

## **Forschungsbericht**

**Nr. 151**

# **Entwicklung eines einfachen und für den Landwirt durchführbaren Verfahrens zur Überwachung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen**

### **Verfasser:**

M. Hecht  
PD Dr. J. Clemens  
Dr. S. Wulf

---

**Herausgeber:** Lehr- und Forschungsschwerpunkt  
„Umweltverträgliche und Standortgerechte Landwirtschaft“, (USL)  
Landwirtschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-  
Universität Bonn

Meckenheimer Allee 172, 53115 Bonn  
Tel.: 0228 – 73 2285; Fax.: 0228 – 73 1776  
www.usl.uni-bonn.de

Forschungsvorhaben im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und  
Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes  
Nordrhein-Westfalen  
Bonn, November 2007

ISSN 1610-2460

**Projektleitung:** Prof. Dr. Heiner Goldbach, PD Dr. J. Clemens, Dr. S. Wulf

**Projektbearbeiter:** Melanie Hecht

Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz  
(INRES), Pflanzenernährung  
Karlrobert-Kreiten-Str. 13  
53115 Bonn

**Zitiervorschlag:**

HECHT, M.; CLEMENS, J.; WULF, S. UND H. GOLDBACH (2007): Entwicklung eines einfachen und für den Landwirt durchführbaren Verfahrens zur Überwachung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Landwirtschaftliche Fakultät der Universität Bonn, Schriftenreihe des Lehr- und Forschungsschwerpunktes USL, Nr. 151, 51 Seiten.

---

# I. Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG.....</b>	<b>6</b>
1.1. Gründe für Prozessüberwachung an Biogasanlagen.....	6
1.2. Der anaerobe Gärprozess im Überblick.....	7
1.2.1. Die Rolle der Fettsäuren im Gärprozess .....	9
1.3. Die Pufferung des anaeroben Gärprozesses.....	10
1.1.1. Der Carbonatpuffer .....	10
1.1.2. Der Ammonium/Ammoniak-Puffer .....	11
1.4. Zielsetzungen .....	12
<b>2. MATERIAL &amp; METHODEN .....</b>	<b>13</b>
2.1. Literaturstudie .....	13
2.2. Laborstudien .....	14
2.2.1. Durchführung der <i>batch</i> -Gärversuche.....	14
2.2.2. Durchführung der kontinuierlichen Gärversuche.....	15
2.2.3. Durchführung der Analysen.....	17
2.2.3.1. $\text{HCO}_3^-$ -Bestimmung: Scheibler-Apparatur.....	17
2.2.3.2. $\text{HCO}_3^-$ -Bestimmung: Titration .....	19
2.2.3.3. Fettsäureanalytik .....	20
2.2.3.4. $\text{NH}_4\text{-N}$ -Bestimmung: Quantofix N-Volumeter .....	21
2.3. Praxisstudien.....	22
2.3.1.1. Entwicklung, Aufbau und Durchführung des Schnelltests .....	22
2.3.1.2. Anwendung des Schnelltests auf den Praxisanlagen .....	23
<b>3. ERGEBNISSE &amp; DISKUSSION.....</b>	<b>25</b>
3.1. Ergebnisse der Literaturstudie .....	25
3.1.1. Gaszusammensetzung / -produktionsrate.....	25
3.1.2. Gelöster Wasserstoff .....	26
3.1.3. Flüchtige Fettsäuren .....	26
3.1.4. pH-Wert.....	28
3.1.5. Carbonatpuffer .....	28
3.1.6. Zusammenfassung.....	28

---

3.2.	Ergebnisse der Laborstudien.....	29
3.2.1.	<i>Batch</i> -Gärversuche .....	30
3.2.2.	Gärversuch 1: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung.....	31
3.2.2.1.	Weizenschrot.....	32
3.2.2.2.	Corn Cob Mix (CCM).....	33
3.2.2.3.	Rapsextraktionsschrot (RES) .....	34
3.2.2.4.	Hühnertrockenkot (HTK).....	35
3.2.2.5.	Zusammenfassung.....	35
3.2.3.	Gärversuch 2: Kurzzeitige Stoßbelastungen .....	36
3.2.3.1.	Weizenschrot.....	37
3.2.3.2.	Rübenhäcksel .....	38
3.2.4.	Entwicklung und Validierung des BiogasPro .....	39
3.2.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Laborstudien.....	41
3.3.	Ergebnisse der Praxisstudien .....	41
3.3.1.	Biogasanlagen-Screening .....	42
3.3.2.	Ergebnisse der BGA Mecklenburg .....	42
3.3.3.	Ergebnisse der BGA RLP .....	43
3.3.4.	Rückmeldungen der Betreiber.....	45
3.3.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Praxisstudien.....	45
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>46</b>
<b>5.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>48</b>
<b>6.</b>	<b>Posterpräsentationen.....</b>	<b>49</b>
<b>7.</b>	<b>Kurzfassung .....</b>	<b>50</b>

