

## Aktueller Status und Marktperspektiven der Biogasadditive

Andreas Krieg, Torsten Fischer  
Krieg & Fischer Ingenieure GmbH  
Hannah-Vogt-Str. 1  
D-37085 Göttingen  
[www.kriegfischer.de](http://www.kriegfischer.de)

### Prolog

Biogas und Anekdoten. Sie haben etwas Gemeinsames: 1) sie sind subjektiv wahr und 2) sie lassen sich selten verifizieren.

Die bisherigen Vorträge und Veröffentlichungen über den Einsatz von Additiven in Biogasanlagen sind überwiegend aus diesem Genre und nicht wissenschaftlich fundiert. Auch jene belegen in der Regel nur, dass eine Änderung im Gärprozess eingetreten ist. Ein – nachvollziehbarer – Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung bleibt für den Interessierten im Dunkeln.

### Historie und Informationsstand

Ein Experte resümierte: „Man muss ... viel falsch machen, damit kein Gas kommt.“  
PERWANGER, 1988.

Die maßgeblichen Einflussgrößen auf den anaeroben Abbau sind:

- Temperatur
- Pufferkapazität
- Sauerstoff und Redoxpotential
- Wasserstoffpartialdruck
- Makro- und Mikronährstoffe
- Organische und anorganische Hemmstoffe
- Verweilzeit
- Raumbelastung

Während vor geraumer Zeit landwirtschaftlich betriebene Biogasanlagen auf Basis von Gülle und Mist mit Raumbelastungen weit unter  $1 \text{ kg oTS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  betrieben wurden, sind heute Anlagen mit der drei- bis fünffachen Raumbelastung die Regel. Die Verfahren – ein- oder mehrstufig – wurden im Prinzip beibehalten. Die Betriebe sind klar getrennt in Abfallanlagen und solche, die nachwachsende Rohstoffe (NaWaRo) vergären.

Die Gründe der Aktualität der Biogasadditive sind zusammengefasst:

- Stark reduzierter bzw. kein Anteil an Gülle oder Mist im Gärsubstrat
- Vergleichsweise hohe organische Raumbelastung

Der anaerobe Abbauprozess – auch gemischte Säuregärung genannt – unterliegt vielfältigen Einflüssen technischer wie auch milieubedingter Natur. Der Schlamm im Gärbehälter wurde einmal treffend als „Ursuppe“ bezeichnet. WOLF, 2004.

In nunmehr neun Jahrzehnten Geschichte gezielter kommunaler und industrieller Abwasserreinigung wurde hinsichtlich der Versorgung der komplexen Matrix der Mikroorganismen mit Makro- und Mikronährstoffen viel geforscht und publiziert. Insbesondere bei stofflich einseitig zusammengesetzter organischer Schlämme und bei Verfahren mit hoher Leistungsdichte – Raum-Zeit-Ausbeute.

Für den Zellstoffwechsel müssen diverse Spurenelemente in ihrer Hydratform zur Verfügung stehen. Die bis heute gebräuchlichen Literaturquellen sind hier – der Vollständigkeit halber – dargestellt.

**Tabelle 1:** Mikronährstoffversorgung für den anaeroben Abbau, Konzentrationsangaben aus diversen Quellen

Element	Einheit	Konzentration		
		nach 1)	nach 2)	nach 3)
Eisen	mg/l OS	k.A.	10 – 200	1 - 10
Nickel	mg/l OS	0,006	0,5 – 30	0,005 – 0,5
Kobalt	mg/l OS	0,06	0,5 – 20	0,003 – 0,06
Molybdän	mg/l OS	0,05	0,1 – 0,35	0,005 – 0,05
Selen	mg/l OS	0,008	0,1 – 0,35	0,08
Wolfram	mg/l OS	k.A.	0,1 – 0,35	0,1 – 0,4
Chrom	mg/l OS	0,005 - 50	k.A.	k.A.
Mangan	mg/l OS	0,005 - 50	k.A.	k.A.
Blei	mg/l OS	0,02 - 200	k.A.	k.A.

- Index:**1) SAHM, H. 1981: Erforderliche Konzentration für einen optimalen anaeroben Abbau  
 2) KLOSS, R. 1986: Physikalisch-chemische Mindestanforderungen an den Biogasprozess  
 3) SEYFRIED, C.F. 1990: Günstige Konzentration gelöster Spurenelemente im Anaerobreaktor

Auffallend und wenig hilfreich sind die teilweise sehr hohen Spannen bei den Konzentrationsangaben. Es liegt zum Teil daran, dass viele Quellen zusammengefasst wurden, vgl. SEYFRIED, C.F. 1990.

