

Mittel gegen Schaumbildung bei der Zuckerrübenvergärung in Biogasanlagen

Lucie Moeller, Andreas Zehnsdorf

Bei der Vergärung von Zuckerrüben kommt es häufig zu beständiger Schaumbildung. Dies ist ein hohes Risiko für Biogasanlagen, weil Gasleitungen verstopfen können. Aus diesem Grund wurde in Schaumtests untersucht, welche Maßnahmen zur Minderung der Schaumentwicklung führen. Im Ergebnis wurde festgestellt, dass allgemein verfügbare Düngemittel wie Harnstoff, Ammoniumnitrat und Kalkstickstoff eine schaumminimierende Wirkung aufweisen. Batch-Gärtests zeigten allerdings eine Hemmung der Biogasbildung bei höheren Konzentrationen dieser Stoffe, sodass bei ihrer Dosierung große Vorsicht geboten ist. Kalkstickstoff erwies sich als völlig ungeeignet, weil dieser Stoff bereits bei niedriger Konzentration die Biogasbildung inhibierte und bei höheren Konzentrationen zum kompletten Stillstand des Gärprozesses führte.

Schlüsselwörter

Anaerobe Vergärung, Biogas, Schaum, Zuckerrübe, Stickstoffdünger, Harnstoff

Die Zuckerrübe stellt unter Berücksichtigung von § 27 Abs. 5 Nr. 1 des EEG 2012 (sog. „Maisdeckel“) eine günstige Alternative zu Mais und Getreide für Biogasanlagenbetreiber dar. Allerdings gibt es zahlreiche Berichte aus der Praxis über Schaumbildung im Fermenter, die mit der Co-Vergärung von Zuckerrübe in Zusammenhang steht. LINDORFER und DEMMIG (2016) berichteten in einer groß angelegten Studie mit 3.100 Biogasanlagen, dass Zuckerrüben 6 % der schaubildenden Substrate ausmachten. In der Fachliteratur werden unterschiedliche Effekte der Prozessführung auf die Schaumbildung bei der Vergärung von Zuckerrübe diskutiert. SUHARTINI et al. (2014) beobachteten, dass unter mesophilen Bedingungen die Neigung des Gärmaterials zu schäumen mit zunehmender organischer Raumbelastung anstieg. LINDORFER und DEMMIG (2016) gaben an, dass sich bei einem Anteil von Zuckerrüben von mehr als 20 % (w/w) im Substratmix (bezogen auf die Feuchtmasse) das Risiko der Schaumbildung stark erhöht. Die Autoren berichteten aber auch von Biogasanlagen, in denen sogar bei 30 % (w/w) Zuckerrüben im Substratmix kein Schaum gebildet wurde. SUHARTINI et al. (2014) zeigten, dass unter thermophilen Bedingungen im Labormaßstab selbst bei einer organischen Belastung von 5 g oTS/(L · d) keine Schaumbildung stattfand. STOYANOVA et al. (2014) wiesen nach, dass in einer zweistufigen Technikumsbiogasanlage bei gleicher organischer Raumbelastung weniger Schaum gebildet wurde als in einem einstufigen Prozess. Allerdings sind die Ergebnisse der Versuche von SUHARTINI et al. (2014) und STOYANOVA et al. (2014) für Bestandsanlagen von geringer Relevanz. Die meisten deutschen landwirtschaftlichen Biogasanlagen sind einstufig und werden im mesophilen Temperaturbereich gefahren (EDER und SCHULZ 2007).

In den genannten Arbeiten wurden verschiedene Substanzen als Ursache der Schaumbildung bei der Vergärung von Zuckerrübe identifiziert. SUHARTINI et al. (2014) fanden im Schaum nicht näher spezifizierte extrazelluläre polymere Substanzen. STOYANOVA et al. (2014) identifizierten aus Zucker-

rüben stammende Pektine als diejenigen Stoffe, die die Viskosität des Gärmaterials erhöhen. Unsere früheren Arbeiten zeigten, dass sowohl Pektine als auch Saccharose zur Schaumbildung in anaerober Vergärung führen können (MOELLER et al. 2015a). Die Schaumneigung dieser beiden Substanzen in ihrer Mischung ist bei der anaeroben Vergärung allerdings höher als die Schaumneigung der einzelnen Stoffe. Diese Erkenntnis ist wichtig, weil Zuckerrüben sowohl Saccharose als auch Pektine enthalten. In MOELLER et al. (2015a) wurde weiterhin dargestellt, dass die Intensität der Schaumbildung, die durch die Vergärung von Zuckerrüben verursacht wird, mit diversen Substanzen beeinflusst werden kann. Die Zugabe von Salzen mit zweiwertigen Kationen führte zu einer Verstärkung der Schaumbildung, die Zugabe von stickstoffhaltigen Verbindungen wie Harnstoff und Ammoniumchlorid milderte die Schaumbildung und veränderte die Schaumstruktur. Um diese Erkenntnisse in der Praxis umsetzen zu können, waren allerdings weitere Untersuchungen nötig. Aus diesem Grund war das Ziel der hier beschriebenen Arbeiten, den Einfluss verschiedener Stickstoffdünger auf die Intensität der Schaumbildung, die durch Zuckerrüben verursacht wird, zu ermitteln. Darüber hinaus sollte der Einfluss der Zugabe der Stickstoffdünger auf die Biogasproduktion untersucht werden, um einer Minderung des Biogasertrags durch die Zugabe der Zusatzstoffe vorzubeugen.

