung der Biogasproduktion mit stickstoffreichen landwirtschaftlichen Abfallprodukten im Labormaßstab. Ob sich die Methanausbeute und die Prozessstabilität durch den Einsatz von stickstoffreduzierten Gärrest als Substratzugabe verbessern lässt bzw. dadurch der Anteil der stickstoffreichen Substrate erhöht werden kann. Dafür wurden zwei unterschiedliche Rührkesselreaktoren betrieben.

Der erste Reaktor lief unter anaeroben Bedingungen und diente dazu, den Biogasprozess abzubilden. Er wurde mit einem Substratgemisch aus Hühnertrockenkot, Rindermist, Maissilage und Getreideschrot betrieben. Zusätzlich wurde noch das Rezirkulat aus dem Nachgärer der als Vorlage dienenden Biogasanlage gegeben. Im weiteren Versuchsverlauf wurde dieses Rezirkulat vor der Zugabe in den Biogasreaktor einer aeroben Behandlung an der am DBFZ betriebenen Laborkläranlage (LKA, Nitrifikation/Denitrifikations-Verfahren) unterzogen.

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurde die aerobe Behandlung von Gärresten mittels Anammox-Verfahren untersucht. Dazu wurde der zweite Rührkesselreaktor als SBR (Sequencing Batch Reaktor) betrieben. Durch das Analysieren der Konzentration verschiedener Stickstoffverbindungen soll der stickstoffreduzierende Prozess beobachtet und generell etabliert werden. Zusätzlich sollte ein Vergleich mit der LKA (Nitrifikation/Denitrifikations-Verfahren) vorgenommen werden.

3 Material

In diesem Kapitel werden alle Chemikalien und Geräte, die für die Durchführung des Versuchsaufbaus und der Analysemethoden notwendig sind, aufgelistet.

3.1 Biogas- und Anammox-Reaktor

Tabelle 2: Geräte Biogasreaktor

Geräte	Hersteller	Typbezeichnung
Rührwerk	Heidolph	RZR 2102 control
Wasserbad	Lauda	ECO GOLD

Tabelle 3: Lösungen Biogasreaktor

Lösungen	Bemerkungen
Spurenelementlösung	0,0754 g/l Calciumselenid (CaSe) 0,7267 g/l Kobald(II)chlorid-Hexahydrat (Co(II)Cl ₂ ·6H ₂ O) 0,0804 g/l Ammonium(meta)wolframat-Hydrat ((NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ ·xH ₂ O) 0,9674 g/l Ammoniummolybdat ((NH ₄) ₂ MoO ₄) 6,4795 g/l Nickel(II)chlorid-Hexahydrat (Ni(II)Cl ₂ ·6H ₂ O) 42,3695 g/l Zinkchlorid (ZnCl ₂) 108,0681 g/l Mangan(II)chlorid-Tetrahydrat (Mn(II)Cl ₂ ·4H ₂ O) 484,0011 g/l Eisen(III)chlorid-Hexahydrat (Fe(III)Cl ₃ ·6H ₂ O)
Antischaumemulsion	Hersteller: Van Meeuwen Bezeichnung: Foodcare Antifoam BTX 2

Tabelle 4: Geräte Anammox-Reaktor

Geräte	Hersteller	Typbezeichnung
Rührwerk	Heidolph	RZR 2102 control
Belüftung	Eheim	air100
Durchflussmesser	Aalborg	-
Wasserbad	Lauda master	Proline P8
Schlauchquetschpumpe	UIT (Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden)	-

3.2 Analysemethoden

Tabelle 5: Geräte Analysen

Geräte	Hersteller	Typbezeichnung
Photometer	HACH LANGE	DR 3900
Zentrifuge (100-150 g)	Thermo Scientific	Sorvall RC6 Plus
Zentrifuge (< 100 g)	Thermo Scientific	Heraeus Multifuge X1R
Tischzentrifuge	Eppendorf	Centrifuge 5430 R
Trockenschrank	Binder GmbH	-
Muffelofen	Carbolite Gero GmbH & Co KG	-
Titration	METTLER TOLEDO	T90
pH-Elektrode	WTW	SenTix®41
Leitfähigkeitsmesser	AHLBORN	ALMEMO® 2390-1
Prozessanalyzesystem	Awite	AwifLEX AwiaCO Serie 07
Gasuhr	Ritter	TG05/5
Inkubationsschüttler	Eppendorf	New Brunswick™ Innova® 44
Gaschromatograph	Agilent Technologies	7890 A
Gaschromatographie- Säule	Phenomenex	ZB-FFAP-Säule (Länge 60 m, Durchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,5 µm)
Schneidemühle	Retsch	SM 300
Datenlogger	AMR	Almemd 3290
Redoxpotential- Elektrode	ProMinent	-

Tabelle 6: Chemikalien/Reagenzien Analysen

Chemikalien/Reagenzien	Hersteller	Bemerkungen
Elektrolytlösung	WTW	3 mol/l KCl
Redox-Pufferlösung	LiBuTec	-
CSB Testküvetten	Hach Lange	LCK 014
NO₂ Testküvetten	Hach Lange	LCK 342
NO₃ Testküvetten	Hach Lange	LCK 339
N₂H₄ Analyselösung	Hach Lange	LCW 025
Neßler-Reagenz	Merck	LOT HC00912128 1,16 kg/l
Mineralstabilisierer	Hach Lange	LOT A6302
Polyvenylalkohol	Hach Lange	LOT A6306
Methylbuttersäure	Sigma Aldrich	LOT STBH8639 0,994 g/cm ³
Methanol	Merck	-
Schwefelsäure	Merck	LOT K54211848211 98%
Natronlauge	Rothe	reinst.
Borsäure	Merk	98%

4 Methoden

Dem folgenden Kapitel sind der Betrieb und der Aufbau der zwei Reaktoren sowie die verschiedenen Analysemethoden zu entnehmen.

4.1 Betrieb Biogasreaktor

Der Reaktor zur Biogasproduktion wurde kontinuierlich als Rührkesselreaktor unter aeroben Bedingungen betrieben.



Abbildung 2: Aufbau Biogasreaktor [Quelle: Autor]

Er umfasste ein Gesamtvolumen von 12 l und ein Arbeitsvolumen von 10 l. Die Prozesstemperatur wurde durch ein Wasserbad stabil im mesophilen Bereich bei 39 °C gehalten. Das Rührwerk lief durchweg mit 20 rpm und wurde nur bei Substratzugabe abgeschaltet. Diese erfolgte täglich und wurde durch einen Fütterungsschacht im

Reaktordeckel ermöglicht. Dieser wurde mit einem Stopfen verschlossen. Der Ablauf wurde über einen Kugelhahn an der Unterseite des Reaktors entnommen. Das entstehende Biogas wurde mit Hilfe von Gummischläuchen zu einem Trommelgaszähler und zu einem mit Stickstoff gefülltem Gassack geleitet. Der Gassack wurde zum Druckausgleich bei der Substratzugabe und Ablaufentnahme genutzt, damit kein Luftsauerstoff in den Reaktor gelangt. Wenn das Biogas die Uhr durchlaufen hat, wurde es zu einem Analysesystem (AwiFLEX und AwiACO Serie 07, Awite) geleitet, das die Zusammensetzung untersuchte.

Der Reaktor wurde 566 Tage betrieben und wurde im Versuchszeitraum von Tag 365 bis 566 im Rahmen dieser Bachelorarbeit betreut. Der betrachtete Versuchszeitraum kann in drei Phasen untergliedert werden, in denen die Substratzusammensetzung immer wieder verändert wurde. Grundlegend wurde ein Gemisch aus Hühnertrockenkot (HTK), Rindermist, Maissilage, Getreideschrot zugeführt und zusätzlich Rezirkulat aus dem Nachgärer der als Vorlage dienenden Biogasanlage. In Phase 1 (Tag 23-174) wurde der Reaktor analog zu der vorliegenden Biogasanlage betrieben. Als nächstes wurde in Phase 2 (Tag 175-364) die Maissilage reduziert und mit HTK ersetzt. Die Phase 3 (365-566) wurde durch das Verringern der Rezirkulatzugabe und ein erhöhtes zugeben von Klarlauf ausgezeichnet. Der Klarlauf wurde aus der am DBFZ betriebenen Laborkläranlage entnommen. Die genaue Aufschlüsselung der Substratzusammensetzung über den gesamten Versuchszeitraum ist Tabelle 7 zu entnehmen. Zu den üblichen Substraten wurde bei jeder Fütterung eine 1 ml Spurenelementlösung und 5 ml Antischaumlösung zugegeben.

Tabelle 7: Substratzusammensetzung Biogasreaktor

Zeitraum in [d]	Substratmenge in [g]					
	HTK	Rindermist	Maissilage	Getreideschrot	Rezirkulat	Klarlauf
3-14	8,33	8,3	13,33	3,33	27,77	0
15-22	16,67	17	26,65	6,67	55,53	0
23-94	25	25	40	10	83,3	0
95-174	15	25	40	10	83,3	9,98
175-202	25	25	32	10	71,28	20
203-365	25	25	28,5	10	35	23,5
366-566	25	25	28,5	10	35	59,78

4.2 Betrieb Anammox-Reaktor

Um das Anammox-Verfahren zu untersuchen, wurde wie bei der Biogasproduktion ein Rührkesselreaktor im Labormaßstab kontinuierlich betrieben.



Abbildung 3: Versuchsstand Anammox-Reaktor [Quelle: Autor]

Das Arbeitsvolumen betrug 5 l und wurde in Intervallen (aller 30 min für 5 min) mit Hilfe eines Rührwerks bei 60 rpm gemischt. Während des Rührens wurde der Reaktor gleichzeitig belüftet (Durchfluss von 31 ml/min), um nötigen Sauerstoff in das System zu bringen. Der Reaktor wurde in einem mesophilen Temperaturbereich betrieben. Um eine Temperaturstabilität zu schaffen, wurde ein Wasserbad, das konstant auf 40 °C eingestellt war, genutzt.

Um den Prozess im Reaktor zu untersuchen, wurden regelmäßig kleinere Volumina (40 - 100 ml) an Proben entnommen. Dafür wurde eine Schlauchpumpe genutzt, die durch einen Schacht im Reaktordeckel den flüssigen Gärrest abpumpte. Auch der Substratwechsel

einmal in der Woche wurde so bewerkstelligt. Hier wurden 1/3 des Füllvolumens, das entspricht 1,67 l, erst abgepumpt und dann mit frischem Substrat aufgefüllt. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Volumen für die Probennahme ausgeglichen wurde und der Füllstand konstant bei 5 l lag. Dies wurde durch ein Sichtfenster an der Vorderseite des Reaktors kontrolliert.

Um einen Austrag größerer Mengen an Mikroorganismen (vor allem der langsam wachsenden Anammox-Bakterien) zu verhindern, wurde vor der Entnahme eine Stunde die Belüftung und das Rührwerk ausgeschaltet. Vor einem Substratwechsel waren es 4 Stunden. Dies ermöglicht die nötige Sedimentation der Organismen.

Das Inokulum mit dem der Reaktor angesetzt wurde, stammte aus einem bereits vorhandenen Anammox-System einer kommunalen Kläranlage. Das Substrat wurde aus dem Nachgärer (Flüssigphase von separiertem Gärrest) verschiedener landwirtschaftlich betriebener Biogasanlagen entnommen und gekühlt in Fässern gelagert, um eine konstante Zusammensetzung zu erreichen.

Insgesamt wurde der Reaktor 324 Tage betrieben und ab Versuchstag 198 im Rahmen dieser Arbeit betreut.

Über den gesamten Versuchszeitraum wurde durch Zugabe verschiedener Zusatzstoffe versucht die Abbaurate des Ammoniumstickstoffes zu erhöhen. Von Tag 37 bis Tag 43 wurde erstmals 1 ml Essigsäure hinzu pipettiert und an den restlichen Tagen 0,65 ml. An Tag 240 erfolgte statt der üblichen Substratzugabe die Zuführung von Hochleistungs-Nitrifikanten (Firma Nova Q Ltd., Irland) zusammen mit 1670 ml Wasser. Ab Tag 275 wurde bei jedem Substratwechsel 1,5 g Natriumhydrogencarbonat zugegeben, um ein Kohlestoffdioxiddefizit auszuschließen.