Unterzieht man Zellschubstanz einer Elementaranalyse, finden sich vor erwähnte Metalle wieder. Allein aus deren Vorhandensein und Konzentration kann aber nicht auf einen Bedarf geschlossen werden.

**Tabelle 2:** Elementaranalyse von Methanbakterien

<b>Methanbakterien (durchschnittliche Zusammensetzung):</b>			
<b>Kohlenstoff</b>	<b>42,0</b>	<b>Gew. %</b>	<b>Zink</b> <b>244 ppm</b>
<b>Wasserstoff</b>	<b>11,3</b>	<b>Gew. %</b>	<b>Nickel</b> <b>101 ppm</b>
<b>Stickstoff</b>	<b>6,3</b>	<b>Gew. %</b>	<b>Cobalt</b> <b>50 ppm</b>
<b>Phosphor</b>	<b>1,7</b>	<b>Gew. %</b>	<b>Molybdän</b> <b>38 ppm</b>
<b>Kalium</b>	<b>1,6</b>	<b>Gew. %</b>	<b>Mangan</b> <b>11 ppm</b>
<b>Schwefel</b>	<b>1,0</b>	<b>Gew. %</b>	
<b>Natrium</b>	<b>1,0</b>	<b>Gew. %</b>	
<b>Magnesium</b>	<b>0,31</b>	<b>Gew. %</b>	
<b>Kalzium</b>	<b>0,25</b>	<b>Gew. %</b>	
<b>Eisen</b>	<b>0,15</b>	<b>Gew. %</b>	

Quelle: agrafarm, Dr. H. Zellmann, 2006

Aktuelle Veröffentlichungen vermitteln den Anschein von neueren Erkenntnissen dadurch, dass alte Ergebnisse über zeitnahe Quellen zitiert werden. Hierbei gehen die Grundlagen der Ergebnisse, wie Material und Methoden, verloren. Die Daten sind aus dem Zusammenhang gerissen.

**Tabelle 3:** Hemmende bzw. Toxische Konzentration verschiedener Stoffe

<b>Substanz</b>	<b>Einheit</b>	<b>Konzentration <sup>1)</sup></b>
Chrom	mg/l OS	200
Nickel	mg/l OS	50 - 200
Kupfer	mg/l OS	50 - 100
Zink	mg/l OS	10 - 100
Cadmium	mg/l OS	70
Blei	mg/l OS	10 - 30
Ammoniak (NH <sub>3</sub> )	mg/l OS	30 - 100
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/l OS	4.000 – 6.000
Sulfide (H <sub>2</sub> S)	mg/l OS	25 - 200
Natrium	mg/l OS	3.500 – 6.000
Kalium	mg/l OS	2.500 – 5.000
Kalzium	mg/l OS	2.500 – 5.000
Mangan	mg/l OS	1.000 – 1.500

**Index: 1)** SEYFRIED, C.F. 1990: Hemmende bzw. Toxische Konzentration  
 verschiedener Stoffe in der flüssigen Phase des Reaktorinhalts

Frei nach Louis PASTEUR, er hat den Begriff der Gärung eingeführt, zitiert: „Die  
 Mikrobe ist nichts, das sie umgebende Milieu ist alles.“

Daher wirken sämtliche Nährsalze und andere Substanzen in zunehmender  
 Konzentration auf die Mikroorganismen irgendwann inhibierend bzw. abtötend.  
 Grenzkonzentrationen hinsichtlich der Spurenelemente (Metalle) sowie Stickstoff-  
 und Schwefelverbindungen wurden ebenfalls untersucht. Auch hier sind  
 Konzentrationsspannen dokumentiert.

Die am Faulungsprozess beteiligten Mikroorganismen scheinen extrem  
 anpassungsfähig zu sein. Zeiträume extrem niedriger Stoffkonzentrationen oder  
 hoher Drücke werden schadlos überdauert. Die Biogasanlagen werden aus  
 ökonomischen Gründen dagegen mit teilweise extrem hohen Konzentrationen  
 betrieben. Das führt im Einzelfall zum Zusammenbrechen des vollständigen  
 anaeroben Abbaus, das bedeutet, dass die Methanbildung zum Erliegen kommt.

Dem Betreiber stehen einfach gehaltene Korrektorempfehlungen zur Verfügung.