Material und Methoden

Substrate und Gärmaterial

Die Zuckerrübensilage (Trockensubstanz (TS): 18,9 % Feuchtmasse (FM) und organischer Trockensubstanzgehalt (oTS): 79,4 % TS) wurde vom Deutschen Biomasseforschungszentrum gGmbH (DBFZ) zur Verfügung gestellt. Das Gärmaterial für die Schaumversuche stammt aus einer landwirtschaftlichen Biogasanlage in der Nähe von Grimma, das Gärmaterial für die Biogaspotenzialbestimmung stammt aus einer güllebetonten landwirtschaftlichen Biogasanlage bei Leipzig. Die Eigenschaften der Gärmaterialien sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften des Ausgangsgärmaterials für die Schaumversuche und für die Biogaspotenzialbestimmung

	TS in % FM	oTS in % TS	Acetat in mg/L	Propionat in mg/L	Butyrat in mg/L
Gärmaterial für Schaumversuche	7,31	78,9	176	14	< 1
Gärmaterial für Biogaspotenzialbestimmung	4,54	66,3	18	< 1	< 1

FM = Feuchtmasse, oTS = organische Trockensubstanz, TS = Trockensubstanz

Analysen

Die Bestimmungen von TS und oTS wurden nach DIN 12880 und DIN 12879 durchgeführt. Für die weiteren Analysen wurden die Gärmaterialproben durch ein Sieb (Maschenweite 0,75 mm) gegeben. Die so behandelte Probe wurde wie folgt untersucht:

- Analyse der Kohlenstoffkonzentration (TOC: Total Organic Carbon) und der Stickstoffkonzentration (TN: Total Nitrogen) mithilfe eines TOC/TN-Messgeräts (TOC-VCSH/CSN-Analysator mit einer TN-Einheit, Fa. Shimadzu, Japan)
- Bestimmung des Pektingehalts als Galakturonsäure(GS)-Äquivalent in g_{GS}/kg , wie in MOELLER et al. (2015a) dargestellt

Die gesiebte Probe wurde zentrifugiert (20 min, 5.300 rpm und 20 °C, Avanti 30 Zentrifuge, Fa. Beckman, Brea, USA) und die zentrifugierte Probe mithilfe einer Druckfiltration (Druckfiltrationseinheit SM 16 249, Fa. Sartorius, Göttingen, Deutschland, Nylonmembranfilter: Porengröße 0,45 µm, Fa. Whatman, Deutschland) filtriert. In der filtrierten Probe wurden die Konzentrationen der organischen Säuren mithilfe einer Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC mit einem RID-10A Detektor, VA 300/7.8 Nucleogel Ion 300 OA Säule und 0,01 N H₂SO₄ als Eluent, Fa. Shimadzu, Japan) und der Ammoniumstickstoff nach DIN 38406 E5 (Testkit Spectroquant mit Messbereich 0,01–3 mg/L NH₄-N, Fa. Merck, Deutschland) bestimmt.

Batch-Schaumversuche

Die Schaumversuche wurden wie in MOELLER et al. (2015b) beschrieben durchgeführt. Das frische Gärmaterial (Tabelle 1) wurde durch ein 10-mm-Sieb gegeben. In eine 1-L-Schottflasche wurden 40 g Zuckerrübensilage (entspricht einer organischer Belastung von 13 g/(L · d)) und je nach Versuch eine spezifische Menge Zusatzstoff eingewogen. Als Zusatzstoffe wurden in erster Linie Verbindungen ausgesucht, die auch als Düngemittel in der Landwirtschaft genutzt werden. Dabei handelte es sich um Ammoniumnitrat (Fa. Merck KGaA, Deutschland), Ammoniumsulfat (Fa. Riedel de Haën, Deutschland), Harnstoff (Fa. Riedel de Haën, Deutschland), Kaliumnitrat (Fa. Merck KGaA, Deutschland) und Kalkstickstoff geperlt (Fa. Beckmann & Brehm, Deutschland). Im ersten Schaumversuch wurden pro Schaumtest 2,5 g/kg stickstoffhaltige Verbindungen zugegeben. Im zweiten Schaumversuch wurden 0 g/kg, 0,25 g/kg, 0,5 g/kg, 1,25 g/kg, 2,5 g/kg und 5 g/kg Harnstoff oder Ammoniumnitrat für die Schaumtests verwendet. Darüber hinaus wurden Schaumtests mit 0,5 g/kg oder 2,5 g/kg Natriumhydrogencarbonat und 0,5 g/kg oder 2,5 g/kg Natriumcarbonat durchgeführt.