4.3 Analyseverfahren

Zur Prozessüberwachung wurden beiden Reaktoren in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und verschiedene Parameter untersucht. Auch das zugeführte Substrat und das entstehende Gas wurde verschiedenen Analyseverfahren unterzogen. Es wurden verschiedene Messungen direkt am Reaktor durchgeführt. In der folgenden Tabelle 8 sind die verschiedenen Methoden und ihre Anwendungshäufigkeit dargestellt.

Tabelle 8: Häufigkeit der Analysemethoden

Analyse	Biogasreaktor	Anammox-Reaktor
pH-Wert	2 x pro Woche	3 x pro Woche
Leitfähigkeit	-	3 x pro Woche
Redoxpotential	-	Kontinuierlich 1x pro Minute
TS/oTS	1 x pro Monat	1x pro Woche
CSB	-	1x pro Woche
FOS	2 x pro Woche	-
Ester-GC	1 x pro Woche	-
Ammoniumstickstoff	2 x pro Woche	3 x pro Woche
TKN	1x pro Monat	Aller 2 Wochen
Nitrit	-	1x pro Woche
Nitrat	-	1x pro Woche
Hydrazin	-	1x pro Woche

4.3.1 pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit

Der pH-Wert und die Leitfähigkeit wurden bei jeder Probennahme mit Hilfe verschiedener Elektroden bestimmt. Die pH-Elektrode wurde in 3 M KCl-Lösung und die Leitfähigkeitssonde trocken gelagert. Das Redoxpotential wurde nur beim Anammox-Reaktor direkt im Behälter gemessen. Jede Minute wurde der Messwert auf einen Datenlogger gespeichert, der alle 2 Wochen ausgelesen wurde.

4.3.2 Trockensubstanz und organische Trockensubstanz

Zur Bestimmung der Trockensubstanz (TS) und der organischen Trockensubstanz (oTS) wurde ca. 5 g der Probe in einen Keramiktiegel gegeben, dessen Leergewicht (m_1) vorher bestimmt wurde. Nach dem Befüllen wurde der Tiegel erneut gewogen (m_2) und in einen Trockenschrank bei 105 °C getrocknet, bis sich ein konstantes Gewicht eingestellt hatte. Je nach Probe kann dies 2-3 Tage dauern. Nachdem das Trockengewicht (m_3) bestimmt wurde, kamen die Tiegel in einen Muffelofen, wo sie erst 30 min bei 220 °C und im Anschluss für 2 h bei 550 °C geblüht wurden. Die Tiegel mit der verbliebenen Asche wurden in einem Exsikkator abgekühlt und ein letztes Mal gewogen (m_4).

Der TS-Wert und oTS-Wert wurden nach den folgenden Formeln berechnet und anteilig in Prozent angegeben.

$$TS = 100 \cdot \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} = [\%] \quad oTS = 100 \cdot \frac{m_3 - m_4}{m_2 - m_1} = [\%]$$

m_1 = Masse des leeren Tiegels [g]

m_2 = Masse des Tiegels nach Probenzugabe [g]

m_3 = Masse des Tiegels nach Trocknung [g]

m_4 = Masse des Tiegels nach Glühen [g]

Bei inhomogenen Substanzen wie HTK oder Maissilage wurden 200-250 g in eine größere Keramikschale eingewogen und der TS-Wert analog zu flüssigen Proben bestimmt. Um den oTS-Wert zu messen, wurde die getrocknete Substanz auf unter 1 mm gemahlen und im Anschluss eine repräsentative Probe entnommen und wie bereits beschrieben gegläht.

Es wurde immer eine Doppelbestimmung durchgeführt und der Mittelwert errechnet.

4.3.3 Chemischer Sauerstoffbedarf

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) wurde mittels Dichromat bestimmt, hierfür wurden fertige Testküvetten (LCK014, Hach Lange) genutzt. Handelte es sich um eine flüssige Probe wurde zur Vorbereitung die Probe für 10 min bei 10 °C und 10.000 x g zentrifugiert. Bei festen Proben wurde ein Eluat angesetzt. Hierfür wurden 25 g der Probe mit 250 ml dest. Wasser für 24 h bei 20 °C und 150 rpm inkubiert. Das Fugat oder Eluat wurde auf den entsprechenden Messbereich (1000 – 10.000 mg/l) verdünnt. Nach Zugabe der Probe in die Küvette wurde diese für 2 h bei 148 °C in einen Heizblock gestellt. Nach einer 15-minütigen Abkühlzeit wurde die Messung mit dem Photometer vorgenommen. Die Wellenlängen wurden je nach Messung automatisch vom Gerät angepasst.

4.3.4 Flüchtige organische Säuren

Um den FOS-Wert (flüchtige organische Säuren) zu ermitteln wurde nach den Verfahren von Kapp vorgegangen. Hierfür wurde die Probe erst zentrifugiert oder eluiert (Siehe CSB). Die Klarphase wurde danach durch einen Titrationsautomaten mit 0,2 N Schwefelsäure stufenweise auf pH 5; 4,3 und 4 titriert. Durch den resultierenden Säureverbrauch wurde mit folgender Formel der FOS-Wert errechnet.

$$FOS = 131340 \cdot (V_{pH4} - V_{pH5}) \cdot \frac{N_{H_2SO_4}}{V_{Probe}} - 3,08 \cdot V_{pH4,3} \cdot \frac{N_{H_2SO_4}}{V_{Probe}} \cdot 1000 - 10,9 = \left[\frac{mg}{l} \right]$$

V_{pH4} = Volumen zutritrierter Säure bis pH = 4 [ml]

$V_{pH4,3}$ = Volumen zutritrierter Säure bis pH = 4,3 [ml]

V_{pH5} = Volumen zutritrierter Säure bis pH = 5 [ml]

V_{Probe} = Volumen der vorgelegten Probe [ml]

$N_{H_2SO_4}$ = Normalität der Säure $\left[\frac{mol}{l} \right]$

Der FOS/TAC-Wert wurde analog zum FOS-Wert bestimmt. Hier wurde die Probe auf pH 5 und 4,4 titriert und mit folgender Formel berechnet.

$$\frac{FOS}{TAC} = \frac{\left((V_{pH4,4} - V_{pH5}) \cdot \frac{20}{V_{Probe}} \cdot \frac{N_{Säure}}{0,1} \cdot 1,66 - 0,15 \right) \cdot 500 \cdot V_{Probe}}{0,5 \cdot N_{Probe} \cdot V_{pH5} \cdot V_{pH5} \cdot M_{CaCO_3} \cdot 1000} = \left[\frac{g_{FOS}}{g_{CaCO_3}} \right]$$

$V_{pH4,4}$ = Volumen zutritrierter Säure bis pH = 4.4 [ml]

V_{pH5} = Volumen zutritrierter Säure bis pH = 5 [ml]

V_{Probe} = Volumen der vorgelegten Probe [ml]

$N_{Säure}$ = Normalität der Säure $\left[\frac{mol}{l} \right]$

M_{CaCO_3} = Molaremasse Calciumcarbonat $\left[\frac{100 g}{mol} \right]$

4.3.5 Konzentration unterschiedlicher aliphatischer organischer Säuren

Um die Konzentration der verschiedenen organischen Säuren zu bestimmen, wurde die Haed-Space-Gaschromatographie angewendet. Dabei wurde immer eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Wie bei anderen Methoden (siehe CSB) wurde die Probe erst zentrifugiert oder eluiert. Die Klarphase wurde, wenn nötig, auf 1:10 verdünnt und 3ml in ein Glas-Vial gegeben. Danach wurden 1 ml Methylbuttersäure (184 mg/l) als interner Standard, 0,5 ml Methanol und 2,5 ml Schwefelsäure (1:5) dazugegeben. Nach Verschließen des Vials wurde es bis zur Analyse bei 4 °C im Kühlschrank gelagert.

4.3.6 Stickstoffanalysen

Der Ammoniumstickstoff-Gehalt wurde nach dem Prinzip von Neßler bestimmt. Dabei wurde das Neßler-Reagenz ($K_2[HgI_4]$) genutzt, welche mit dem Ammoniumstickstoff der zuvor zu Ammoniak umgesetzt wurde, einen rotbraunen Farbkomplex bildet. Durch diese Reaktion wurde die Konzentration an Ammonium bei einer Wellenlänge von 425 nm photometrisch bestimmt. Wie bei der CSB-Analyse wurde die Probe zuerst zentrifugiert oder eluiert und die Klarphase genutzt und wieder entsprechend verdünnt. Hier wurde erst eine 1:10 Verdünnung in einem Reagenzglas angefertigt. Dann wurde in einem Erlenmeyerkolben, der zur Hälfte mit dest. Wasser gefüllt war, 125 µl der 1:10 Verdünnung zugegeben. Im Anschluss wurde der Kolben mit dest. Wasser auf 25 ml aufgefüllt und die Probe damit noch einmal um 1:200 verdünnt. Die Verdünnungswerte können je nach Messbereich des Photometers variieren, in diesem Fall wären es bis zu 2,5 mg/l. Die Lösung wurde in eine 25 ml Glasküvette gegeben und drei Tropfen Mineralstabilisierer sowie drei Tropfen Polyvinylalkohol dazugegeben. Nach einer Nullwertbestimmung wurde 1 ml der Neßler-Reagenz dazu pipettiert. Die eigentliche Messung erfolgte nach dem Ablauf einer zweiminütigen Reaktionszeit.

Der Gesamt-Kjeldahl-Stickstoffgehalt, auch TKN (Total-Kjeldahl-Nitrogen) abgekürzt, setzt sich aus dem Ammoniumstickstoff und organisch gebundenem Stickstoff zusammen. Zur Bestimmung wurde das Kjeldahl-Verfahren angewendet. Durch einen thermischen sauren Aufschluss wurde Ammonium aus verschiedenen Stickstoffverbindungen abgespalten. Das Ammonium wurde als Ammoniak durch alkalische Wasserdampfdestillation separiert und durch Borsäure aufgefangen. Die quantitative Bestimmung des Ammoniakes wurde durch eine Titration mittels Schwefelsäure (98 %) realisiert.

Für den Aufschluss des Ammoniums wurden zuerst 0,3 g Probe eingewogen und für den Blindwert Ammoniumsulfat als Standardsubstanz in dest. Wasser gelöst. In beide Gefäße wurden zwei Katalysatortabletten gegeben und mit 20ml Schwefelsäure überschichtet. Anschließend wurden die Proben erst 55 min bei 230 °C und dann 75 min bei 390 °C in einen Heizblock gestellt. Nachdem die Reaktion abgelaufen war (klare grüne Färbung) und die Proben 20 min abgekühlt waren, wurden sie mit 90 ml kochendem Wasser unterschichtet. Zur Verhinderung der Auskristallisierung der Sulfate

wurde die Probe noch einmal in den warmen Heizblock gestellt. Beide Probengefäße wurden für die alkalische Wasserdampfdestillation in die Destillationsapparatur eingesetzt. Danach wurden 66 ml Natronlauge (32 %) zugegeben und bei 100 % Dampfleistung für 5 min destilliert. Das Destillat wurde in 60 ml Borsäure (2 %) überführt und anschließend mittels 0,1 N Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 5 titriert.

Anschließend wurde der TKN-Wert mit der folgenden Formel berechnet.