**Tabelle 4:** Einflüsse auf den anaeroben Abbau und Korrekturmaßnahmen

Einflußgröße	Abweichung	Anmerkung / Korrekturmaßnahmen
Temperatur	mesophil ± 2 °K thermophil ± 0,5 °K	Optimierung des Temperier- und Beschickungssystems
pH-Wert	< 6,8; > 7,5	Rücknahme der CSB- oder Stickstoffbelastung; Zugabe Verdünnungswasser; Korrektur durch Neutralisationsmittel
Sauerstoff	> 0,1 mg/l O <sub>2</sub>	Vermeidung des Sauerstoffeintrags in den Fermenter
Flüchtige Fettsäuren	> 2.000 mg/l (pH 7)	Ursache ergründen, eventuell Vorversäuerung realisieren
Ammonium-Stickstoff	> 3.500 mg/l (pH 7)	C:N Verhältnis überprüfen und durch ausgewogene Substrate korrigieren
Schwefelwasserstoff	> 50 mg/l H <sub>2</sub> S	Eintrag der schwefelhaltigen Substrate verringern bzw. pH- Wert anheben
Schwermetalle	Siehe Folie 10	Substratanalytik; Entgiftung durch Sulfidfällung z. B. durch Zugabe von Sulfat oder Gips
Desinfektionsmittel Antibiotika		Vermeidung des Eintrags von Desinfektionsmitteln und Antibiotika in die Gülle

Quelle: [www.pfi-ps.de](http://www.pfi-ps.de), 2007

Derartige Empfehlungen werden – als Weisheit letzter Schluss – bis heute auf  
 entsprechenden Veranstaltungen präsentiert.

## Angebote und neue Erkenntnisse

Der Entwicklungsdynamik der Biogastechnik geschuldet haben sich diverse  
 Beratungs- und Labordienstleistungen etabliert, Supplemente werden angeboten. Bei

Vortrag :“ Forum Biogasadditive 2008”, der LUFA NordWest und APMA Service GmbH,  
„Markttransparenz und Perspektiven“, Mainz 27-28 Mai 2008, [www.optimus-biogas.de](http://www.optimus-biogas.de)

unzureichender Energieausbeute – nicht effizientem Betrieb – werden meist kurative  
Maßnahmen empfohlen.

Ein Experte folgerte nach etwa 20 Jahren Prüfung von Güllezusatzmitteln: „Ein Bauer hat immer noch 100 Mark locker in der Tasche.“ KUHN 1991

Die Anbieter von Nährstoffcocktails und Enzympräparaten verhalten sich aktuell vorbildlich bis fahrlässig. So ist es bis heute anscheinend nur bei wenigen üblich, ihr Produkt zu kennzeichnen. Da es sich bei konzentrierten Spurenelementmischungen um Produkte handelt, die in die höchste Wassergefährdungsklasse einzuordnen sind, ist das in Verkehr bringen ohne entsprechende Hinweise unzulässig.

Häufig die Biogasadditive ohne Inhaltsstoffangabe vertrieben. Ebenso werden meist keine Hinweise zur Handhabung in Sinne der Gefahrenstoff-VO gegeben. Auf der anderen Seite scheint dies wohl auf eine gewisse stillschweigende Akzeptanz dieses Verhaltens zu stossen. Dabei hat jeder Chemiker während der Lehre oder des Studiums entsprechende Unterweisungen erhalten, bzw. vor jedem Versuch diese gebetsmühenhaft wiederholen müssen.

Das Geschäftsgebaren einiger Anbieter von Biogasadditiven hinsichtlich Deklarations- und Aufklärungspflicht ist zumindest bedenklich.

Mit etwas Einsatz ist es möglich, bereits präventiv manche Störung im Prozess zu vermeiden. Im Gegensatz zur kommunalen Abwasserbehandlung hat es der Betreiber in der Hand, was und wie viel in seine Anlage kommt.

Derzeit werden hauptsächlich Maissilagen zur Energiegewinnung eingesetzt. Als Futterpflanze unterliegt diese bundesweit einem jährlichen Monitoring. Viele Quellen stehen also zur Verfügung.

**Tabelle 5:** Auswahl an Untersuchungsergebnissen von Spurenelementen in Maissilagen

Element	Einheit	Gehalte in Maissilagen		
		nach 1)	nach 2)	nach 3)
Eisen	mg/kg TS	k.A.	320	340 (bis > 800)
Mangan	mg/kg TS	28 (10 – 65)	29	28,6 (14,9 – 42,2)
Zink	mg/kg TS	21 (14 – 53)	31	33,4 (17,6 – 49,3)
Kupfer	mg/kg TS	4 (2,5 – 5,7)	3,8	2,8 (1,7 – 3,9)
Kobalt	mg/kg TS	k.A.	0,13	k.A.
Molybdän	mg/kg TS	k.A.	0,63	k.A.
Selen	mg/kg TS	k.A.	0,1	k.A.