Das Gemisch wurde mit Gärmaterial auf 500 g ergänzt, gründlich gerührt und in einem Wasserbad bei 38 °C temperiert. Um die Druckentlastung zu gewährleisten, wurde der Flaschendeckel nur halb verschlossen. Nach 18 Stunden Reaktionszeit wurde die Intensität der Schaumbildung bewertet. Jede Variante wurde in mindestens doppelter Ausführung angesetzt. Darüber hinaus wurde ein Kontrollansatz mit 500 g Gärmaterial ohne Zusätze mitgeführt. Da die Zuckerrübe im Gärmaterial keine klare Schaumschicht bildet, wurde die Differenz des Volumens zwischen dem jeweiligen Schaumtest und dem Kontrollansatz bezogen auf die Volumenänderung im Schaumtest nur mit Zuckerrübe für die Auswertung genutzt (Gleichung 1):

$$\text{Relative Volumenzunahme in \%} = \frac{(h_{\text{test}} - h_{\text{control}}) \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2}{(h_{\text{SBS}} - h_{\text{control}}) \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 1})$$

h: Höhe des Gärmaterials in der Testflasche am Versuchsende (Kontrolle = Testflasche mit Gärmaterial ohne Zugabe von Substraten und Zusatzstoffen; ZRS = Schaumtest mit Zugabe von 20 g/kg Zuckerrübensilage; Test = Schaumtest mit Zugabe von 20 g/kg Zuckerrübensilage und dem zu testenden Stoff)
d: Durchmesser der Testflasche (d = 8,5 cm)

Batch-Gärtests

Die Batch-Gärtests wurden entsprechend der Richtlinie VDI 4630 durchgeführt. Das Gärmaterial (Tabelle 1) wurde zunächst über ein 5-mm-Sieb gegeben und dann eine Woche bei 37 °C in einem Inkubator zur Ausgärung belassen. Für die Batch-Gärtests wurden 240 g Gärmaterial mit 5 g Zuckerrübensilage und einer entsprechenden Menge Zusatzstoffe vermischt. Jede Variante wurde in dreifacher Ausführung angesetzt. Die Ansätze wurden bei 37 °C in einem Wasserbad inkubiert und das produzierte Biogas wurde in Glassäulen mit angesäuerter gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. Die Flaschen wurden jeden Tag einmal kurz geschüttelt. Die Biogasbildung wurde täglich abgelesen und zweimal wöchentlich wurde in jedem Ansatz die Methankonzentration mittels Gaschromatographie (Agilent GC 6850 WLD, Fa. Agilent Technologies, USA) gemessen. Das Biogasvolumen wurde auf Standardbedingungen (273,15 K, $1,01325 \times 10^5$ Pa) normiert.

Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel des ersten Schaumversuchs war es, den Einfluss der Zugabe von stickstoffhaltigen Verbindungen bei der Vergärung von Zuckerrübe auf die Intensität der Schaumbildung zu untersuchen. Im Ergebnis hatten alle genutzten Stickstoffdünger eine reduzierende Wirkung auf die Schaumentwicklung (Abbildung 1). Den stärksten Einfluss zeigte der Kalkstickstoff, der die Schaumbildung fast komplett unterbunden hat. Die schwächste Wirkung wies Ammoniumsulfat auf, das die Schaumbildung um 42 % reduzierte, gefolgt von Kaliumnitrat, das eine Reduzierung der Schaumbildung um 57 % im Vergleich zum Schaumtest mit Zuckerrübensilage zur Folge hatte.

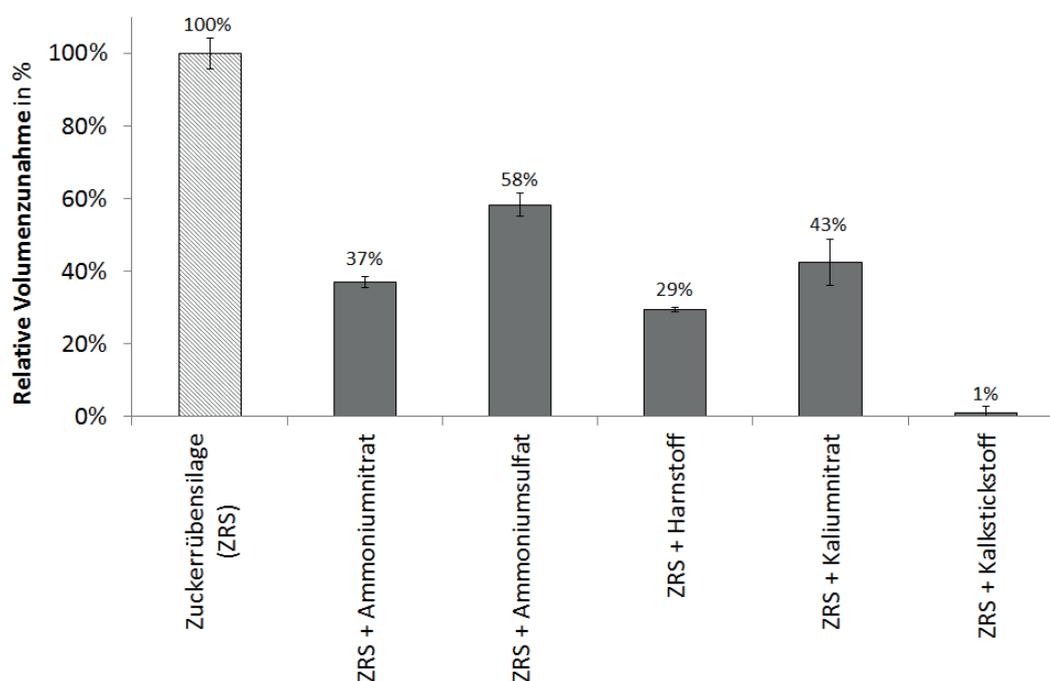


Abbildung 1: Relative Volumenzunahme in Schaumtests mit zusätzlich 2,5 g/kg stickstoffhaltigen Verbindungen