## II. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Schematischer Überblick über den anaeroben Zersetzungsprozess. ....	8
Abb. 2:	Hägg-Diagramm des Carbonatpuffersystems.....	11
Abb. 3:	Hägg-Diagramm des Ammonium/Ammoniak-Puffersystems .....	12
Abb. 4:	kontinuierlicher Reaktor .....	15
Abb. 5:	Aufbau der kontinuierlichen Vergärungsanlage.....	15
Abb. 6:	Apparatur zur quantitativen Carbonatbestimmung nach SCHEIBLER .....	17
Abb. 7:	An der Scheibler-Apparatur mit $\text{NaHCO}_3$ erstellte Eichgerade (a). Korrelation zentrifugierter und unzentrifugierter Proben (b).....	18
Abb. 8:	Pufferkurven zweier unterschiedlich stark belasteter Gärreste.....	20
Abb. 9:	Schnelltest zur Bestimmung des Carbonatgehaltes in Gärrest .....	22
Abb. 10:	Vergleich der Titrationskurven (a) und der daraus berechneten Puffer- kapazitäten (b) bei unterschiedlichen Raumbelastungen mit Weizenschrot .....	30
Abb. 11:	Zusammenhang zwischen den in der Scheibler-Apparatur gemessenen Mengen $\text{HCO}_3^-$ und den aus der Titration abgeschätzten Mengen (bis pH 5,6).....	31
Abb. 12:	Steigerung der Faulraumbelastung im kontinuierlichen Laborversuch (Weizenschrot). pH-Wert, Pufferkapazität sowie Fettsäurenkonzentrationen .....	32
Abb. 13:	Gaserträge ( $\text{NL d}^{-1}$ ) des Reaktors mit Weizenschrot.....	32
Abb. 14:	Steigerung der Faulraumbelastung im kontinuierlichen Gärversuch mit Corn Cob Mix (CCM). .....	33
Abb. 15:	Einfluss des pH-Wertes auf die $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration.....	34
Abb. 16:	Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung im kontinuierlichen Gärversuch mit Rapsextraktionsschrot. ....	35
Abb. 17:	Korrelation zwischen den in Gärversuch 1 gemessenen Scheibler-Werten und den abgeschätzten Titrationswerten.....	36
Abb. 18:	Stoßbelastungen mit Weizenschrot und Rübenhäckseln. $\text{HCO}_3^-$ -Puffer- entwicklung aller Reaktoren im Versuchszeitraum. ....	37
Abb. 19:	Kurzzeitige Stoßbelastungen mit Weizenschrot. Veränderungen in pH-Wert und $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität (a). Scheibler-, Essig- und Propionsäurewerte (b) .....	38
Abb. 20:	Kurzzeitige Stoßbelastungen mit Rübenhäckseln. Veränderungen in pH-Wert und $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität (a). Scheibler-, Essig- und Propionsäurewerte (b). ....	39
Abb. 21:	Mit $\text{NaHCO}_3$ erstellte Eichgeraden des Prototyps 1 (a) und Prototyps 2 (b). ....	40
Abb. 22:	Zusammenhang zwischen BiogasPro- und Scheibler-Werten verschiedener BGA (a), sowie zwischen Titrations- und Scheibler-Werten (b). ....	42
Abb. 23:	Betreiberdaten (BiogasPro und pH) und gaschromatographisch ermittelte Fettsäuredaten der BGA Mecklenburg .....	43
Abb. 24:	Betreiberdaten (BiogasPro, pH-Wert) und gaschromatographisch ermittelte Fettsäuredaten der BGA RLP. ....	44

### III. Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Die häufigsten Fettsäuren im Überblick .....	9
Tab. 2: Auswahl der recherchierten Firmen und ihre Kontaktdaten .....	13
Tab. 3: Verfahrensparameter der durchgeführten Gärversuche .....	16
Tab. 4: Technische Daten und Parameter des Gaschromatographen .....	21
Tab. 5: Beschreibungen der beprobten BGA .....	23
Tab. 6: Zusammenfassung und Praktikabilitätsbewertung existierender Methoden zur Prozessüberwachung .....	29
Tab. 7: Am 4. Versuchstag in der Scheibler-Apparatur gewonnene CO <sub>2</sub> -Mengen in mol/L .....	30
Tab. 8: Abschätzung der H <sub>2</sub> S-Konzentration im Gärsubstrat in Abhängigkeit von pH-Wert und H <sub>2</sub> S-Konzentration in der Gasphase.....	34

# 1. EINLEITUNG

Durch die finanziellen Anreize des Erneuerbare-Energien-Gesetzes hat die Bedeutung der Biogaserzeugung in der Landwirtschaft stark zugenommen. Die Gewinnung und Nutzung von Biogas (Verstromung, Kraft-/Wärmekopplung) bei gleichzeitiger Verwertung von Reststoffen und nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRos) sind eine zunehmend bedeutsame Einnahmequelle für landwirtschaftliche Betriebe. Gülle stellt einen geeigneten Trägerstoff bzw. Puffer für die Kovergärung dar.