**Index:** 1) Landesanstalt Landwirtschaftliche Chemie, Universität Hohenheim 2006  
 2) Landwirtschaftliches Wochenblatt Hessen Rheinland-Pfalz 3 2003  
 3) Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein 2007

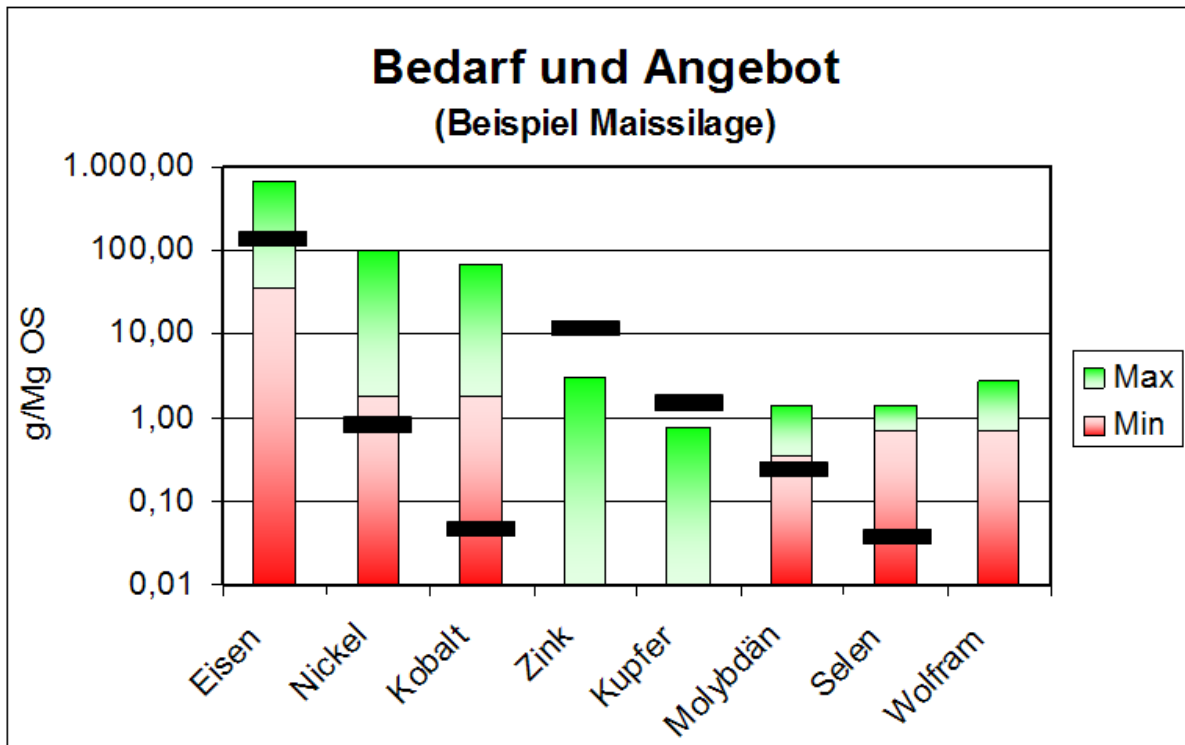
Nun gilt es, den Eintrag mit dem Bedarf an Spurenelementen abzugleichen. SCHERER, zuletzt 2007, beschreibt nachvollziehbar den Bedarf in Abhängigkeit der Intensität der Faulung – als Maß wird die organische Raumbelastung, oder der volumenbezogene Methanertrag, herangezogen.

**Tabelle 6:** Richtwerte für den erforderlichen Spurenelementbedarf und beispielhafte Versorgung, bezogen auf Maissilage.  
**Eigene Berechnungen, nach SCHERER, P. 1989 – 2007, nach SEYFRIED, C. F. 1990**

Element	Einheit	Gehalt Maissilage <sup>1)</sup>	Erforderliche Konzentration <sup>3)</sup>
Eisen	g/Mg OS	112	34,38 – 687,50
Nickel	g/Mg OS	0,95 <sup>2)</sup>	1,72 – 103,13
Kobalt	g/Mg OS	0,05	1,72 – 68,75
Molybdän	g/Mg OS	0,22	0,34 – 1,38
Selen	g/Mg OS	0,04	0,69 – 1,38
Wolfram	g/Mg OS	k.A.	0,69 – 2,75

**Index:** 1) Landwirtschaftliches Wochenblatt Hessen Rheinland-Pfalz 3 2003  
 2) Kühnen, V. 2004: Schwermetallgehalte in lagerfähigen Futtermitteln  
 3) Annahmen: Maissilage, TR: 35 Gew %, CH<sub>4</sub>-Ertrag: 110 m<sup>3</sup>/Mg  
 CH<sub>4</sub>-Ausbeute: 320 ml/g COD

**Abbildung 1:** Richtwerte für den erforderlichen Spurenelementbedarf und beispielhafte Versorgung, bezogen auf Maissilage.  
**Eigene Berechnungen, nach SCHERER, P. 1989 – 2007, nach SEYFRIED, C. F. 1990**



Das vorgestellte Beispiel enthält nicht alle Mikronährstoffe, die in der Diskussion stehen.