Für die Nutzung der Stickstoffdünger zur Bekämpfung der Schaumbildung in Biogasanlagen ist es notwendig zu wissen, wie die Biogasproduktion dadurch beeinflusst wird. Aus diesem Grund wurde das Biogaspotenzial von Zuckerrüben in Kombination mit den drei wirkungsvollsten Mitteln Kalkstickstoff, Harnstoff und Ammoniumnitrat ermittelt (Tabelle 2). Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe kleiner Mengen von Harnstoff und Ammoniumnitrat mit einer Menge von 0,25 g/kg im Versuchsansatz keinen negativen Einfluss auf die Biogasbildung hatten. Im Fall von Kalkstickstoff wurde bereits bei einem niedrigen Massenanteil von 0,25 g/kg eine um 23 % niedrigere Biogasausbeute als im Fall von Zuckerrübensilage ohne Zusätze erreicht. Mit zunehmendem Massenanteil wurde allerdings bei allen Zusatzstoffen die Biogasproduktion gehemmt. Die stärkste Hemmung verursachte Kalkstickstoff, bei dem ab einer Menge von 1,25 g/kg kein Biogas mehr gebildet wurde. Im Fall von 2,5 g/kg Kalkstickstoff war zudem keine Beprobung der Gasphase möglich, da durch den Unterdruck in der Gärflasche die Gasschläuche mit Sperrflüssigkeit befüllt waren. Bei Anstieg der Ammoniumnitratmenge auf 1,25 g/kg war die Inhibierung der Biogasbildung stärker als bei Harnstoff. Im Fall von Harnstoff wurde weiterhin beobachtet, dass mit zunehmendem Anteil der Methangehalt im Biogas anstieg. Bei Harnstoff und Ammoniumnitrat hatte zudem auch der pH-Wert des Gärmaterials am Versuchsende mit zunehmender Dosierung eine leicht ansteigende Tendenz.

Tabelle 2: Biogaspotenzial, Methangehalt im Biogas und End-pH-Wert in Ansätzen von 12,5 g/kg Zuckerrübensilage (ZRS) in Kombination mit verschiedenen Masseanteilen von stickstoffhaltigen Verbindungen Harnstoff (HS), Ammoniumnitrat (AN) und Kalkstickstoff (KS)

Ansatz	Biogasertrag	Methankonzentration im Biogas am Versuchsende	pH-Wert am Versuchsende
	in L/kg oTS	in % CH ₄	-
Harnstoff (HS):			
ZRS	735 ± 43	59 ± 2,0	7,21 ± 0,00
ZRS + 0,25 g/kg HS	728 ± 21	59 ± 1,9	7,23 ± 0,01
ZRS + 1,25 g/kg HS	571 ± 15	60 ± 3,0	7,34 ± 0,01
ZRS + 2,5 g/kg HS	349 ± 78	65 ± 0,1	7,53 ± 0,01
Ammoniumnitrat (AN):			
ZRS	677 ± 16	59 ± 0,4	7,28 ± 0,06
ZRS + 0,25 g/kg AN	688 ± 36	58 ± 1,3	7,25 ± 0,01
ZRS + 1,25 g/kg AN	494 ± 2,6	61 ± 1,1	7,33 ± 0,02
ZRS + 2,5 g/kg AN	431 ± 1,7	59 ± 1,0	7,48 ± 0,02
Kalkstickstoff (KS):			
ZRS	752 ± 0,0	58 ± 0,0	7,17 ± 0,01
ZRS + 0,25 g/kg KS	577 ± 34	59 ± 2,8	7,18 ± 0,02
ZRS + 1,25 g/kg KS	0	21 ± 1,6	6,93 ± 0,01
ZRS + 2,5 g/kg KS	0	nicht bestimmbar	7,14 ± 0,05

Das Methanpotenzial von Zuckerrübensilage bewegte sich zwischen 405 und 436 L CH₄/kg oTS und lag somit im Bereich der bereits publizierten Daten. GISSÉN et al. (2014) ermittelten bei Zuckerrübe ein Methanpotenzial von 419 m³ CH₄/t oTS. Die Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft berechnete, dass das theoretische Biogaspotenzial für frische Zuckerrübe bei 696 L/kg oTS liegen

sollte (LFL 2016). Mit durchschnittlich 721 L/kg oTS liegen die hier ermittelten Gaspotenziale über diesem theoretischen Wert.