Insbesondere für NRW mit einerseits ländlichen Gebieten mit Tierhaltung, andererseits hohen Bevölkerungsdichten und entsprechendem Energiebedarf, sowie einem Anfall vergärungswürdiger Reststoffe, ist dieser Betriebszweig von zunehmender ökologischer wie ökonomischer Bedeutung. Darüber hinaus wächst aufgrund steigender Substratpreise der wirtschaftliche Druck auf Landwirte. Um die Wirtschaftlichkeit einer Anlage zu gewährleisten, muss der Gärprozess optimal eingestellt und die Methanerträge maximiert werden.

Insbesondere der Gärprozess kleinerer dezentraler Anlagen auf landwirtschaftlichen Betrieben läuft jedoch im Gegensatz zu großen städtischen Anlagen (z.B. in Kläranlagen) auf Grund des geringeren Aufwandes zur Prozesssteuerung weniger stabil. Derzeit fehlt gerade auf kleinen und mittleren landwirtschaftlichen Biogasanlagen (<500kWel.) ein zuverlässiges System zur Prozesskontrolle mit entsprechenden Nachteilen für die Anlagenbetreiber. Ließe sich mit Hilfe dieser Untersuchungen ein einfach zu handhabendes und zuverlässiges Messsystem entwickeln, könnten Landwirte selbstständig den Prozess im Fermenter kontrollieren und optimieren.

## 1.1. Gründe für Prozessüberwachung an Biogasanlagen

Die gravierendste Betriebsstörung auf Biogasanlagen ist die sog. Versauerung des Reaktors. Diese erfolgt, wenn im Reaktor zu viele organische Säuren gebildet werden und dadurch der pH-Wert so weit absinkt, dass die methanogenen Bakterien inaktiviert werden. Dies geschieht insbesondere dann, wenn Kosubstrate mit hoher Energiedichte wie z.B. Rüben, Speisefette, Getreide etc. zu hoch bzw. zu häufig zudosiert werden. Diese mikrobiell rasch abbaubaren organischen C-Quellen führen durch die schnellen Prozesse der Acido- und Acetogenese zur Produktion verschiedener Carbonsäuren. Diese lassen den pH-Wert so schnell absinken, dass es aufgrund der geringeren Aktivität der methanogenen Bakterien (welche die organischen

Säuren zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  umwandeln) zu einer raschen irreversiblen Versauerung kommt. Aufgrund der hohen Pufferkapazität von Substraten im Reaktor (Carbonatpuffer bei pH-Werten um 7) ist eine drohende Versauerung nicht durch den pH-Wert messbar (Kuisl et al. 1999). Die Versauerung eines Biogasreaktors bedeutet für den betreibenden Landwirt einen großen wirtschaftlichen Verlust. Sie macht die Entleerung und Neubefüllung des Reaktors und den mehrwöchigen Neustart des Gärprozesses notwendig. In dieser Zeit erwirtschaftet die Anlage keinen Gewinn. Im Gegenteil entstehen dem Landwirt neben dem Verdienstausschlag durch die Versauerung hohe Kosten durch den Ab- und Antransport der Gärreste. Daher gilt es aus ökonomischer Sicht Prozessstörungen dieser Größenordnung zu vermeiden.

Der Gärprozess selbst ist sehr komplex und kann Landwirte vor große Probleme stellen. Daher ist die Suche nach einem aussagekräftigen und leicht quantifizierbaren Parameter zur Kontrolle der Prozessstabilität notwendig. Derzeit werden hierfür vor allem pH-Wert und Fettsäureanalytik (Gaschromatograph/GC) bzw. Zweipunkt-Titration (FOS/TAC) verwendet. Neben diesen Verfahren bietet der Markt eine Vielzahl weiterer, z.T. technisch sehr komplexer und kostenintensiver Messtechniken (z.B. elektronische Nase), jedoch besteht Bedarf an einer preiswerten, zuverlässigen und einfach durchführbaren Methode zur Bestimmung der Prozessstabilität.

## 1.2. Der anaerobe Gärprozess im Überblick

Im Verlauf des anaeroben Gärprozesses werden organische Stoffe bei Temperaturen zwischen  $20^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$  und unter Sauerstoffabschluss zu brennbarem Methangas vergoren. Daneben werden Kohlendioxid, Wasser und Spurengase, wie z.B. Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), elementarer Stickstoff und Wasserstoff, erzeugt. Während der Vergärung wird der in den Substraten vorhandene Kohlenstoff in vier Abbauschritten zu Biogas umgesetzt (Abbildung 1).

### **Hydrolyse**

In diesem ersten Abbauschritt werden die komplexen organischen Makromoleküle (Kohlenhydrate, Proteine, Fette) durch Exoenzyme verschiedener Bakteriengattungen (*Clostridium*, *Enterococcus*, *Bacteroides*) in ihre Monomere (Monosaccharide, kurzkettige Fettsäuren, Aminosäuren) aufgespalten (Klemme, 2004). Der optimale pH-Bereich der hydrolytischen Bakterien liegt bei pH 5-6. Cellulose und Lignin können von den Enzymen nicht gespalten werden.