Besonders erwähnenswert sind folgende Umstände:

- Aufgrund unterschiedlicher Mobilität von Eisen im Boden können die Gehalte in der Maispflanze standort- und jahrabhängig sehr stark variieren.
- Das Element Kobalt wird von der Maispflanze nur sehr begrenzt aufgenommen.

Jede Ernte kann ohne weiteres auf ihren Gehalt an Spurenelementen untersucht und in Zusammenhang mit dem aktuellen Leistungsstatus der Methanerzeugung gebracht werden. Hilfsweise stehen die jährlichen Veröffentlichungen landwirtschaftlicher Beratungsstellen zur bundesweit zur Verfügung.

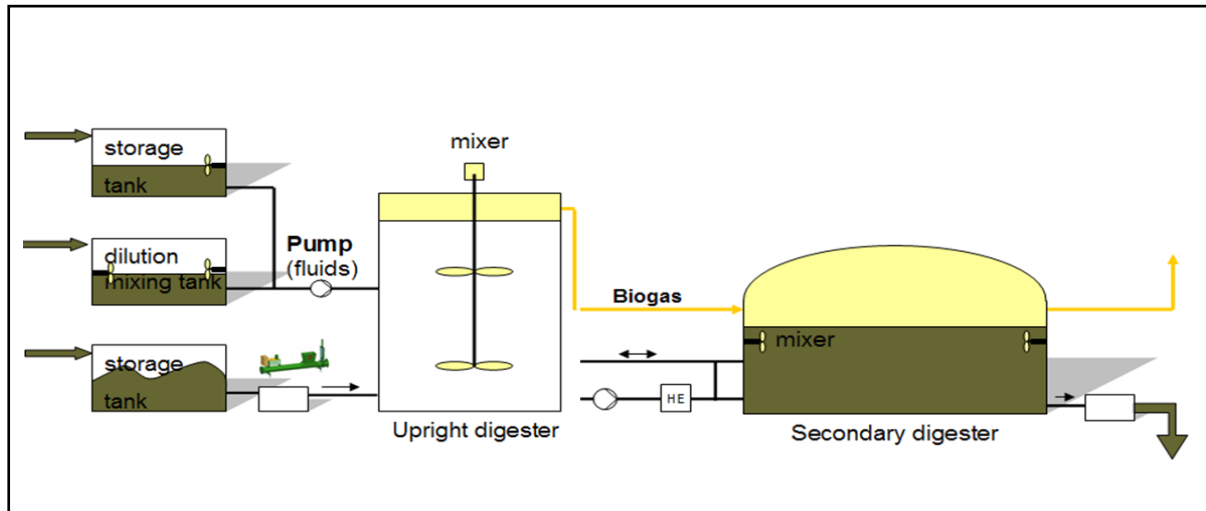
Im Folgenden wird der Versuch unternommen, in wie weit in der Praxis die oben dargestellten Tendenzen erkennbar sind. Der Faulbehälterinhalte von 17 Biogasanlagen wurde von ein und demselben Labor und identischer Methodik untersucht. Die Biogasanlagen sind mit einer Ausnahme baugleich, siehe Abbildung 2.

Die wichtigsten verfahrens- und betriebstechnischen Parameter sind:

- Einstufige, vollaufgemischte Vergärung unter 50 – 52 °C
- Anteil der Maissilage am Substrat: mind. 85 %
- Organische Raumbelastung: 3,5 bis 4,5 kg oTS · m<sup>-3</sup> · d<sup>-1</sup>
- Hydraulische Verweilzeit im Gärbehälter: 65 – 95 Tage