Nitrat ist ein Elektronenakzeptor im Energiemetabolismus und stellt damit eine Konkurrenz für die mikrobiologische Methansynthese dar (ZUMFT 1997). SHENG et al. (2013) stellten allerdings fest, dass die Zugabe von weniger als 0,75 g/L Nitrat-Stickstoff zu keiner Inhibierung der Methanproduktion führt. Die Addition von 0,5 g/L $\text{NO}_3\text{-N}$ führte sogar zu einer Erhöhung der Methanausbeute um 11,8 % im Vergleich zum Ansatz ohne Zugabe von $\text{NO}_3\text{-N}$. Im Fall der in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse konnte diese Beobachtung nicht bestätigt werden, weil die Differenz zwischen dem Biogasertrag der ZRS und der ZRS bei Zugabe von 0,25 g/kg Ammoniumnitrat nur marginal war. In MOELLER et al. (2016) wurde die Nutzung der Ammoniumnitrat-Harnstoff-Lösung (AHL mit 28 % Stickstoff) zur Schaumbekämpfung bei Vergärung von Zuckerrübensilage in einer Praxisanlage dokumentiert. Es wurde kein negativer Einfluss auf die täglich produzierte Strommenge beobachtet, der Rückschlüsse auf eine negative Beeinflussung der Biogasbildung zulässt.

Als Resultat der Versuche zur Ermittlung der Gaspotenziale wurde festgestellt, dass Kalkstickstoff für die Nutzung als stickstoffspendende Substanz in Biogasanlagen nicht geeignet ist. Die Ergebnisse zeigten, dass in diesem Fall die Minderung der Schaumbildung auf eine starke Hemmung der Biogasbildung zurückzuführen war. Weiterhin wurde ermittelt, dass bei den Anteilen von Harnstoff und Ammoniumnitrat (2,5 g/kg), die im Schaumversuch (Abbildung 1) genutzt wurden, die Biogasproduktion bereits gehemmt ist. Um auszuschließen, dass auch in diesem Fall der Minderung der Schaumbildung die gestörte Biogasbildung zugrunde liegt, wurde ein Schaumversuch mit verschiedenen Dosierungen von Harnstoff durchgeführt. Dabei wurde nachgewiesen, dass selbst geringe Mengen von Harnstoff eine schaumreduzierende Wirkung zeigten (Abbildung 2).

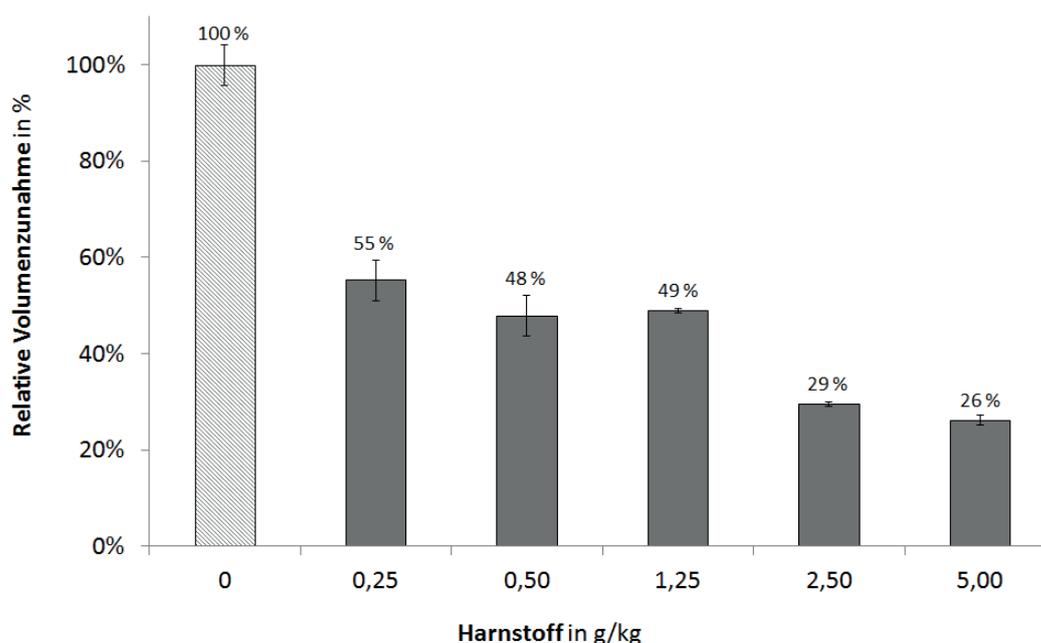


Abbildung 2: Relative Volumenzunahme in Schaumtests mit 20 g/kg ZRS und 0 bis 5 g/kg Harnstoff

Die Zugabe von 0,25 g/kg Harnstoff in Schaumtests (entspricht einem Verhältnis Harnstoff zu ZRS von 1 : 12, bezogen auf TS) führte zur Reduzierung der relativen Volumenzunahme um 42 % im Vergleich zu ZRS ohne Zugabe von Harnstoff. Die weitere Erhöhung der Harnstoffanteile verbesserte den Effekt der Schaumreduzierung zuerst nur wenig, ab 2,5 g/kg Harnstoff (entspricht einem TS-Verhältnis Harnstoff zu ZRS von 1 : 1,2) wurde die Schaumreduzierung stärker. Dies ist die Folge der beginnenden Hemmung der Biogasbildung, wie für das TS-Verhältnis Harnstoff zu ZRS von 1 : 1,5 bei 0,25 g/kg Harnstoff im Versuchsansatz bei der Gärpotenzialmessung beschrieben, bei dem weniger ZRS zugegeben wurde (Tabelle 2).