### **Acidogenese (Versäuerung)**

Die entstandenen Monomere werden von weiteren Bakterien aufgenommen und verstoffwechselt. Stoffwechselprodukte dieser Phase sind v.a. kurzkettige Fettsäuren

(Propion-, Butter-, Valeriansäure u.a.), Kohlendioxid, Wasserstoff, sowie in kleineren Mengen auch Alkohole, Schwefelwasserstoff und Milchsäure (Eder, 2006). Ein hoher Wasserstoffpartialdruck erhöht den Anteil an Propion- und Buttersäure, ein niedriger den der Essigsäure (Graf, 1999). Das pH-Optimum dieser, sowie der nächsten Phase liegt bei ca. pH 4-6.

### Acetogenese (Essigsäurebildung)

Während dieser Phase werden die gebildeten Stoffwechselprodukte von acetogenen Bakterien (*Acetobacterium*, *Syntrophomonas*) zu vorwiegend Acetat und Wasserstoff, sowie in kleinen Menge zu Ameisensäure umgewandelt (Klemme, 2004). Acetat bildet die wichtigste Grundlage zur Bildung von Methan in der nächsten Phase. Wird der gebildete Wasserstoff durch die Methanogenese nicht verstoffwechselt, führt der erhöhte Partialdruck zur Hemmung der Acetogenese.

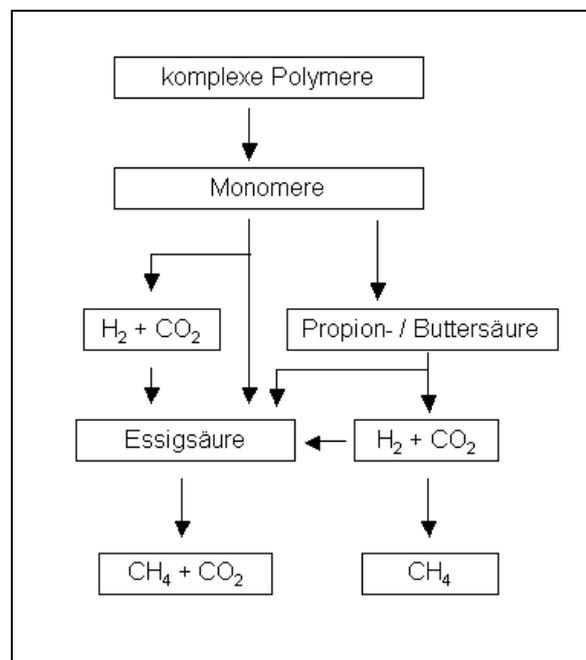
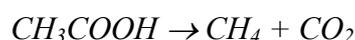


Abbildung 1: Schematischer Überblick über den anaeroben Zersetzungsprozess.

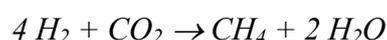
### Methanogenese (Methanbildung)

Im letzten Schritt verstoffwechseln methanogene Archaeobakterien (*Methanococcus*- und *Methanobacterium*-Arten) Acetat oder entstandenes Kohlendioxid und Wasserstoff zu Methan, Kohlendioxid und Wasser. Es existieren zwei verwandte Stoffwechselwege:

**acetotrophisch** (Anteil an Methanbildung ca. 70%, Gattung *Methanosarcina*):



**hydrogenotrophisch** (Anteil an Methanbildung ca. 30%, Gattungen *Methanococcus*, *Methanobacterium*, *Methanomicrobium*):



Die Methanogenese stellt den Prozessschritt dar, der am sensibelsten auf Veränderungen der Prozessbedingungen (Temperatur, pH, Wasserstoffpartialdruck) reagiert und somit am störungsanfälligsten ist. Das pH-Optimum der Methanspezies liegt bei 6,6-8. Bei eingeschränkter methanogener Aktivität werden Essigsäure sowie die in den beiden vorgelagerten Prozessen entstehenden höheren Fettsäuren nicht weiter zu Methan abgebaut, sondern reichern sich im Fermenter an. Dies kann im schlimmsten Fall durch die hervorgerufene pH-Absenkung zur Versauerung des Fermenters führen (Acidose). Die Konzentration der Fettsäuren kann demnach als Maß für die Belastung des Prozesses dienen.

In einstufigen Biogasanlagen laufen die vier Abbauschritte gleichzeitig in einem Fermenter ab. Aufgrund der unterschiedlichen Lebensansprüche der Bakterienfraktionen muss für die Bedingungen im Reaktor ein Kompromiss gefunden werden, der eine maximale Abbaugeschwindigkeit ermöglicht. Dabei wird die Abbaurate vom langsamsten Teilschritt limitiert.