**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau der untersuchten Biogasanlagen



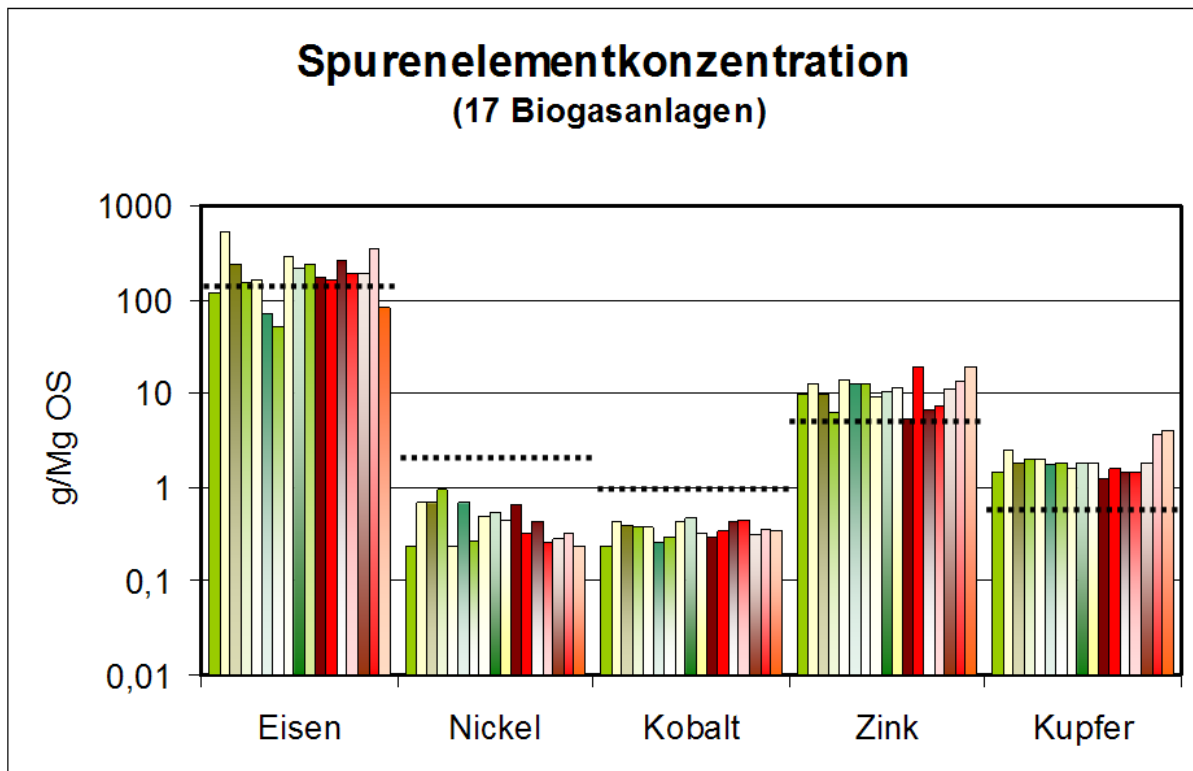


Nach Aussagen der Betreiber haben alle untersuchten Anlagen einen Auslastungsgrad nahe 100 %. Die spezifischen Gaserträge liegen über 200 m<sup>3</sup> Biogas je Mg eingesetzte Maissilage. Ein Teil der Anlagen setzen Spurenelementmischungen verschiedener Anbieter ein, ein Teil verwertet geringe Anteile an Rinder- und Schweinegülle.

In der folgenden Grafik sind die Betriebe welche Gülle zusetzen, in Rottönen gekennzeichnet.

Die Untersuchungen ergaben folgendes Bild. Zu beachten ist die logarithmische Darstellung.

**Abbildung 3:** Spurenelementkonzentrationen bei 17 Gärschlammproben 2007



Während im Faulschlamm Zink und Kupfer in allen Fällen in ausreichenden Konzentrationen zu messen war, wurde in allen Fällen bei Nickel und Kobalt empfohlene Mindestgehalte nicht erreicht. Die Versorgung mit Eisen stellte sich uneinheitlich dar.

Ebenfalls wurde Chrom untersucht. Dieses Element lag in Konzentrationen von 3 bis 8 Prozent des Grenzwertes vor.

Nicht selten wird postuliert, dass der Einsatz von Gülle unverzichtbar für einen guten Betrieb sei. Begründet wird das z.B. dadurch, dass bestimmte Stoffe in der Gülle in höherer Konzentration zu finden seien. Hier ein Beispiel für Kupfer, Zink und Mangan, siehe Abbildung 4.