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

V_t = Volumen der beim Titrieren der Probe verbrauchten Schwefelsäure [mL]

V_0 = Volumen der beim Titriern des Blindwerts verbrauchten Schwefelsäure [mL]

c = Normalität der Säure $\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]$

f = Faktor der Säure

m = Masse der Probe [g]

Bei der Analyse der Nitrit- und Nitratstickstoffkonzentration wurde ähnlich wie beim CSB-Gehalt auf fertige Testkits (LCK 339 und 342; Hach Lange) mit vordosierten Reagenzien gearbeitet und der Wert photometrisch bestimmt. Die genutzte Wellenlänge wurde vom Photometer automatisch eingestellt (Nitrit 515 nm und Nitrat 345 nm). Bei Nitrit wurde sich hier die Methode der Diazotierung bedient und für Nitrat wurde 2,6-Dimethylphenol genutzt. Wie bei der Ammoniumstickstoff-Bestimmung wurde die Probe zentrifugiert und nur der Überstand genutzt. Dieser wurde dann so verdünnt das er bei Nitrit in einem Messbereich von 0,6-6,0 mg/l und bei Nitrat 0,23 – 13,50 mg/l liegt. In diesem Fall wurde bei Nitrit meist eine 1:2 und bei Nitrat einen 1:20 Verdünnung hergestellt. Danach wurde wie in der Anleitung des Herstellers beschrieben vorgegangen.

Zur Analyse der Hydrazinkonzentration wurde die 4-Dimethylaminobenzaldehyd-Methode angewendet. Das Analysereagenz wurde von Hach Lang bezogen und die Analysen laut Herstellerprotokoll durchgeführt. Die zu analysierende Probe wurde

analog zur Ammoniumstickstoff-Bestimmung zentrifugiert und das Fugat auf 1:2 mit dest. Wasser verdünnt. Danach wurden in ein Reagenzglas 2ml der Probenlösung gegeben und in ein andere 2 ml dest. Wasser als Referenz. In jedes Reagenzglas wurde 1 ml der Analyselösung pipettiert und mit einem Vortexer gemischt. Nach 3 min Inkubation bei Raumtemperatur wurden die beiden Lösungen erneut gemischt und danach in zwei Eppendorf-Reaktionsgefäße gegeben. Diese wurden 5 min bei 4 °C und 10.000 x g zentrifugiert und der Überstand im Anschluss in Rechteckküvetten (ratiolab® Q-VETTES Halbmikro 1,6 ml) gegeben. Beide wurden dann photometrisch bei 455 nm gemessen. Die Lösung mit dem dest. Wasser wurde hierbei als Blindwert genutzt.

5 Ergebnisse und Diskussion Biogasreaktor

5.1 Ergebnisse Substrat Analysen

In der folgenden Tabelle 9 sind die TS-, oTS- und NH₄-Werte der Substrate, die für den Biogasreaktor genutzt wurden, angegeben.

Tabelle 9: Substrat Analysen Biogasreaktor

Substrat	Versuchs- zeitraum [d]	TS [%]	oTS [%]	NH ₄ -N [g/l] ¹
HTK	3-566	41,19	69,23	4,40
Rindermist	3-472	27,14	82,68	1,52
	473-566	20,06	75,63	1,64
Maissilage	3-197	33,31	96,27	0,24
	198-452	38,46	94,66	0,52
	453-566	95,13	95,13	-
Getreideschrot	3-566	88,60	97,26	0,29
Rezirkulat	3-313	10,00	63,35	8,08
	314-566	9,35	68,60	6,85
Klarlauf	366-395	1,19	48,04	0,49

¹ Hinweis, dass bei festen Substraten im Eluat gemessen wurde

5.2 Ergebnisse Gasanalysen

Die Abbildung 4 zeigt die spezifische Gas- und Methanproduktion bezogen auf die zugeführte organische Trockensubstanz.

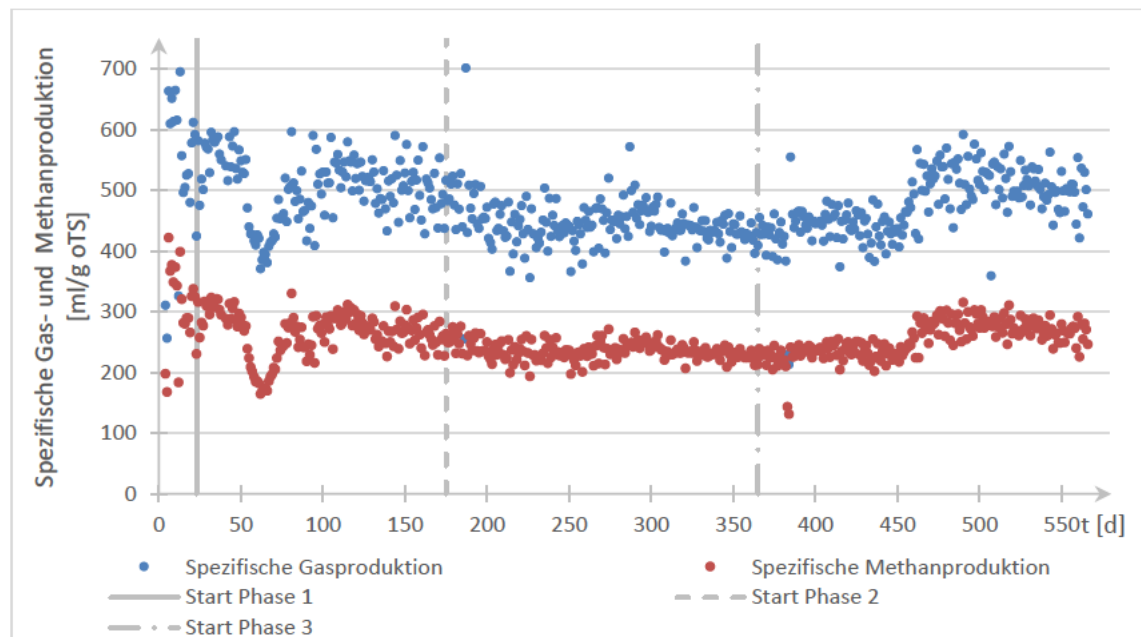


Abbildung 4: Spezifische Gas- und Methanproduktion

Die durchschnittliche spezifische Gasproduktion liegt bei 475 ml/g oTS wo hingegen die spezifische Methanproduktion bei 253 ml/g oTS liegt, dies macht etwa 53 % aus. Je nach Versuchsphase schwanken die Werte deutlich. In Phase 1 gibt es in der ersten Hälfte einen deutlichen Abfall von fast 600 ml/g oTS auf 371 ml/g oTS in der Gasproduktion, der nach ca. 20 Tagen abbricht und wieder auf das ursprüngliche Level ansteigt. Die Werte steigen erst nachdem insgesamt 600 ml Gärrest zugegeben wurde, dieser stammt aus einem Reaktor, der erfolgreich mit HTK betrieben wird. Die Entwicklung in der Gasproduktion spiegelt sich auch bei den Methan-Werten wider, welche zur selben Zeit auf knapp 170 ml/g oTS sinken. Nach dieser Anomalie liegen die spezifische Gas- und Methanproduktion bis zum Anfang von Phase 2 bei einem Mittelwert von 511 ± 38 ml/g oTS und 271 ± 21 ml/g oTS.

In Phase 2 schwanken die Werte für die Gasproduktion mit einem Durchschnitt von 446 ± 39 ml/g oTS etwas mehr als die Werte der Methanproduktion mit einem Durchschnitt von 236 ml/g oTS und einer Standardabweichung von 15 ml/g oTS. Über die gesamte Phase hinweg zeichnet sich sinkender Trend ab, der sich bis in Phase 3 hineinzieht.

Ab Tag 454 in Phase 3, mit vermehrter Zugabe des stickstoffreduzierten Klarlaufs, steigt das Level der Gasproduktion von rund 434 ± 42 ml/g oTS auf 507 ± 38 ml/g oTS. Auch die Methan-Werte zeigen ein ähnliches Bild und der Mittelwert steigt von 230 ± 18 ml/g oTS auf 272 ± 19 ml/g oTS.

In Abbildung 5 und Abbildung 6 werden die verschiedenen Bestandteile des entstandenen Biogases angegeben. Dabei handelt es sich um die Konzentrationen von Methan, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff.

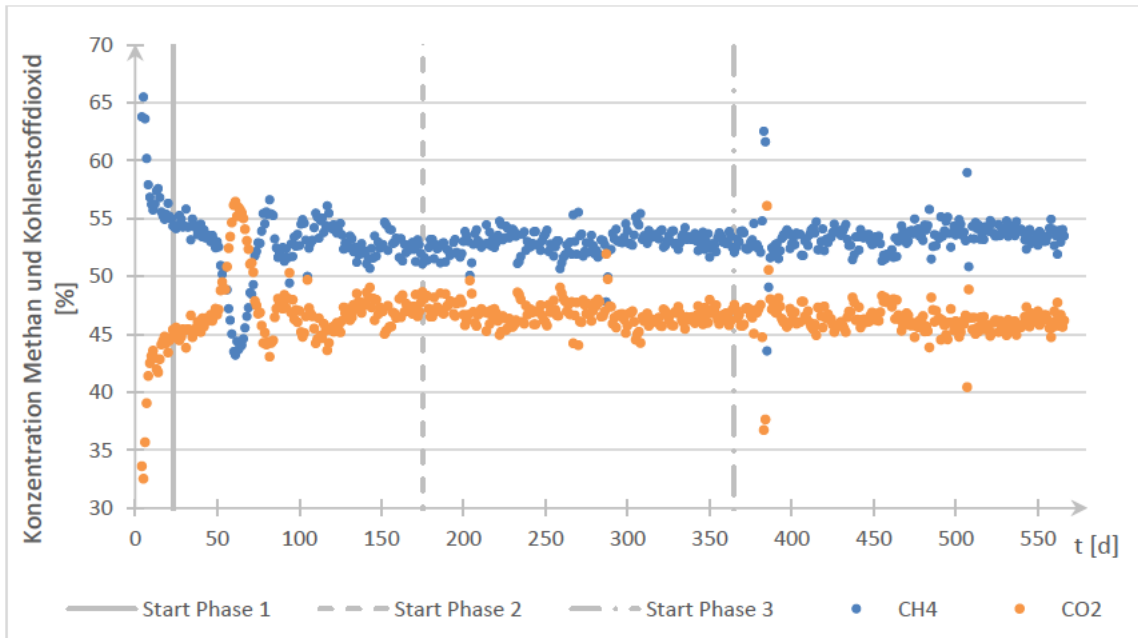


Abbildung 5: Diagramm Biogaszusammensetzung Methan und Kohlenstoffdioxid

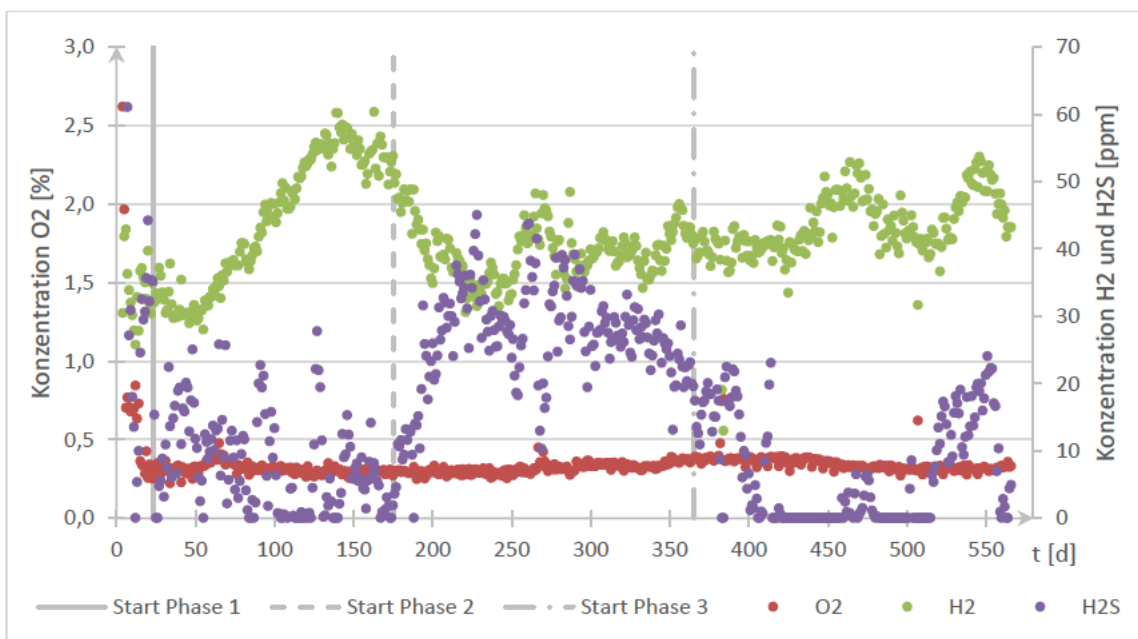


Abbildung 6: Diagramm Biogaszusammensetzung Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff

In der durchschnittlichen Zusammensetzung über den gesamten Versuchszeitraum liegt Methan bei $53 \pm 2,1$ %, Kohlenstoffdioxid bei $47 \pm 2,1$ %, Sauerstoff bei $0,45 \pm 0,1$ %, Wasserstoff bei $42 \pm 6,9$ ppm und Schwefelwasserstoff bei $15 \pm 17,6$ ppm. Daraus ergibt sich, dass das entstandene Biogas zum Großteil aus Methan und Kohlenstoffdioxid besteht.