### 1.2.1. Die Rolle der Fettsäuren im Gärprozess

Es sind fast ausschließlich kurzkettige Fettsäuren (Carbonsäuren, flüchtige organische Säuren/FOS, *volatile fatty acids/VFA*), die für die Versauerung von Biogasreaktoren verantwortlich sind. Die häufigsten kurzkettigen Fettsäuren sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1: Die häufigsten Fettsäuren im Überblick**

Name	Anzahl der C-Atome	PKs-Wert
Essigsäure	2	4,74
Propionsäure	3	4,85
n-Buttersäure	4	4,82
Buttersäure	4	4,82
n-Valeriansäure	5	4,82
Valeriansäure	5	4,82

Läuft der Gärprozess stabil, stehen Produktion und Verstoffwechslung der Fettsäuren in einem Gleichgewicht. In der Biogaspraxis beispielsweise gilt ein Essig-/Propionsäure-Verhältnis von 3:1 als Anzeichen eines stabilen Gärprozesses (pers. Kommunikation). Wird das Fettsäuren-Gleichgewicht durch Hemmstoffe, zu hohe Raumbelastungen o.a. Einflussfaktoren gestört, kommt es zur Akkumulation der Fettsäuren. Dies hat mehrere Auswirkungen auf den Gärprozess:

Die Puffersysteme im Gärsubstrat werden belastet. Ihre Konzentration nimmt im Zuge der Pufferung ab.

- Aufgrund sinkender Pufferkonzentrationen sinkt der pH-Wert.
- Die methanogenen Bakterien reagieren auf pH-Wert-Änderungen mit einer Verringerung ihrer Stoffwechselrate: die Methanproduktion geht zurück.

In der Fachliteratur finden sich eine ganze Reihe voneinander abweichender Grenzwerte für die unterschiedlichen Fettsäuren. In der momentanen Biogaspraxis gilt als sicher, dass die Umkehr des Essig-/Propionsäure-Verhältnisses einen Indikator für eine Prozessstörung darstellt.

### 1.3. Die Pufferung des anaeroben Gärprozesses

Puffersysteme verhindern ein Absinken des pH-Wertes bei vermehrter Säurebildung ( $H^+$ -Ionen werden neutralisiert). Aus diesem Grund wirken sich insbesondere bei hohen Pufferkonzentrationen erst sehr hohe Säurekonzentrationen auf den pH-Wert aus.

#### 1.1.1. Der Carbonatpuffer

Der in der vorliegenden Studie untersuchte Carbonatpuffer spielt für die Aufrechterhaltung des mikrobiellen pH-Optimums eine entscheidende Rolle. Er liegt als Hauptpuffersystem in Gülle vor und neutralisiert die prozessimmanent gebildeten organischen Säuren (z.B. Essig-, Propion- und Buttersäure,  $pK_s$  (Essigsäure) 4,75). Im Verlaufe dieser Pufferung nimmt er korrelativ ab.

Die zweifach protonenbindende Wirkung des Carbonatpuffers beruht auf den pH-abhängigen Gleichgewichtsreaktionen zwischen Carbonat ( $CO_3^{2-}$ ) und Hydrogencarbonat ( $HCO_3^-$ ) und zwischen Hydrogencarbonat ( $HCO_3^-$ ) und Kohlensäure ( $H_2CO_3$ ), wobei die Kohlensäure zu 99% in Form von  $CO_2$  und Wasser vorliegt:



Die  $pK_s$ -Werte der beiden Reaktionen liegen bei 10,4, bzw. 6,52. Bei einem Absinken des pH-Wertes verschiebt sich das Gleichgewicht auf die linke Seite und Puffer verlässt in Form von  $CO_2$  das System.

Es wurde von der Annahme ausgegangen, dass in dem in Biogasanlagen vorherrschenden pH-Bereich von ca. 7-7,5 das gesamte Puffersystem in Form von Hydrogencarbonat vorliegt (Abbildung 2). Die hohe durchschnittliche Konzentration dieser Spezies (ca. 0,2 mol/L, eigene Daten) und die Tatsache, dass der  $pK_s$ -Wert im pH-Optimum der methanogenen

Bakterien (pH 6,8 - 7,5) liegt, macht den Carbonatpuffer somit zum wichtigsten Puffer im Gärprozess.

Durch Ansäuerung ist es möglich das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Kohlensäure zu verschieben. Als Maß des Carbonatpuffers kann somit entweder die hierfür notwendige Säuremenge, oder das Volumen des freigesetzten CO<sub>2</sub> dienen.

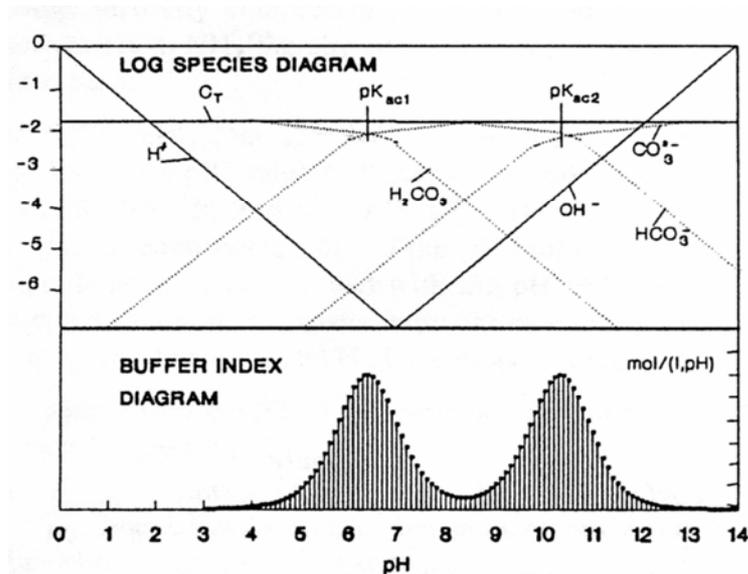
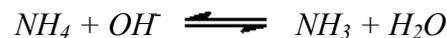


Abbildung 2: Hägg-Diagramm: Doppelt-logarithmische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse des Carbonatpuffersystems in Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert (aus: Moosbrugger, 1993).