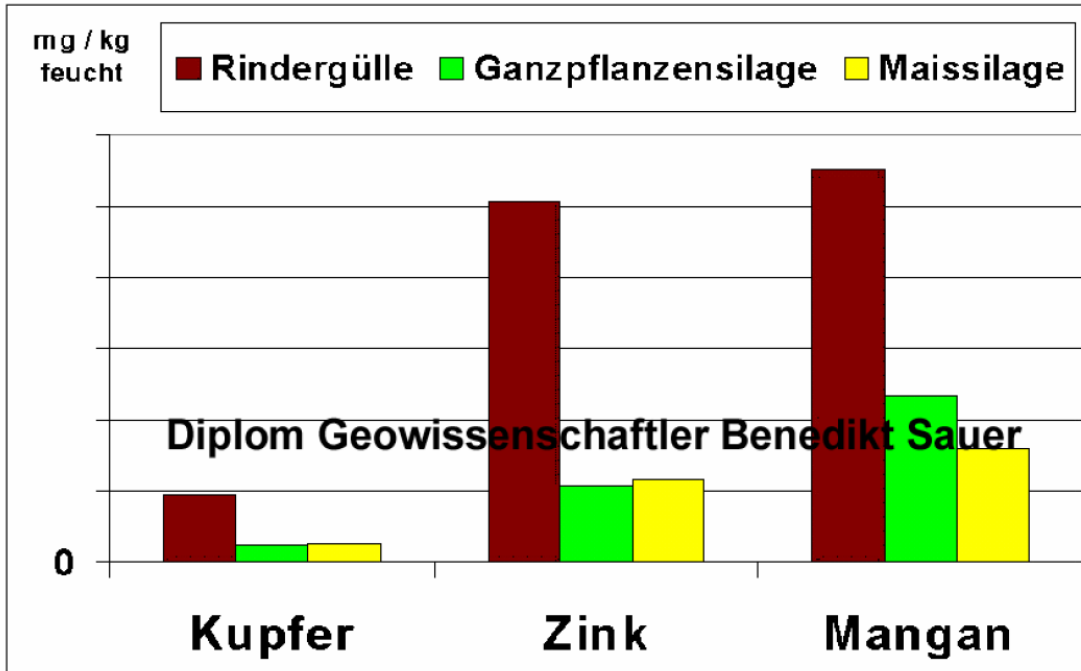
Die eigenen Untersuchungen haben nicht gezeigt, dass hinsichtlich der Kupfer- und Zinkversorgung signifikante Unterschiede bestehen.

**Abbildung 4:** Vergleich von Spurenelementgehalten in Rindergülle und Silagen

Interdisziplinäres Zentrum für Nachhaltige Entwicklung der Universität Göttingen  
- Projektgruppe Bioenergieidörfer -

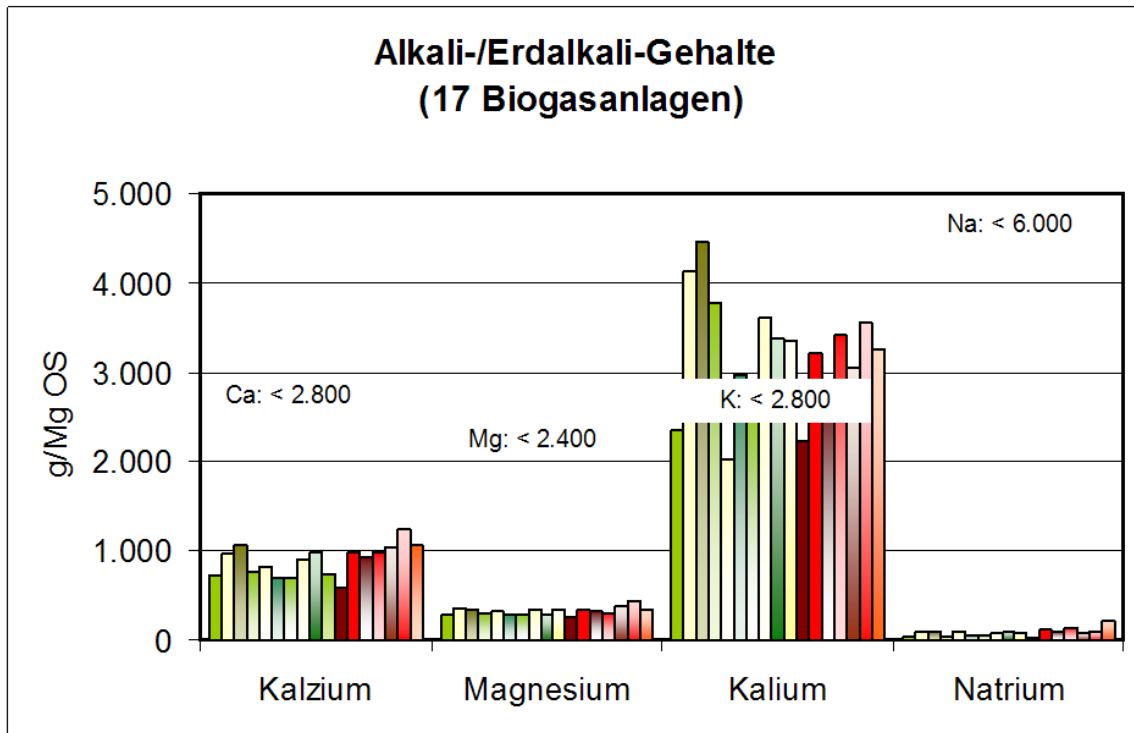


## Elementvergleich Gülle - GPS - Maissilage



Nicht zuletzt wurde untersucht, ob weitere Makronährstoffe in problematischen Konzentrationen vorliegen, siehe Abbildung 5.