Abbildung 5 zeigt eine Korrelation zwischen CH_4 und CO_2 . Sinkt die Konzentration des einen, steigt die des anderen. Abgesehen von wenigen Ausnahmen, ist das Level der beiden Gase stabil. Die größte Ausnahme zeigt sich wie schon in Diagramm in der ersten Hälfte der ersten Phase. Erst sinkt die Methankonzentration um mehr als 10 % während der CO_2 -Konzentration auf den ehemaligen Wert des CH_4 ansteigt, nur um danach analog zum starken Anstieg des CH_4 zu fallen. Nach 30 Tagen stabilisieren sich die Werte beider Kurven. In Phase 2 gibt es keine weiteren Auffälligkeiten. Anfang von Phase 3 scheinen wenige Datenpunkte aus dem Muster zu fallen, dabei handelt es sich aber um Ausnahmen. Zudem lässt sich zur selben Zeit (ab Tag 454 in Phase 3) wie der Anstieg der spezifischen Gasproduktion auch ein geringer Anstieg der Methan Konzentration und damit eine Verringerung der CO_2 -Werte feststellen.

Wie Abbildung 6: Diagramm Biogaszusammensetzung Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff zeigt, liegt die Sauerstoff-Konzentration stabil bei ihrem Durchschnittswert von 0,45 % und zeigt keine weiteren Auffälligkeiten. Die Wasserstoffkonzentration hat einen starken Peak am Ende von Phase 1 und geht dabei auf maximal auf 58 ppm und sinkt dann wieder auf rund 30 ppm. Danach schwankt der Wert die restliche Phase lang zwischen 30 bis 50 ppm. In Phase 3 steigt die Wasserstoffkonzentration zweimal auf ca. 50 ppm. Einmal hat sie ihren Peak an Versuchstag 468 und einmal gegen Ende, an Tag 547. Die Werte, die die Schwefelwasserstoffkonzentration beschreiben, schwanken relativ stark und liegt oft unterhalb der Grenzwerte des Messgerätes. Durch die geringe Konzentration ca. $15 \pm 17,6$ ppm ist der H_2S unproblematisch. Eine Hemmung des Biogasprozesses würde erst bei einer Größenordnung von >3000 - 5000 ppm auftreten.

5.3 Ergebnisse Ammoniumstickstoffbestimmung

In Abbildung 7 ist zum einen die Konzentration von Ammoniumstickstoff beschrieben und zum anderen die berechnete Konzentration von Ammoniak, die sich aus der Temperatur (39 °C), dem pH-Wert (Mittelwert 7,9), dem p_{ks}-Wert (8,853 g/l) von Ammoniak und der eben schon genannten NH₄-N-Konzentration ergibt.

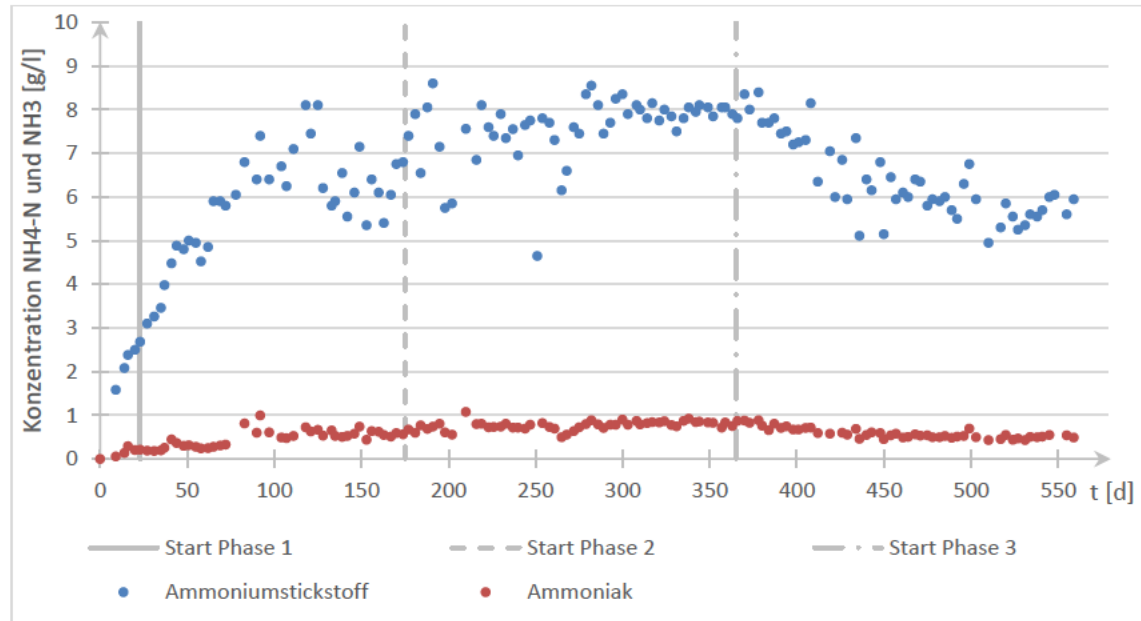


Abbildung 7: Ammoniumstickstoffkonzentration und Ammoniakkonzentration im Biogasreaktor

Diese Ammoniakkonzentration liegt bis auf wenige Ausnahmen immer unter 1 g/l und unterliegt kaum Schwankungen. Die NH₄-N-Konzentration steigt in Phase 1 von 3 g/l auf über 8 g/l bis Versuchstag 125 fällt er wieder auf 6,2 g/l. Bis zur Hälfte von Phase 2 schwanken die Werte mit Ausnahmen zwischen 5–9 g/l. Danach stabilisieren sie sich auf 8 g/l, um dann in Phase drei stetig mit Zugabe des Klarlaufs auf 5-6 g/l abzufallen.

5.4 Ergebnisse FOS, FOS/TAC und Säurespektrum

Der Verlauf der FOS- und FOS/TAC-Werte sind in Abbildung 8 dargestellt.

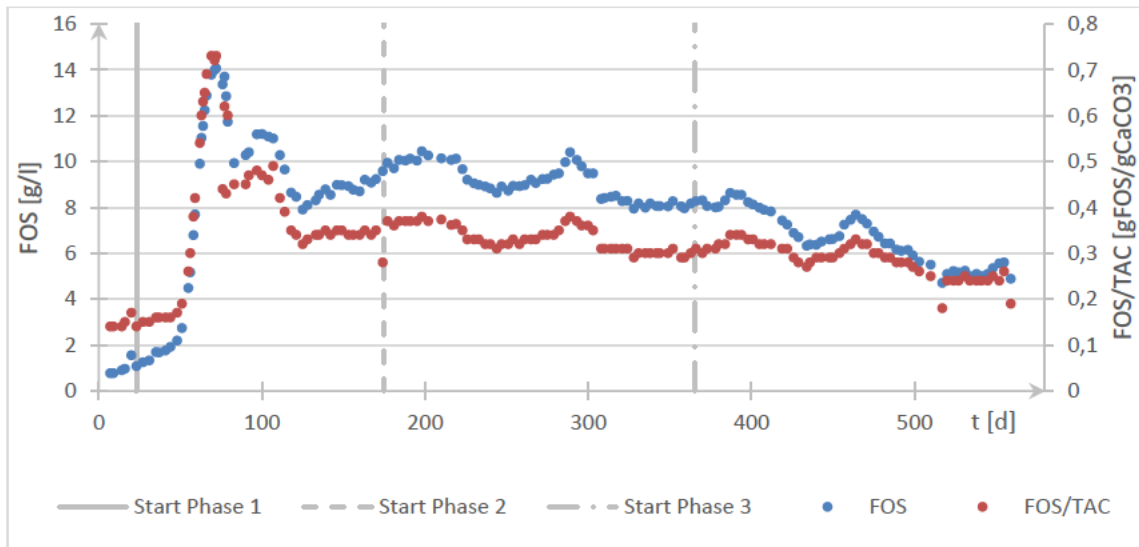


Abbildung 8: FOS und FOS/TAC

In Phase 1 ist ausgehend von einem niedrigen FOS-Gehalt von 1,24 g/l ein deutlicher Anstieg auf 14,1 g/l zu verzeichnen. Das FOS/TAC-Verhältnis verhält sich ähnlich und wächst von 0,14 g FOS/g CaCO₃ auf 0,7 g FOS/g CaCO₃. Anschließend nehmen FOS-Gehalt und FOS/TAC-Verhältnis wieder ab und liegen in Phase 2 durchschnittlich bei $9,09 \pm 0,77$ g/l und $0,33 \pm 0,03$ g FOS/g CaCO₃. Die Phase 3 zeichnet sich durch einen stetigen Abwärtstrend der Werte auf rund 5 g/l und 0,2 g FOS/g CaCO₃ aus.

Abbildung 9 zeigt die Konzentration von Essigsäure, Propionsäure und Phenyllessigsäure im Gärrest des Biogasreaktors. Weitere organische Säuren sind nachgewiesen, aber durch ihre geringen Konzentrationen keine aussagekräftigen Parameter.

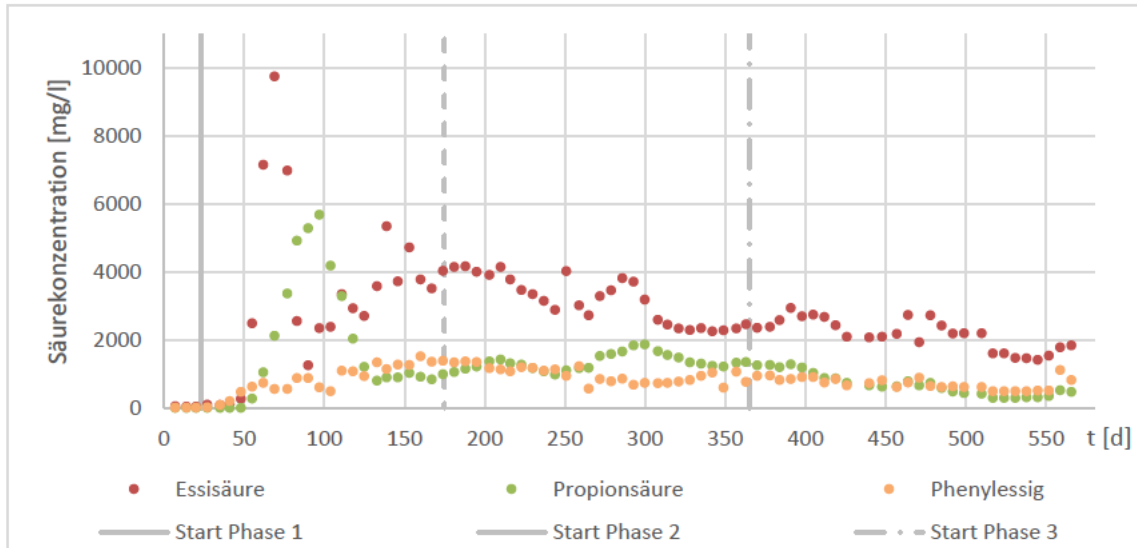


Abbildung 9: Gaschromatographie Säurespektrum

In Phase 1 ab Tag 48 steigt vor allem die Konzentration der Essigsäure schnell auf ein Maximum von 9758 mg/l, um dann wieder auf 1250 mg/l abzufallen. Es folgt ein kurzer Anstieg bis zum Übergang in Phase 2, um dann kontinuierlich zu sinken. Die Essigsäure liegt am Ende von Phase 3 bei ca. 1400-1800 mg/l. Auch die Propionsäure hat einen kurzen Anstieg in Phase 1. Dieser tritt etwas versetzt zur Essigsäure auf und ist mit maximal 5686 mg/l nicht ganz so gravierend. Ab Tag 125 bis zum Versuchsende liegt der Wert der Propionsäure durchschnittlich bei 1022 mg/l mit einer Standardabweichung von 416 mg/l. Die Konzentration der Phenyllessigsäure ist die geringste und bleibt stabil bei einem Mittelwert von 809 ± 336 mg/l in allen drei Phasen.