Die Wirkung von Harnstoff auf die anaerobe Vergärung von ZRS wurde näher untersucht, indem Gärprodukte und Schäume aus den Schaumtests mit 1) 2,5 g/kg Harnstoff, 2) 20 g/kg ZRS und 3) 2,5 g/kg Harnstoff mit 20 g/kg ZRS analysiert wurden. Zunächst wurde das Aussehen der Schaumtests ausgewertet. Die Oberfläche des Schaums in Schaumtests mit ZRS ohne Zugabe von Harnstoff wies eine inhomogene Struktur auf, war hell und zeigte große Gasblasen mit unregelmäßiger Form. Der Schaum nach der Zugabe von Harnstoff zur ZRS sah völlig anders aus. Die Oberfläche des Schaums war glatt und dunkel und die Gasblasen waren kleiner und homogener verteilt. Der untere Teil der Schaumschicht war hell mit ähnlicher Struktur wie im Fall von Schaumtest mit ZRS ohne Harnstoff.

Die Analysenergebnisse zeigten, dass der Harnstoff eine Erhöhung des pH-Wertes um 0,6 im Vergleich zu Referenz verursachte (Tabelle 3). Diese Differenz ist auch in den Schaumtests mit ZRS zu sehen: die Differenz der pH-Werte der Gärprodukte lag bei 0,5 und die der Schäume bei 0,6. Die Zugabe von Harnstoff führte auch zu einer deutlichen Verschiebung des TOC/TN-Verhältnisses. Während ZRS eine Steigerung des TOC/TN-Verhältnisses im Gärprodukt um 1,4 im Vergleich zur Referenz zur Folge hatte, verursachte der stickstoffreiche Harnstoff selbst eine Senkung des TOC/TN-Verhältnisses im Gärprodukt um 1,39 im Vergleich zur Referenz. Harnstoff in Kombination mit ZRS senkte das TOC/TN-Verhältnis im Gärprodukt um 0,9 im Vergleich zu Referenz. Die Zugabe von Harnstoff hatte auch die Erhöhung der Konzentration von Ammoniumstickstoff zur Folge. Dieser Effekt kann die Inhibierung der Biogasproduktion bei höheren Harnstoffkonzentrationen (Tabelle 2) erklären.

Tabelle 3: Ergebnisse der Analyse der Gärprodukt und Schäume aus Schaumversuchen mit 20 g/kg Zuckerrübensilage und 2,5 g/kg Harnstoff in verschiedenen Kombinationen

	pH	TOC in g/L	TN in g/L	TOC/TN	NH ₄ -N in g/L
Referenz (Gärprodukt)	8,4	75	23	3,27	0,79
Harnstoff (Gärprodukt, <i>kein Schaum</i>)	9,0	196	104	1,88	1,58
Zuckerrübensilage (ZRS)					
Gärprodukt	7,9	203	43	4,72	0,83
Schaum	8,2	207	44	4,69	0,82
ZRS + Harnstoff					
Gärprodukt	8,4	174	72	2,36	1,80
Schaum	8,8	192	82	2,30	1,79

Die Analysenergebnisse legen zwei Mechanismen der Wirkungsweise des Harnstoffs nahe: eine pH-steigernde Wirkung und eine Korrektur des C/N-Verhältnisses. Diese Annahmen werden im weiteren Text diskutiert. LINDORFER und DEMMIG (2016) gaben an, dass die Wirkung von Harnstoff auf einer Pufferung des pH-Wertes im Fermenter durch Bindung der gebildeten flüchtigen organischen Säuren basiert. Die Autoren vermuteten eine Erhöhung der Alkalinität des Fermenterinhalt als Wirkung des Harnstoffs. Dies geschieht aufgrund der enzymatischen Umwandlung von Harnstoff zu Ammoniumcarbonat. Im Schaumtest mit Harnstoff ohne ZRS wurde tatsächlich eine deutlich höhere Ammoniumstickstoff-Konzentration gemessen als in der Referenz (Tabelle 3). Der pH-Wert ist in diesem Test ebenso merklich angestiegen. Diese Tendenz konnte auch im Fall von Ammoniumnitrat beobachtet werden (Tabelle 2).

Eine Überprüfung, bei der ein Schaumtest mit 0,5 g/kg Ammoniumcarbonat und 20 g/kg ZRS durchgeführt wurde, zeigte eine relative Volumenzunahme von 46 %. Somit hatte 0,5 g/kg Ammoniumcarbonat einen vergleichbaren Effekt auf die Schaumbildung bei Zuckerrüben wie Harnstoff (Abbildung 2). Der pH-Wert im Schaumtest mit 0,5 g/kg Ammoniumcarbonat stieg um 0,3 im Vergleich zum Schaumtest mit ZRS an. Die Erhöhung des Ammoniumcarbonats auf 2,5 g/kg führte zur weiteren Steigerung des pH-Wertes um 0,3 bei marginaler Minderung der Schaumbildung (relative Volumenzunahme: 42 %).