### 1.1.2. Der Ammonium/Ammoniak-Puffer

Dieses Puffersystem beruht auf dem pH-abhängigen Gleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak:



Das Gleichgewicht verschiebt sich mit sinkendem pH-Wert auf die Seite des Ammoniums, wobei Hydroxidionen (OH<sup>-</sup>) freigesetzt werden. Bei steigendem pH-Wert entsteht verstärkt undissoziiertes Ammoniak. Der pK<sub>s</sub> dieses Systems liegt bei pH 9,25. Aus diesem Grund spielt das Ammonium/Ammoniak-Puffersystem für die Pufferung der organischen Säuren im Fermenter nur eine untergeordnete Rolle (Abbildung 3). Ammoniak wirkt toxisch auf die Biozönose, daher sollten fütterungsbedingte Ammoniumfrachten so gering wie möglich dosiert werden.

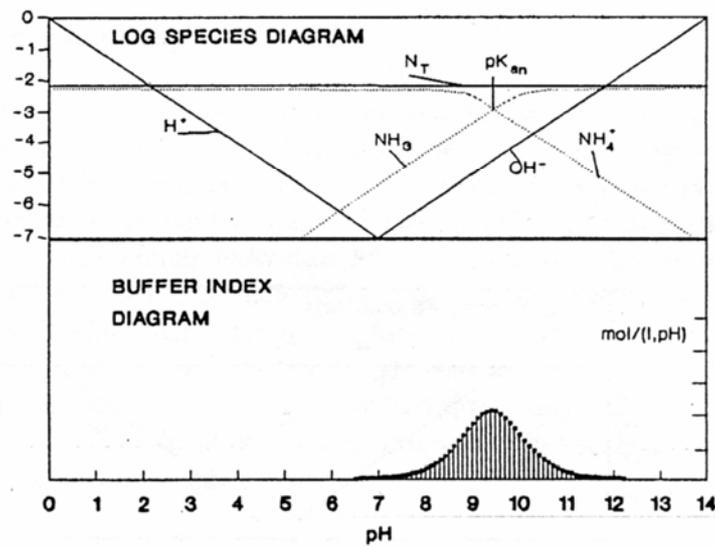


Abbildung 3: Hägg-Diagramm: Doppelt-logarithmische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse des Ammonium/Ammoniak-Puffersystems in Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert (aus: Moosbrugger, 1993).

## 1.4. Zielsetzungen

Aus den geschilderten Kenntnissen und der bestehenden Situation der Prozessüberwachung auf Biogasanlagen ließen sich folgende Fragestellungen ableiten:

1. Ist es möglich den in Gärrest vorliegenden Carbonatpuffer volumetrisch vollständig zu quantifizieren?
2. Kann die Prozessstabilität von Biogasanlagen aufgrund einer volumetrischen Carbonatpufferbestimmung ausreichend charakterisiert werden?
3. Ist es möglich einen robusten und einfach zu handhabenden Schnelltest zu entwickeln, der es Landwirten erlaubt diese Analyse vor Ort selbst durchzuführen?

Diese Fragestellungen sollten mit den hier berichteten Labor- und Praxisuntersuchungen beantwortet werden. Darüber hinaus wurde im Vorfeld eine Literaturrecherche zu gängigen Verfahren der Prozessüberwachung auf Biogasanlagen durchgeführt, um den Bedarf an Messmethoden zu ermitteln.

## 2. MATERIAL & METHODEN

### 2.1. Literaturstudie

Zur Durchführung der Literaturstudie wurden industrielle Hersteller von Mess- und Regeltechnik über das Internet recherchiert und anschließend um Informationsmaterial gebeten. Die in Frage kommenden Methoden wurden von uns z.T. im Labor getestet und evaluiert (automatisierte und manuelle Titrations, Hach/Lange Küvettenests, Ansyco und BlueSens Gasmonitore, WTW pH-Messausrüstung).