6.4 Diskussion Biogasreaktor

Die Verschiedenen Versuchsphasen unterscheiden sich beträchtlich voneinander und besitzen verschiedenen Auffälligkeiten.

In Phase 1 ist das Substrat des Reaktors analog zur als Vorlage dienenden Biogasanlage zusammengesetzt. Die Versuchsphase wird vorrangig durch den kurzzeitigen starken Abfall der Biogasproduktion in der ersten Hälfte der Phase geprägt. Diesem wurden durch die Zugabe aktiver Mikroorganismen entgegengewirkt. Der zugegebene Gärest stammte aus einem mit HTK betriebenen Biogasreaktor (adaptiert an Ammoniumstickstoff-Konzentrationen von 10 g/l). Die hier eingetretene Prozesshemmung kommt wahrscheinlich durch die erhöhte Ammoniumstickstoffkonzentration (bei ca. 5 g/l) bzw. Ammoniakkonzentration. Der Grenzwert liegt hierbei bei 3,5 g NH₄-N/l bei einem pH-Wert von 7. Mit steigenden pH-Wert und Temperatur sinkt die tolerierbare Konzentration [FNR, 2016]. Die im Versuchsaufbau gemessenen Werte liegen mit einem durchschnittlichen pH-Wert von 7,9 etwas höher, damit Grenzwert etwas niedriger. Das wirkt sich negativ auf den Abbau der organischen Säuren aus. Es kommt zu einem Anstieg der Essigsäurekonzentration und einer FOS-Akkumulation. Auch die Gaszusammensetzung ändert sich und ist CO₂-lastiger, weil die Methanbildung gestört wird. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass der Biogasprozess bei der Methanogenese unterbrochen wurde. Durch Acetogenese wurde weiterhin CO₂ und Essigsäure gebildet. Durch das Hinzufügen von Inokulum ist der Reaktor mit neuen Mikroorganismen beimpft wurden, die sich bereits an ein stickstoffreiches Medium angepasst haben. So konnte der Prozess sich wieder stabilisieren.

In Phase 2 wurde schrittweise die Zugabe der Maissilage verringert und mit HTK ersetzt. Dies hat zu einer tendenziellen Abnahme der spezifischen Gasproduktion geführt. Der prozentuale Anteil des Methans ist stabil geblieben. Grund für die Abnahme der spezifischen Gasproduktion ist vermutlich das geringe Biogasbildungspotential von HTK und die Zunahme des Ammoniumstickstoffes. Auch ist der Anteil an Schwefelwasserstoff im Biogas deutlich höher als in Phase 1, aber liegt noch weit unterhalb des Hemmbereiches von 50 mg/l [FNR, 2016].

Durch die vermehrte Zugabe von stickstoffreduziertem Klarlauf statt Rezirkulat in Phase 3 ist die Ammoniumstickstoffkonzentration beträchtlich gesenkt. Dies führt zu einer Verbesserung im Biogasprozess. Die spezifische Gasproduktion und Methanproduktion stiegen deutlich an. Im Gegensatz dazu sinkt die Konzentration der organischen Säuren, weil sie durch die bessere Methanproduktion abgebaut werden. Der Versuch zeigt deutlich, dass die Zugabe von im Ammoniumstickstoffgehalt reduzierten Gärresten eine gute Möglichkeit ist die Effektivität von Biogasanlagen, die mit stickstoffreichen Substraten betrieben werden, zu steigern.

6 Ergebnisse und Diskussion Anammox-Reaktor

6.1 Ergebnisse Substratanalysen

In der folgenden Tabelle 10 sind die verschiedenen Parameter der Substrate, die für den Anammox-Reaktor genutzt wurden, angegeben.

Tabelle 10: Substrat Analysen Anammox-Reaktor

Substrat	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Zeitraum [d]	0-7	8-16	17-97	98-101	102-153	154-239	247-324
Verdünnung (mit Wasser)	1:2	2:3	-	1:1	1:1	1:1	-
pH-Wert [-]	8,39	7,79	7,82	-	7,82	7,87	8,09
Leitfähigkeit [mS/cm]	13,09	17,90	-	-	14,14	12,82	19,58
TS [%]	1,54	1,92	5,77	1,57	1,81	1,13	1,32
oTS [%]	65,38	70,05	71,41	67,08	72,09	69,70	53,56
NH ₄ [g/l]	1,23	1,83	2,25	1,22	1,19	1,06	1,78
NO ₂ [mg/l]	2,80	3,80	5,86	-	2,24	2,34	2,44
NO ₃ [mg/l]	53,60	66,9	99,60	-	47,20	49,80	48,60
CSB [mg/l]	-	13,23	40,88	-	-	8,54	8,60

6.2 Ergebnisse pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential

In Abbildung 10 ist sowohl der pH-Wert als auch die Leitfähigkeit der Reaktorproben aufgezeichnet.

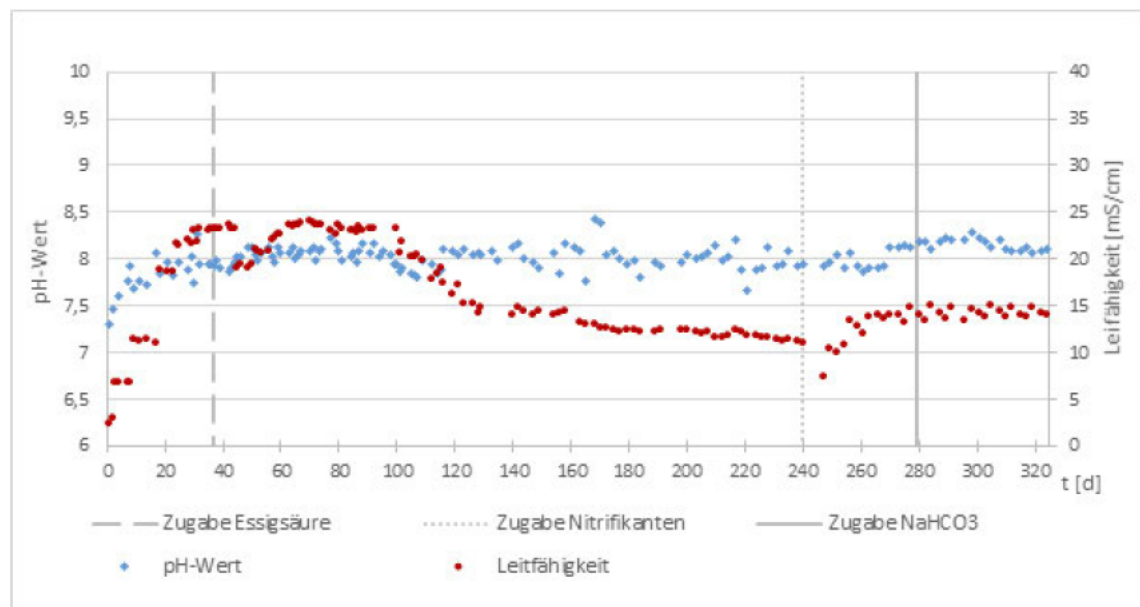


Abbildung 10: pH-Wert und Leitfähigkeit Anammox-Reaktor

Der pH-Wert liegt durchschnittlich bei 8,0 und stabil bei diesem Wert mit leichten Abweichungen von maximal 0,42. Die Leitfähigkeit hingegen ist nicht linear. Sie startet bei 2,35 mS/cm und steigt dann bis kurz vor der Essigsäure-Zugabe um ca. 23 mS/cm an. Dort bleibt sie auch stabil mit einer kurzen Unterbrechung bis Tag 100. Danach fällt sie kontinuierlich bis zur Zugabe der Nitrifikanten auf 11,9 mS/cm. Nach einem kurzen Anstieg schwankt sie zwischen 13-15 mS/cm.

Die Abbildung 11 zeigt den Verlauf des Redoxpotentials innerhalb eines Tages. Dafür sind die Tag 282 und 285 ausgewählt und dienen als repräsentatives Beispiel. An Tag 282 wurden sowohl Proben entnommen als auch Belüftung und Rührer für ca. 4 h ausgeschaltet, um danach einen Substratwechsel durchzuführen. Am zweiten Tag lief der Reaktor durchgängig und es wurden keinen weiteren Veränderungen vorgenommen.

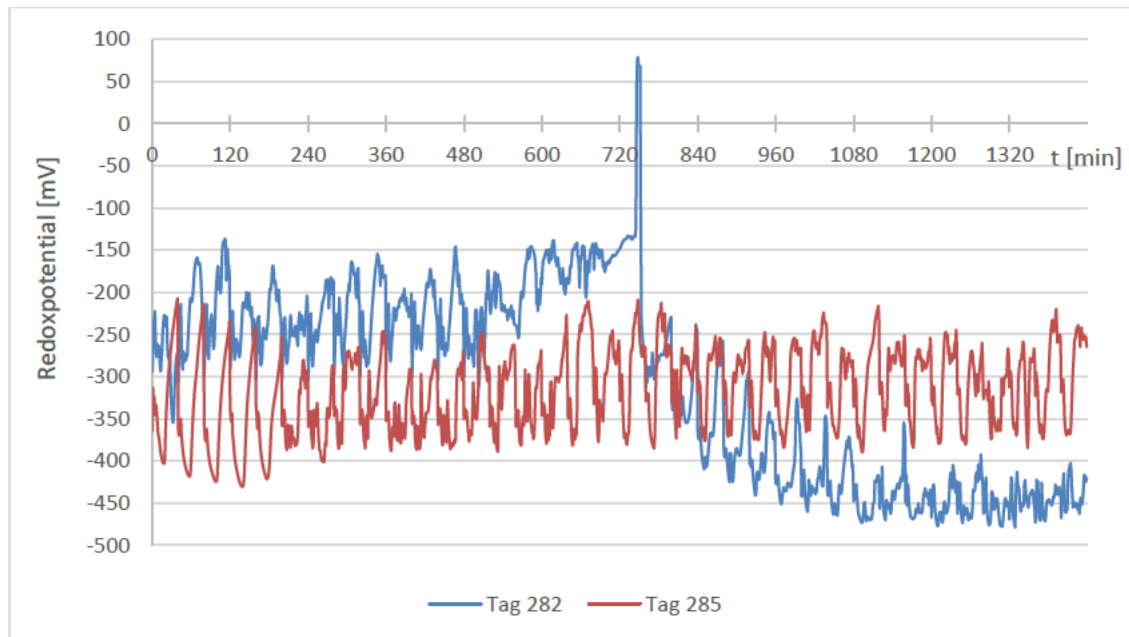


Abbildung 11: Diagramm Redoxpotential Anammox-Reaktor

An beiden Tagen schwankt das Redoxpotential stark in einem bestimmten Intervall, der sich mit der Belüftung und Rührzeiten des Reaktors deckt. An Tag 285 erreicht das Redoxpotential in seinen Ausschlägen ein Maximum von -207,2 mV und Minimum von -430,9 mV. An Tag 282 in Minute 751 gibt es einen extremen Peak auf 68,5 mV, um dann schnell wieder auf -317,0 mV abzufallen. Danach sinkt der Wert stetig weiter bis auf ein Minimum von -479,2 mV.