**Abbildung 5:** Alkali- und Erdalkali-Gehalte bei 17 Schlammpfobfen mit Angabe von Grenzwerten



Lediglich Kalium erreichte Gehalte, welche nach publizierten Grenzwerten zumindest in bedenklicher Konzentration vorliegen. Die geringe Natriumkonzentration ist wahrscheinlich auf die beinahe ausschließliche Verwendung von Maissilage zurückzuführen.

Die Untersuchungen weisen tendenziell einen je nach Quelle unterschiedlichen Bedarf an zusätzlichen Mikronährstoffen auf.

Unter der heutigen Betriebsbedingung, hoch konzentrierte Schlämme an der Grenze der Rührfähigkeit möglichst vollständig auszufaulen, scheinen einzelne Elemente häufig in zu geringen Konzentrationen vorzuliegen. Ferner scheinen es meist dieselben zu sein. Aufgrund der Intensität der Faulung muss verstärkt auch auf hemmende Substanzkonzentrationen geachtet werden.

Ein effizienter Anlagenbetrieb bedeutet nicht nur die Maximierung des Methanertrags. Er bedeutet gleichzeitig auch die Minimierung des Mitteleinsatzes, nicht zuletzt Energie und Spurenelemente. Eine mehrjährige Untersuchung in Österreich hat erbracht, dass gelöste Mikronährstoffe vorzüglich im anlageninternen Kreislauf gehalten werden können, siehe Tabelle 7.

**Tabelle 7:** Teilergebnis der Untersuchung: Die Wege der Spurenelemente in 100 % NaWaRo-Biogasanlagen, IFA Tulln und Boku Wien, 2007

**Tab.2:** Prozentuelle Aufteilung der drei Spurenelemente auf die einzelnen durch Phasentrennung (siehe Abb.2) separierten Stoffstromanteile. Im Ablauf aus Fermenter 2 befinden sich 100 % der ausgetragenen Spurenelemente. Der Ablauf wird mittels Schneckenpresse in Gärrest fest und flüssig geteilt. Der flüssige Anteil des Gärrestes kann schließlich durch Zentrifugation in Pellet (kolloide Feststoffe) und Überstand (gelöster Anteil) getrennt werden.

Parameter	Fermenter 2	Gärrest fest	Gärrest flüssig	Pellet	Überstand
Fe	100,00	8,02	91,98	91,97	0,01
Co	100,00	8,01	91,99	91,97	0,02
Ni	100,00	9,21	90,80	90,68	0,12
% TS	7,09	22,73	5,97	22,91	0,30

Quelle: RESCH, C, 2007

Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass Substrate in ihrer Zusammensetzung große Unterschiede aufweisen. Ferner kann der überwiegende Anteil der Spurenelemente über den flüssigen Gärrest im System gehalten werden. Im Endeffekt können Nährstoff-Schwankungen durch Rückführung ausgeglichen werden.

## Marktperspektiven

Es scheint wir schenken dem was wir nicht wissen mehr Glauben, als dem was wir wissen (können).

Der Einsatz von Hilfsstoffen ist in der anaeroben Schlammbehandlung einiger Industriezweige seit längerem eingeführt.

Der Bedarf in Biogasanlagen ist aufgrund der heute praktizierten intensiven Schlammpfäulung gegeben, selbst wenn dabei geringe Mengen an Gülle mit eingesetzt werden. Die Anbieter von Additiven sowie einige Forschungsinstitute sind sehr zurückhaltend hinsichtlich Spezifizierung der Wirkungsweisen und Deklaration der Stoffe. Den Anlagenbetreibern bleibt meist Treu und Glauben.

Der Absatzmarkt für Biogasadditive ist grundsätzlich geprägt von politischen Rahmenbedingungen, ganz besonders dem Erneuerbaren Energie Gesetz (EEG). Dies steht aktuell zur Novellierung an. Ferner ist der Markt stark beeinflusst von den Agrarrohstoff-Preisen, insbesondere von den Getreidepreisen. Aktuell scheint der weitere Ausbau an NaWaRo-Anlagen stark gebremst zu sein.

Viele der untersuchten Biogasanlagenbetreiber setzen das Produkt in geringerer Intensität als vom Hersteller empfohlen ein. Ferner werden zunehmend Anlagen mit Separatoren ausgerüstet, nicht zuletzt um effizienter mit dem Zukaufsprodukt umzugehen.

In der Perspektive wird wohl der Bedarf an chemisch-biologischen Hilfsstoffen zunehmen. Dafür spricht die steigende Bedeutung derjenigen Biomasse, die nicht direkt mit dem Agrarrohstoffmarkt konkurriert, bspw. die Erntenebenprodukte. Dafür spricht, dass allein die steigenden Energiepreise die Attraktivität heimischer Biomasse als Energieträger steigert.