**Tabelle 2: Auswahl der recherchierten Firmen und ihre Kontaktdaten**

PARAMETER	FIRMEN	KONTAKTDATEN
Wasserstoff (Flüssigphase)	AMT Analystechnik GmbH	Joachim-Jungius-Str. 9 18059 Rostock Tel.: +49-(0)381-4059-380 Tel.: +49-(0)381-4059-381 www.amt-gmbh.com
Fettsäuren	AirSense Analytics GmbH	Hagenower Str. 73 19061 Schwerin Tel.: +49 (0) 385 3993 280 Fax: +49 (0) 385 3993 281 www.airsense.com
Gasanalyse (CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> )	Ansyco GmbH	Ostring 4 76131 Karlsruhe Tel: 0721 / 62656-0 Fax: 0721 / 621332 www.ansyco.de
Gasanalyse (CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> )	BlueSens gas sensor GmbH	K.-Adenauer-Str. 9-13 45699 Herten Tel.: +49 (0)2366 / 305 301 – Fax: +49 (0)2366 / 305 300 www.bluesens.de
Fettsäuren (Summe)	Hach Lange GmbH	Willstätter Str. 11 40549 Düsseldorf Tel.: 0049 - (0)211 - 5288-0 Fax: 0049 - (0)211 - 5288-143 www.hach-lange.de
FOS/TAC-Titration (Carbonatpuffer und Fettsäuren)	Krieg & Fischer Ingenieure GmbH	Hannah-Vogt-Str. 1 37085 Göttingen Tel.: +49 (0)551 - 9003630 Fax: +49 (0)551 - 90036329 www.kriegfischer.de
Fettsäuren	PAI GmbH	Grüner Ring 6 27432 Hipstedt Tel. 04768-922100 Fax. 04768-922101 www.p-a-i.de

Fortsetzung Tabelle 2: Auswahl der recherchierten Firmen und ihre Kontaktdaten

PARAMETER	FIRMEN	KONTAKTDATEN
NIRS (Nahinfrarotspektroskopie, alle Parameter)	SENSOWORKS GmbH  (NIRS)	Mary-Astell-Str. 10 28359 Bremen Tel.: +49 4191-50 768-0 Fax: +49 4191-50 768-13 info@sensoworks.de http://www.sensoworks.de/index.html
pH-Wert, Redoxpotential	WTW GmbH	Dr.-Karl-Slevogt-Str. 1 82362 Weilheim Tel.: +49 (0) 881 / 183-0 Tel.: +49 (0) 881 / 183-100 Fax: +49 (0) 881 / 183-420 www.wtw.com

## 2.2. Laborstudien

Hierbei wurden Kleinanlagen (*batch*- sowie kontinuierliche Reaktoren) verwendet, welche die Nachbildung praxisnaher Betriebsbedingungen erlauben. Die Eignung der Pufferkapazität als Maß für die Stabilität des Gärprozesses wurde unter Normal- und Extrembelastungen im Fermenter untersucht und die Ergebnisse zur Entwicklung des Messsystems verwendet. Zur Simulation von Prozessstörungen wurden die Reaktoren hohen Faulraumbelastungen ausgesetzt, die zur Akkumulation von Fettsäuren und zum Verlust von Pufferkapazität führen sollten. Als Substrate kamen solche zum Einsatz, die auch auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen zur Fütterung dienen. Es wurden Substrate mit hoher Energiedichte ausgewählt, die aufgrund guter mikrobieller Verfügbarkeit zu starken Belastungen des Gärprozesses führen können.

### 2.2.1. Durchführung der *batch*-Gärversuche

Kleinstreaktoren (5L) wurden mit 2-3L Gärrückstand (Landwirtschaftskammer NRW, Bad Sassendorf) befüllt und mit Silikonöl-Schaumstop (Firma Wacker) versehen, um ein Aufschäumen des Substrates bei hohen Raumbelastungen zu verhindern. Als Kosubstrate kamen Weizenschrot, Sonnenblumenöl, Corn Cob Mix (CCM) und Rapsextraktionsschrot in den Raumbelastungen 7,5, 15, 22, 40 und 45 g oTS/L Gärrückstand zum Einsatz. Nach Hinzufügen der jeweiligen Menge Kosubstrat wurden die Reaktoren verschlossen und das Headspace mit Stickstoff gespült, um Luftsauerstoff zu entfernen. Die Inkubation erfolgte bei konstanten 37°C und einmal täglicher Durchmischung.

Die Probennahme erfolgte einmal täglich und machte das Öffnen des Reaktors nötig. Um eine Störung des Gärprozesses durch eingedrungenen Luftsauerstoff zu minimieren, wurde das Headspace unmittelbar nach Probennahme mit Stickstoff gespült.

Die entnommenen Proben wurden der in 2.2.3 beschriebenen Vorbehandlung unterzogen. Im Anschluss daran wurde die Pufferkapazität sowohl durch Titration als auch in der Scheibler-Apparatur bestimmt. Der pH-Wert wurde ebenfalls täglich erfasst.