6.3 Ergebnisse Konzentration der Stickstoffverbindungen

Die Veränderung der Ammoniumstickstoffkonzentration wird in Abbildung 12 dargestellt. Zusätzlich sind auch zum besseren Vergleich die Substratwerte angegeben.

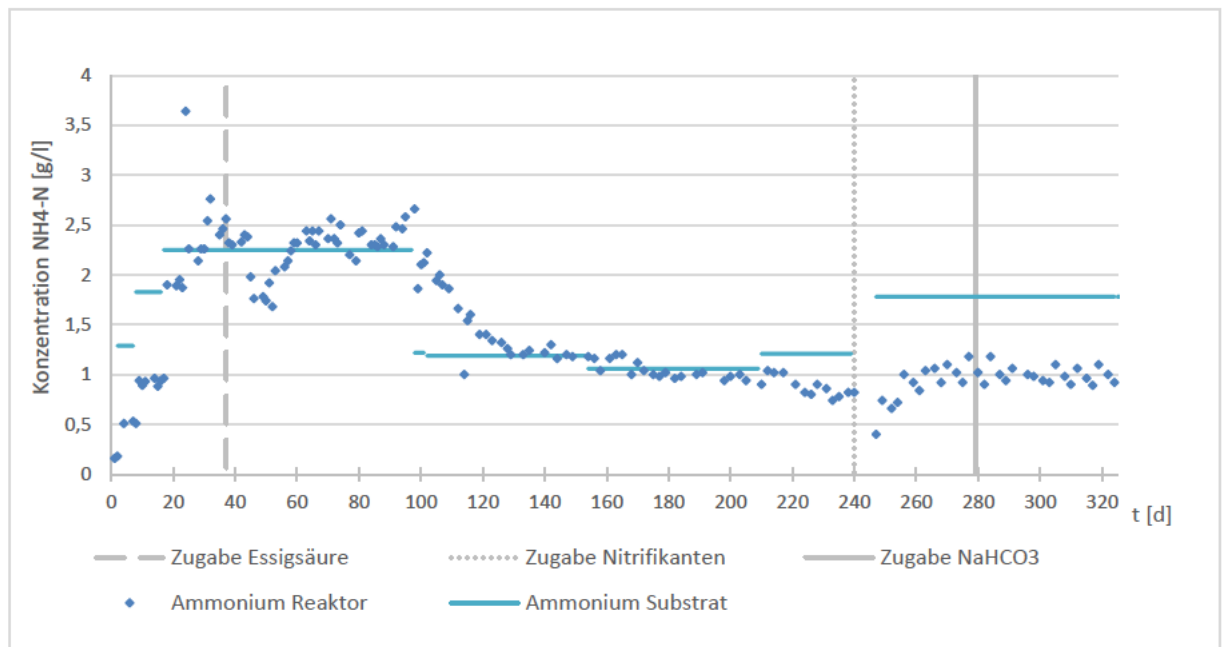


Abbildung 12: Ammoniumstickstoffkonzentration im Anammox-Reaktor

Zu Beginn der Versuchsphase ist ein schneller Anstieg der Ammoniumstickstoffkonzentration feststellbar. Innerhalb von 32 Tagen steigt der Wert von 0,1 g/l auf 2,76 g/l und liegt damit über dem Substrat (2,25 g/l). Nach der Zugabe der Essigsäure fällt die NH₄-N-Konzentration um 0,72 g/l, um dann ab Tag 58 wieder über das Substrat zu steigen. Mit Zugabe der neuen Substrat-Charge (Versuchstag 98) sinkt der Wert stetig, bis er an Tag 128 die Substratkonzentration erreicht und stagniert bis Tag 212. Nach einem kurzen Abstieg durch die Zugabe der Nitrifikanten wächst er wieder und liegt dann durchschnittlich bei 1,0±0,1 g/l unter dem Substratniveau (1,78 g/l).

Abbildung 13 zeigt die Konzentration von Nitrit und Nitrat. Auch hier sind die Substratwerte wieder verzeichnet.

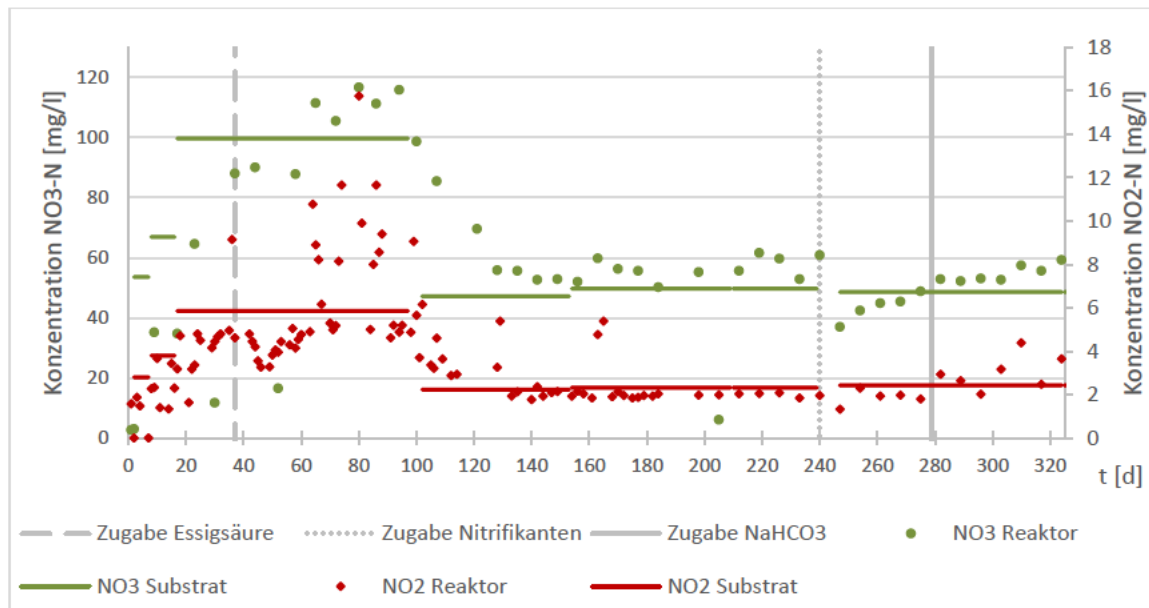


Abbildung 13: Nitritstickstoff- und Nitratstickstoffkonzentration im Anammox-Reaktor

Die NO₂-N-Werte liegen durchschnittlich bei $4,1 \pm 2,5$ mg/l und sind damit um ein Vielfaches kleiner als die NO₃-N-Konzentration. Sie starten bei 1,58 und liegen damit mit einer Ausnahme bis zum Tag 64 unter den Substratwerten. Darauf folgen starke Schwankungen, indem ein Maximum von 15,75 mg/l erreicht wird. Mit Tag 91 stabilisiert sich der Prozess und die Konzentration rutscht auf die Höhe des Substrates von 2,24 mg/l und leicht darunter. Erst gegen Ende des Versuchszeitraum verschiebt sich der Wert noch einmal nach oben, an Tag 310 beträgt er 4,38 mg/l.

Die Nitratstickstoffkonzentration liegt mit einem Mittelwert von $58,5 \pm 27,4$ mg/l deutlich höher als die NO₂-N-Konzentration. Sie startet bei 2,72 mg/l und steigt auf 90 mg/l, um danach ab Tag 65 mit 105,40–116,60 mg/l über die Substratkonzentration hinauszugehen. Nach Wechsel auf eine neue Substrat-Charge (Versuchstag 154) stabilisiert sich die NO₃-N-Konzentration bei einem Mittelwert von $52,1 \pm 14,3$ mg/l. Mit Zugabe der Nitrifikanten geht die Konzentration auf 37 mg/l zurück und steigt bis zum Versuchende auf 59,20 mg/l erneut an.

Die folgende Abbildung 14 zeigt die Hydrazin-Konzentration im Anammox-Reaktor.

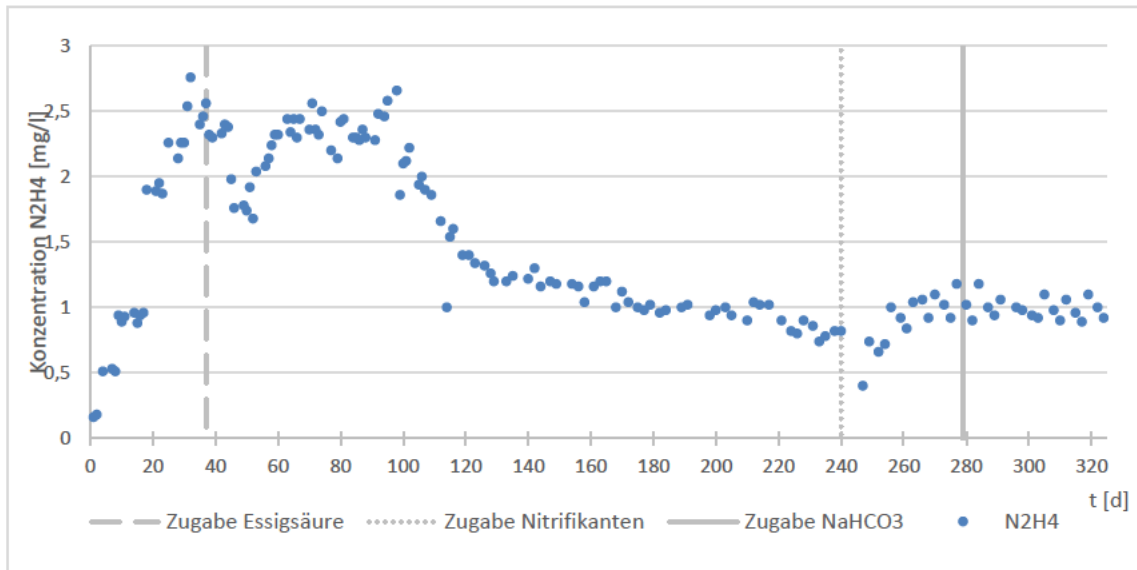


Abbildung 14: Hydrazinkonzentration im Anammox-Reaktor

Der Hydrazin-Wert liegt zu Versuchsbeginn bei 0,16 mg/l und steigert sich innerhalb von 32 Tagen auf 2,76 mg/l. Nach der Essigsäurezugabe sinkt er bis auf 1,68 mg/l, um dann wieder anzusteigen auf einen Wert von 2,44 mg/l. Ab Versuchstag 99 sinkt die Hydrazinkonzentration stetig bis auf 0,82 mg/l an Versuchstag 240 ab. Durch die Verdünnung bei Zugabe der Nitrifikanten, bei der 1,67 l Reaktorinhalt entnommen und die gleiche Menge Wasser zugegeben wurde, sinkt der Wert auf 0,4 mg/l ab. Innerhalb von ca. 2 Wochen stabilisiert sich die Hydrazinkonzentration für die restliche Versuchszeit bei einem Mittelwert von $0,8 \pm 0,11$ mg/l.