LINDORFER und DEMMIG (2016) führten weiterhin Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat als puffernde Substanzen auf, die neben Harnstoff in Biogasanlagen eingesetzt werden. Eigene Untersuchungen zeigten, dass die Zugabe von 2,5 g/kg Na_2CO_3 zu einer deutlichen Erhöhung des pH-Wertes um 0,7 führte. Darüber hinaus lag die relative Volumenzunahme bei nur 47 %. Die Schaumblasen waren deutlich kleiner und regelmäßiger als im Fall des Schaumversuchs mit ZRS ohne Zusätze. Natriumhydrogencarbonat hatte einen nicht so starken Effekt wie Natriumcarbonat. Bei gleicher Anwendungsmenge betrug die pH-Wert-Erhöhung nur 0,3 und die relative Volumenzunahme lag bei 72 %.

Die zweite Annahme war, dass der Harnstoff den Stickstoffgehalt im Gärmaterial erhöht und somit das C/N-Verhältnis des Substratmixes im Fall von kohlenstoffreichen Substraten verbessert. Die wichtige Rolle des C/N-Verhältnisses im Substratmix für die anaerobe Vergärung ist bekannt. Als optimal wird das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff zwischen 30 : 1 und 10 : 1 angegeben (EDER und SCHULZ 2007). Ist das Verhältnis zu hoch, fehlt der Stickstoff als entscheidender Baustein für die Produktion von Enzymen. Diese sind aber für die Hydrolyse der Makromoleküle wie Proteine und Kohlenhydrate essenziell. Es kommt zur Anreicherung dieser polymeren Stoffe, die die produzierten Biogasblasen stabilisieren. Infolgedessen entsteht Schaum oder es kommt zur Aufblähung des Fermenterinhalt. Die Zuckerrübe ist ein kohlenstoffreiches Substrat. Eluate von geschnittener Zuckerrübe zeigten ein C/N-Verhältnis von bis zu 31 : 1 (MOELLER et al. 2015a), im Fall von fein geriebener Zuckerrübe sogar bis zu 48 : 1. Die Zuckerrübe enthält 76,8 % Wasser, 14 % Saccharose und 5,5 % Mark (FAO/EBRD 1999). Das Mark ist wasserunlöslich und enthält unter anderem 21,5–23 % Pektine (Uronsäuren) und 7–8 % Protein (MICHEL et al. 1988), die mit Schaumbildung in anaerober Vergärung in Verbindung gebracht werden (GANIDI et al. 2009, WANG et al. 2012). Gerade Saccharose und Pektine sind Kohlenhydrate, die keinen Stickstoff enthalten. Die Analysen der Gärprodukte im Schaumversuch zeigten, dass die Nutzung der ZRS als Substrat die Erhöhung des Pektin gehaltes von 0,118 $\text{g}_{\text{GS}}/\text{kg}$ in der Referenz auf 0,263 $\text{g}_{\text{GS}}/\text{kg}$ zur Folge hatte. Wurde die Zuckerrübe allerdings mit Harnstoff vermengt, lag die Menge am Versuchsende bei 0,207 $\text{g}_{\text{GS}}/\text{kg}$. Dies zeigt, dass die Zugabe von Harnstoff im hier vorliegenden Fall die Abbauaktivität des Polysaccharides Pektins vorantreibt.

Ist allerdings der C/N-Quotient zu niedrig, kommt es aufgrund eines zu hohen Ammoniakgehalt zur Hemmung der Bakterien. Dieser Zustand äußert sich durch eine gestörte Biogasproduktion. Vor der Zugabe von stickstoffhaltigen Stoffen sollte daher unbedingt der bereits vorliegende Ammoniumstickstoffgehalt im Gärmaterial untersucht werden, um der etwaigen Ammoniakinhibierung vorzubeugen. Bezüglich optimaler Ammoniumstickstoff-Konzentration gibt es in der Literatur keine einheitlichen Angaben. EDER und SCHULZ (2007) weisen darauf hin, dass die Hemmung der Bakterien durch Ammoniak sowohl von der Temperatur als auch vom pH-Wert abhängig ist. So kann eine Ammoniumstickstoff-Konzentration mit 3 g/L bei 38 °C und pH 7 unkritisch sein. Bei gleicher Temperatur und pH 8 kann hingegen bereits 1 g/L NH₄-N im Gärmaterial eine beginnende Ammoniakhemmung verursachen. Allerdings kann sich die Biozönose auch auf hohe Ammoniumstickstoff-Gehalte adaptieren. Es sind stabil laufende anaerobe Prozesse bei bis zu 6 g/L NH₄-N beschrieben worden (HANSEN et al. 1998).