6.4 Diskussion Anammox-Reaktor

Das Anammox-Verfahren innerhalb eines SBR (Sequencing Batch Reactor) ablaufen zu lassen ist mit verschiedenen Herausforderungen verknüpft. Das langsame Wachstum der Anammox-Bakterien fordert eine sehr lange Anfahrzeit bis sich ein stabiler Prozess etabliert. Auch ist die richtige Einstellung der Belüftung schwierig. Es muss genügend Sauerstoff für die Nitrifikation vorhanden sein, aber darf auch nicht zu hoch sein, um den Anammox-Prozess nicht zu inhibieren [Wett & Hell, 2008]. Aus Abbildung 12 ist ersichtlich, dass erst ab Versuchstag 219 eine Verringerung der Ammoniumstickstoffkonzentration in Bezug auf die Substratkonzentration zu verzeichnen ist. Dies spiegelt sich auch in Abbildung 15 in der prozentuale Abbau des Ammoniumstickstoffs pro Substratwechsel dargestellt. Über den gesamten Versuchszeitraum liegt dieser durchschnittlich bei $5,7 \pm 12,4$ %. Dieser Wert ist aber durch die relativ starken Schwankungen nicht besonders repräsentativ. Wird die Versuchsphase ab Tag 219 betrachtet, liegt der Mittelwert bei etwas über 20%.

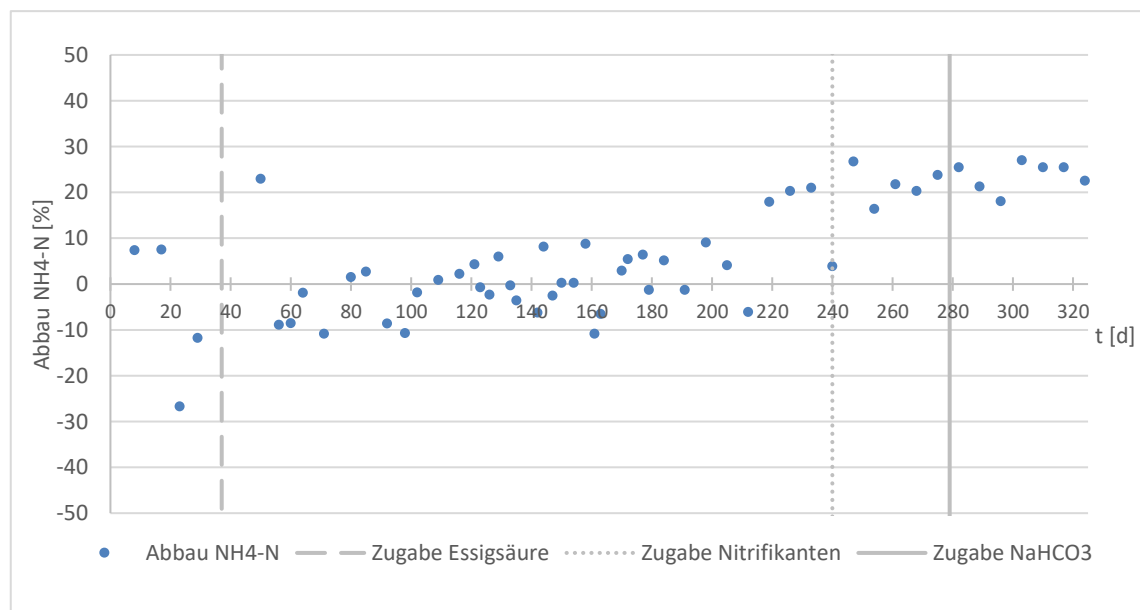


Abbildung 15: Ammoniumstickstoffabbau im Anammox-Reaktor

Die wichtigste Frage ist nun, was für diesen Effekt verantwortlich ist. Möglicherweise findet das gewünschte Anammox-Verfahren statt oder eine Nitrifikation mit anschließender Denitrifikation.

Entscheidend dafür ist die Konzentration an Nitrit- und Nitratstickstoff. Die $\text{NO}_2\text{-N}$ -Werte sind sehr gering. Entweder wird es trotz Belüftung nicht gebildet oder es wird so schnell weiterverarbeitet, dass es sich nicht aufkonzentrieren kann. Es liegt immer leicht unter oder bei den im Substrat gemessenen Werten. Die $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentration liegt im Gegensatz dazu etwas über der Konzentration im Substrat. Das deutet auf eine teilweise Nitrifikation hin, wie sie für das Anammox-Verfahren üblich ist. Der Nitritstickstoff wird teilweise zu Stickstoffmonoxid und Nitratstickstoff umgesetzt. Die Denitrifikation kann nur zu den Belüftungspausen stattfinden. Darum kann nicht das gesamte Nitrat umgesetzt werden und die Konzentration steigt leicht an.

Das die Sauerstoffsättigung im Reaktor in den Belüftungspausen abfällt, zeigt sich deutlich durch das Redoxpotential. Das die Belüftung eine Stunde vor der Probenentnahme ausgeschaltet werden muss, um sicher zu stellen, dass möglichst wenig Anammox-Bakterien entnommen werden, könnte zu einer Verfälschung der Nitrat- und Nitrit-Werte führen. Weil ohne Sauerstoffzugabe keine Nitrifikation stattfinden kann, sind die tatsächlichen Nitritstickstoff- und Nitratstickstoffkonzentrationen möglicherweise höher als die gemessenen Werte. Anhand der $\text{NO}_2\text{-N}$ - und $\text{NO}_3\text{-N}$ -Werte lässt sich keine klare Aussage treffen, ob die gesamte Stickstoffreduzierung auf das Anammox-Verfahren zurückzuführen ist.

Hydrazin ist als Zwischenprodukt ein guter Indikator für die Anammox-Reaktion. Bei Betrachtung der Hydrazinkonzentration in Abbildung 14 fällt auf, dass der Kurvenverlauf, dem der Ammoniumstickstoffkonzentration sehr ähnelt, auch wenn die Größenordnung nicht übereinstimmt. Die niedrigen Konzentrationen kommen wahrscheinlich durch den schnellen Abbau der Verbindung zustande. Das es im Reaktor auftritt, weist auf eine Anammox-Aktivität hin.

Für das späte Einsetzen des Anammox-Verfahrens kann es verschiedene Gründe geben. Die Substratcharge 6 wurde am längsten eingesetzt. Die Bakterien hatten genügend Zeit, um sich zu etablieren und anzupassen. Die unterschiedliche Homogenität der letzten Substrat-Charge (ab Versuchstag 247) kann im späteren Verlauf auch unterstützend gewirkt haben. Das Substrat enthielt gröbere Partikel, die eine Anhaftung

der Anammox-Bakterien ermöglicht. Es bildete sich ein Schlamm unten am Boden des Reaktors und die Mikroben konnten dort bessere Wachstumsbedingungen vorfinden.

Auch könnte die Zugabe der Hochleistungsnitrifikanten (Versuchstag 240) die Steigerung des Ammoniumstickstoff-Abbaus unterstützt haben, obwohl das nicht direkt aus den $\text{NO}_2\text{-N}$ -Werten hervorgeht. Die Zugabe des Natriumhydrogencarbonats hatte keinen Effekt auf den Ammoniumstickstoff-Abbau.

Die Zugabe der Essigsäure (Versuchstag 37) beeinflusste den Ammoniumstickstoff-Abbau nicht. Beim Absetzen der Essigsäure-Zugabe nach einer Woche verringerte sich die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration und fällt bis Tag 52 auf 1,68 g/l. Die Essigsäure würde auch als zusätzliche Kohlenstoffquelle eher die Denitrifikation unterstützen als das Anammox-Verfahren. Die erhöhten Nitrat- und Nitrit-Werte, die sind auf die Verbesserung der Belüftung und damit auf eine erhöhte Nitrifikations-Aktivität zurückzuführen. Die Belüftung wurde durch Austausch des Diffusors, bei dem es regelmäßig zu Verstopfungen/ Blockierungen kam, gegen einen perforierten Schlauch erzielt.

6.5 Vergleich Anammox-Reaktor und Laborkläranlage

Parallel zu der hier untersuchten Gärrest-Behandlung mittels Anammox-Verfahren erfolgte ein paralleler Versuch zur Behandlung mittels Nitrifikation/ Denitrifikation in einer Laborkläranlage. Aus Abbildung 16 geht hervor, dass die Ammoniumstickstoffkonzentration im Klarlauf der Nachklärung dieser Laborkläranlage deutlich reduziert wurde ($0,24 \pm 0,22$ g/l) im Vergleich zum Ammoniumstickstoffgehalt im eingesetzten Substrat ($2,86 \pm 0,55$ g/l).

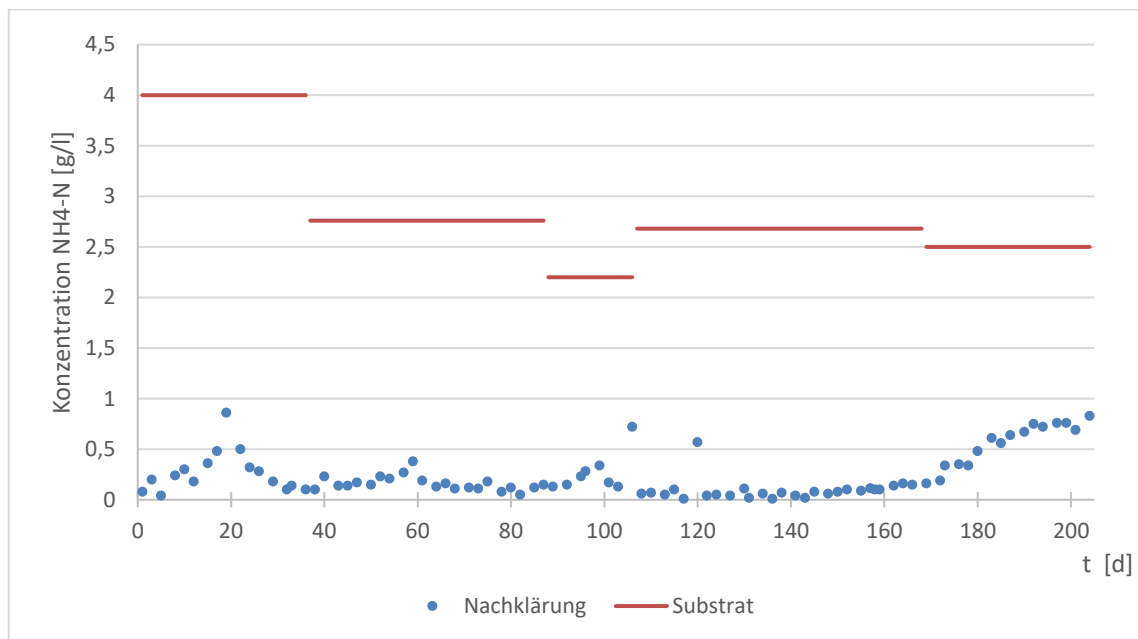


Abbildung 16: Ammoniumstickstoffkonzentration in der Nachklärung der LKA und im Substrat

Durchschnittlich wurde die Ammoniumstickstoffkonzentration des Substrats um 91 % gesenkt und damit ist der Ammoniumstickstoff-Abbau hier deutlich höher als im Anammox-Reaktor (siehe Abbildung 12). Ursachen hierfür ist das langsame Wachstum der Anammox-Bakterien und ihre anspruchsvollere Kultivierung. Abgesehen davon bietet das Anammox-Verfahren gegenüber der Nitrifikation/Denitrifikation Vorteile. Es gibt Energieeinsparungen bei der Belüftung, weil durch die teilweise Nitrifikation nicht so viel Sauerstoff benötigt wird und die Zugabe zusätzlicher Kohlenstoffquellen für die Denitrifikation entfällt [Wett & Hell, 2008]. Mit Verbesserungen in der Effektivität könnte das Anammox-Verfahren eine wirkliche Alternative zu den herkömmlichen Verfahren werden.

7 Ausblick

Bei weiterführenden Versuchen zur Anwendung des Anammox-Verfahrens im Labormaßstab bei der Behandlung von Gärresten können folgende Parameter/technischen Gegebenheiten angepasst werden, um eine Verbesserung des Ammoniumstickstoff-Abbaus zu erzielen:

Die Anammox-Bakterien reagieren empfindlich auf eine intensive Durchmischung und zu viel Sauerstoff. Dem könnte mit weniger Rührintensität und weniger Belüftung entgegengekommen werden. Der Sauerstoff, der durch diese Maßnahmen ins Medium gebracht wird, wird allerdings für die Nitrifikation benötigt. Eine Möglichkeit beide Prozesse zu fördern wäre ein Kammersystem im Reaktor, innerhalb dessen sich die Bakterien frei bewegen können [Bensmann, 2021]. Auch eine indirekte Belüftung durch einen Bypass wäre denkbar. Würden Proben durch einen solchen Bypass entnommen, könnte die Nitrifikation besser analysiert werden, besonders mit einer kontinuierlich messenden Sauerstoffelektrode. Generell wäre eine Probeentnahme während der Rühr- und Belüftungszeiten sinnvoll, um die Prozesse im Reaktor besser untersuchen zu können. Möglicherweise wäre es auch von Vorteil ein Trägermaterial in den Reaktor zu geben, an dem sich die Anammox-Bakterien anlagern können oder die Granula-Bildung fördern [Hendrickx et al., 2018].

Beide Verfahrensstufen sollen im nächsten Schritt kombiniert und an einer Pilotanlage umgesetzt werden. Diese Pilotanlage wird zurzeit am DBFZ aufgebaut und soll in den nächsten Wochen in Betrieb genommen werden (Stand 10.08.2022). Sie besteht aus einem Hydrolysebehälter, Hauptfermenter und Nachgärer als anaerobe Verfahrenskomponente. Das hier entstehende Gärmedium wird nach Separation in die aerobe Behandlung (Flüssigphase) mittels Anammox-Verfahren überführt.

Beide Verfahrensstufen sollen im nächsten Schritt kombiniert und an einer Pilotanlage umgesetzt werden. Diese Pilotanlage wird zurzeit am DBFZ aufgebaut und soll in den nächsten Wochen in Betrieb genommen werden (stand 10.08.2022). Sie besteht aus einem Hydrolysebehälter, Hauptfermenter und Nachgärer als anaerobe Verfahrenskomponente. Das hier entstehende Gärmedium wird nach Separation in die aerobe Behandlung (Flüssigphase) mittels Anammox-Verfahren überführt.

8 Zusammenfassung

In der deutschen Landwirtschaft entstehen im Jahr 157 Mio. t Abfälle in Form von flüssiger Gülle und Festmist. Davon werden nur 53 % für die Erzeugung von Biogas verwendet. Ein Nachteil dieser Substrate ist der hohe Stickstoffgehalt. Das Ammoniak hemmt als Zellgift aktiv methanogene Mikroorganismen und damit die Methanbildung. Mithilfe von aeroben Verfahren zur Behandlung der Gärreste soll der Ammoniumstickstoff-Gehalt gesenkt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dafür zwei verschiedenen Rührkesselreaktoren im Labormaßstab betrieben.

Der Erste wurde unter anaeroben Bedingungen, um den Prozess der Biogasproduktion abzubilden, betrieben. Hierbei wurde ein Substrat Gemisch aus HTK, Rindermist, Maissilage, Getreideschrot und Rezirkulat verwendet. Der Reaktor wurde insgesamt 566 Tage betrieben. Der gesamte Versuch wurde in drei verschiedene Phasen untergliedert, in denen die Substratzusammensetzung verändert wurde.

In Phase 1 wurde der Reaktor analog zur als Vorlage dienenden Biogasanlage gefüttert. Die Versuchsphase wurde vorrangig durch den kurzzeitigen starken Abfall der Biogasproduktion in der ersten Hälfte der Phase geprägt. Diesem wurde durch die Zugabe aktiver Mikroorganismen, die an ein stickstoffreiches Medium angepasst waren, entgegengewirkt.

In Phase 2 wurde schrittweise die Zugabe der Maissilage verringert und mit HTK ersetzt. Dies hat zu einer tendenziellen Abnahme der spezifischen Gasproduktion von 516 ml/g oTS auf 408 ml/g oTS geführt. Der Methananteil lag durchschnittlich bei $52,9 \pm 1$ %.

In Phase 3 wurde das Rezirkulat anteilig durch stickstoffreduzierten Klarlauf ersetzt. Dieser wurde mithilfe der Nitrifikation/Denitrifikations-Verfahrens in einer Laborkläranlage behandelt. Dabei stieg ab Versuchstag 454 sowohl die Gasbildung an sich als auch die Methanbildung deutlich an auf einen Mittelwert 507 ± 38 ml/g oTS von bzw. 272 ± 19 ml/g oTS.

Der zweite Reaktor wurde als SBR (Sequencing Batch Reactor) unter aeroben Bedingungen 324 Tage betrieben, um das Anammox-Verfahren zu untersuchen und zu etablieren. Der Reaktorinhalt wurde auf die Konzentration von verschiedenen Stickstoffverbindungen analysiert. Dabei wurde ein deutlicher Abbau des Ammoniumstickstoffes verzeichnet. Insgesamt betrug die durchschnittliche Abbauleistung $5,7 \pm 12,4$ % ab Versuchstage 219 steigerte sich diese und lag bei einer Abbauleistung von rund 20 %. Durch eine nachweisbare Hydrazinkonzentration lässt sich dieser Abbau auf vorhandene Anammox-Aktivität zurückführen. Beim Vergleich mit der Laborkläranlage zeigt sich, dass die Nitrifikation/Denitrifikation die Ammoniumstickstoffkonzentration des Substrats um rund 91 % senkt und ist damit effektiver war als das Anammox-Verfahren. Wesentliche Gründe dafür sind das langsame Wachstum der Anammox-Bakterien und ihre schwierige Kultivierung. Auch ist die Regulierung des optimalen Sauerstoffgehaltes eine Herausforderung. Als Weiterführung dieser Arbeit soll die Kombination der Verfahren zur Vergärung von Substratmischungen mit hohem Stickstoffgehalt und anschließender aerober Behandlung der Gärreste mittels Anammox-Verfahren an einer Pilotanlage umgesetzt werden.

9 Summary

German agriculture produces 157 million tonnes of waste per year in the form of liquid manure and solid manure. Of this, only 53 % is used for the production of biogas. One disadvantage of these substrates is the high nitrogen content. As a cell poison, the ammonia actively inhibits methanogenic microorganisms and thus methane formation. The ammonium nitrogen content is to be reduced with the help of aerobic processes for treating the fermentation residues. Within the scope of this work, two different stirred tank reactors were operated on a laboratory scale.

The first was operated under anaerobic conditions in order to reproduce the process of biogas production. A substrate mixture of HTK, cow dung, maize silage, grain meal and recirculate was used. The reactor was operated for a total of 566 days. The entire experiment was divided into three different phases in which the substrate composition was changed.

In phase 1, the reactor was fed analogously to the biogas plant serving as a template. The experimental phase was primarily characterised by the brief sharp drop in biogas production in the first half of the phase. This was counteracted by adding active microorganisms adapted to a nitrogen-rich medium.

In phase 2, the addition of maize silage was gradually reduced and replaced with HTK. This led to a trend decrease in specific gas production from 516 ml/g oTS to 408 ml/g oTS. The methane content was 52.9 ± 1 % on average. In phase 3, the recirculate was proportionally replaced by nitrogen-reduced clear run. This was treated using the nitrification/denitrification process in a laboratory wastewater treatment plant. From test day 454, both gas formation and methane formation increased significantly to a mean value of 507 ± 38 ml/g oTS and 272 ± 19 ml/g oTS, respectively.

The second reactor was operated as an SBR (Sequencing Batch Reactor) under aerobic conditions for 324 days to investigate and establish the anammox process. The reactor contents were analysed for the concentration of various nitrogen compounds. A significant degradation of ammonium nitrogen was recorded. Overall, the average degradation performance was 5.7 ± 12.4 %, which increased from test day 219 onwards to a degradation performance of around 20 %. Due to a detectable hydrazine concentration, this degradation can be attributed to the presence of anammox activity. A comparison with the laboratory treatment plant shows that nitrification/denitrification reduces the ammonium nitrogen concentration of the substrate by about 91 % and is thus more effective than the anammox process. The main reasons for this are the slow growth of the anammox bacteria and their difficult cultivation. Regulating the optimal oxygen content is also a challenge.

As a continuation of this work, the combination of the processes for fermenting substrate mixtures with a high nitrogen content and subsequent aerobic treatment of the fermentation residues using the anammox process is to be implemented at a pilot plant.

Literaturverzeichnis

Bensmann, M. (2021) <Gärdünger-Aufbereitung, Stickstoff eliminieren, Phosphor mit Feststoff exportieren. Biogas Journal. Vol. 4:55-60

Brosowski, A.; Adler, P.; Erdmann, G.; Stinner, W.; Thrän, D.; Mantau, U.; Blanke, C.; Mahro, B.; Hering, T.; Reinholdt, G. (2015): *Biomassepotenziale von Rest- und Abfallstoffen Status Quo in Deutschland.*: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Gülzow-Prüzen

Bracklow, U. (2012): *Einflüsse auf die nachgeschaltete Denitrifikation in Membranbelebungsanlagen.*: Technische Universität Berlin

Breitkopf, A. (2021): *Anzahl der Biogasanlagen in Deutschland in den Jahren 1992 bis 2021.* URL: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167671/umfrage/anzahl-der-biogasanlagen-in-deutschland-seit-1992/>

Chen Y.; Cheng J. J.; Creamer, K. S. (2007) *Inhibition of anaerobic digestion process: A review.* Bioresource Technology. Vol. 99: Page 4044 – 4064

Hendrickx, T.; Driessen, W.; De Reus, P. (2018): *Long-term experience with the Anammox® process - Treatment of industrial effluent, sludge dewatering liquors and the potential for application in mainstream sewage treatment:* Paques bv, P.O. Box 55, 8560 AB Balk, The Netherlands

Dietl, A.; Barends, T. (2016): *Raketentreibstoff in Bakterien.* Forschungsbericht 2016, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung.
URL: https://www.mpg.de/10869417/mpimf_jb_2016

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) (2016): *Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung.*:7. Auflage, Druckerei Weidener, Rostock

Gujer, W. (1993): *Grundlagen der Nitrifikation und der Denitrifikation in Belebungsanlagen.*: VSA-Fortbildungskurse

Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (2016): *Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren.*: 3. Auflage: Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Majer, S.; Kornatz, P.; Daniel-Gromke, J.; Rensberg, N.; Brosowski, A.; Oehmichen, K.; Liebetrau, J. (2018): *Stand und Perspektiven der Biogaserzeugung aus Gülle*: Deutsches Biomasseforschungszentrum GmbH, Leipzig

Raphael, T. (1996): *Umweltbiotechnologie – Grundlagen, Anwendungen und Perspektiven.*: 1. Auflage: Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Rosenwinkel, K.-H.; Kroiss, H.; Dichtl, N.; Seyfried C.-F.; Weiland, P. (2015): *Anaerobtechnik – Abwasser-, Schlamm-, und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung.* 3.Auflage: Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Röske, I.; Uhlmann, D. (2005): *Biologie der Wasser- und Abwasserbehandlung.*: 1. Auflage: Eugen Ulmer KG, Stuttgart

Weinrich, S.; Nelles, M.; (2021): *Basics of Anaerobic Digestion – Biochemical Conversion and Prozess Modelling.*: DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig

Wett, B.; Hell, M. (2008): *Betriebserfahrungen mit dem DEMON[®]-Verfahren zur Deammonifikation von Prozesswasser.* Korrespondenz Abwasser, Abfall. Vol.3: Seite 245 – 253

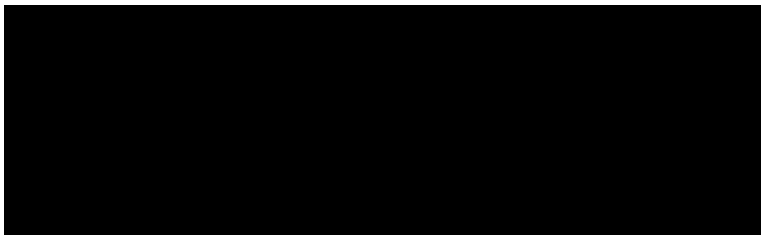
Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Leipzig, den 16.08.2022



Melanie Fritsche