Schlussfolgerungen

Die Schaumbildung bei der Vergärung von Zuckerrübe kann mithilfe von Harnstoff effektiv gemindert werden. Diese Substanz führte bereits bei einer Zugabemenge von 0,25 g/kg Harnstoff zur Reduzierung der Volumenzunahme der Gärmasse im Schaumtest um 45 %. Auf der Basis der Batch-Versuche wird von der Nutzung von Kalkstickstoff für Biogasanlagen ausdrücklich abgeraten, weil schon bei einem Massenanteil von 1,25 g/kg Kalkstickstoff im Batch-Gärversuch die Biogasbildung vollkommen zum Erliegen kam.

Literatur

- Eder, B.; Schulz, H. (2007): Der Biogas-Prozeß. In: Biogas Praxis, ökobuch Verlag, Staufen bei Freiburg, S. 17–40
- FAO/EBRD (1999): Agribusiness Handbooks, vol. 4 – Sugar Beets/White Sugar. pp. 35–43
- Ganidi, N.; Tyrrel, S.; Cartmell, E. (2009): Anaerobic digestion foaming causes – a review. *Bioresource Technology* 100, pp. 5546–5554. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.024>
- Gissén, C.; Prade, T.; Kreuger, E.; Nges, I.A.; Rosenqvist, H.; Svensson, S.-E.; Lantz, M.; Mattsson, J. E.; Börjesson, P.; Björnsson, L. (2014): Comparing energy crops for biogas production – yields, energy input and costs in cultivation using digestate and mineral fertilisation. *Biomass Bioenergy* 64, pp. 199–210
- LfL (o. J.): Biogasausbeuten-Datenbank. http://www.lfl.bayern.de/iba/energie/049711/?sel_list=22%2Cb&anker0=substratanker#substratanker, Zugriff am 05.09.2016
- Lindorfer, H.; Demmig, C. (2016): Foam formation in biogas plants – A survey on causes and control strategies. *Chemical Engineering and Technology* 39, pp. 620–626, <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201500297>
- Hansen, K.H.; Angelidaki, I.; Ahring B. K. (1998) Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Research* 32, pp. 5–12, [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00201-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00201-7)
- Michel, F.; Thibault, J.F.; Barry, J.L. (1988): Preparation and characterisation of dietary fibre from sugar beet pulp. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 42, pp. 77–85, <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.2740420109>
- Moeller, L.; Lehnig, M.; Schenk, J.; Zehnsdorf, A. (2015a): Foam formation in biogas plants caused by anaerobic digestion of sugar beet. *Bioresource Technology* 178, pp. 270–277, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.098>
- Moeller, L.; Eismann, F.; Wißmann, D.; Nägele, H.-J.; Zielonka, S.; Müller, R.A.; Zehnsdorf, A. (2015b): Innovative test method for the estimation of the foaming tendency of substrates for biogas plants. *Waste Management* 41, pp. 39–49, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.031>

- Moeller, L.; Zehnsdorf, A. (2016): Process upsets in a full-scale anaerobic digestion bioreactor: over-acidification and foam formation. *Energy, Sustainability and Society* 6, <http://dx.doi.org/10.1186/s13705-016-0095-7>
- Sheng, K.; Chen, X.; Pan, J.; Kloss, R.; Wei, Y.; Ying, Y. (2013): Effect of ammonia and nitrate on biogas production from food waste via anaerobic digestion. *Biosystems Engineering* 116, pp. 205–212, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2013.08.005>
- Stoyanova, E.; Forsthuber, B.; Pohn, S.; Schwarz, C.; Fuchs, W.; Bochmann, G. (2014): Reducing the risk of foaming and decreasing viscosity by two-stage anaerobic digestion of sugar beet pressed pulp. *Biodegradation* 25, S. 277–289, <http://dx.doi.org/10.1007/s10532-013-9659-9>
- Suhartini, S.; Heaven, S.; Banks, C. J. (2014): Comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of sugar beet pulp: performance, dewaterability and foam control. *Bioresource Technology* 152, pp. 202–211, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.010>
- Wang, Y.; Majak, W.; McAllister, T. (2012): Frothy bloat in ruminants: cause, occurrence, and mitigation strategies. *Animal Feed Science and Technology* 172, pp. 103–114, <http://dx.doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2011.12.012>
- Zumft, W. G. (1997): Cell Biology and Molecular Basis of Denitrification. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 61, pp. 533–616

Autoren

Dr.-Ing. Lucie Moeller ist wissenschaftliche Mitarbeiterin und **Prof. Dr.-Ing. Andreas Zehnsdorf** ist Leiter der AG Bioprozesstechnik am Umwelt- und Biotechnologisches Zentrum (UBZ), Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, E-Mail: lucie.moeller@ufz.de.

Danksagungen

Das Projekt wurde durch den Impuls- und Vernetzungsfonds der Helmholtz-Gemeinschaft (PD-083) finanziert. Ein Teil der Ergebnisse wurde im Rahmen der Praxisarbeit von Frau Isabell Weickardt erarbeitet; die Autoren bedanken sich für ihre Hilfe. Den Mitarbeitern der Departments Technische Umweltchemie und Analytik am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung danken die Autoren für ihre Unterstützung bei den Analysen.