## 2.2.2. Durchführung der kontinuierlichen Gärversuche

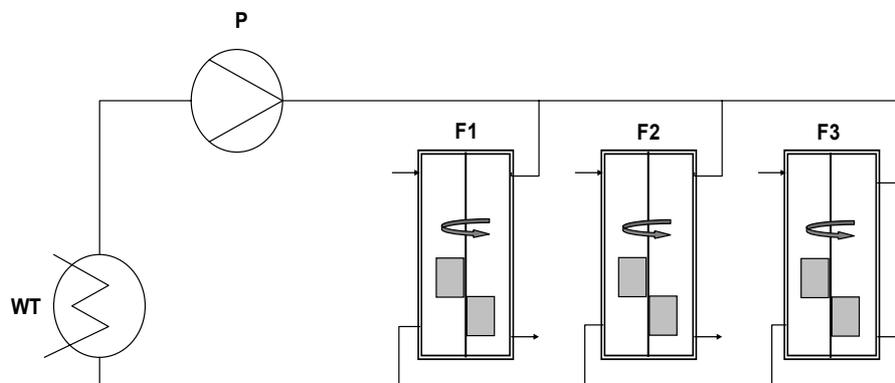
Es standen 4 volldurchmischte Acrylglas-Reaktoren mit einem Faulraumvolumen von 9L zur Verfügung (ATB, Potsdam), die eine Simulation von Praxisbedingungen ermöglichten (Abb. 1). Die Reaktoren wurden automatisch gerührt (30sek/5min, Rührwerke: IKA RW20, Heidolph RZR2051, Rührwerkssteuerung: Conrad Electronics) und waren aufgrund ihrer Doppelwandigkeit mit Hilfe pumpfähiger Wasserbäder im mesophilen Temperaturbereich (38°C) beheizbar (Abbildung 4). Um Wärmeverluste zu minimieren und die Lichtintensität zu vermindern, wurden die Reaktoren auf der Außenseite mit Schaumstoffmatten isoliert. Biogas wurde in Gassammelbeuteln (Tecobag, Fa. Tesseraux, Bürstadt) aufgefangen.

Die Reaktoren wurden mit Maissilage (MS) als Grundsubstrat angefahren. Die Zugabe von MS wurde über die gesamte Versuchsdauer fortgeführt. Fütterung und pH-Bestimmung erfolgte einmal täglich (7d/Woche).

Im Verlauf der Versuche wurden durch hohe Raumbelastungen mit verschiedenen energiereichen Substraten gezielt Prozessstörungen induziert, die es erlaubten die Reaktion des Carbonatpuffersystems zu beobachten, potentielle Grenzwerte für die Prozessführung zu untersuchen und Substratabhängigkeiten aufzudecken.



**Abbildung 4: kontinuierlicher Reaktor, befüllt.** Zu sehen sind Zulauf (1), Ablauf (2) und Zulauf des Heizwassers (3).



**Abbildung 5: Aufbau der Anlage:** Mit Hilfe eines Wasserbades wurden die Fermenter auf einer Temperatur von 38°C gehalten. Ein Kreuzbalkenrührer diente der Zerstörung von Schwimm- bzw. Sinkschichten sowie der optimalen Durchmischung. WT: Wärmetauscher, P: Pumpe

Zur Induzierung der Prozessstörungen wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt:

**a.) Gärversuch 1: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung**

In dieser Versuchsreihe wurde über einen Zeitraum von 5-9 Monaten die Faulraumbelastung so lange stufenweise erhöht, bis es zu einer Versauerung der Reaktoren kam. Dabei lag zwischen einem Steigerungsschritt mindestens eine Verweilzeit. Als Grundsubstrat kam in allen Reaktoren Maissilage (MS) zum Einsatz. Um die Silage lagerfähig zu machen wurden Wochenportionen abgewogen, verpackt und eingefroren, um sie erst bei Bedarf wieder aufzutauen. Als energiereiche Steigerungssubstrate wurden Corn Cob Mix (CCM), Weizenschrot, Rapsextraktionsschrot (RES) und Hühnertrockenkot (HTK) in je einem Reaktor verwendet (n=1). Als Impfschlamm und Gärsubstrat diente ohne Zugabe von Kosubstraten vergorene Rindergülle (0-Variante) einer *Batch*-Biogasanlage von Haus Düsse (Landwirtschaftskammer NRW, Bad Sassendorf).

**Tabelle 3: Verfahrensparameter der durchgeführten Gärversuche**

Parameter	Einheit	Gärversuch 1	Gärversuch 2
Hydraulische Verweilzeit	[d]	25	25
Gärtemperatur (mesophil)	[°C]	38	38
Grundbelastung (MS)	[g oTS L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ]	2	2
kontinuierliche Steigerung	[g oTS L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ]	1	---
Schockbelastung	[g oTS L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ]	---	5

**b.) Gärversuch 2: Kurzzeitige Stoßbelastungen**

In dieser Versuchsreihe wurden die Reaktoren kurzzeitigen (3d) Stoßbelastungen ausgesetzt. Die Versuche wurden in je zwei kontinuierlichen Reaktoren mit Weizenschrot und Rübenhäckseln vorgenommen (n=2). Die Rübenhäcksel wurden aus Lagerungsgründen eingefroren und nach Bedarf aufgetaut. Der geschrotete Weizen wurde 24h vor Fütterung angemischt (Leitungswasser, 20°C), um durch die hydrolytische Spaltung der Stärke den Umsatz zu Methan zu beschleunigen. Zwischen den Schockbelastungen lag mindestens eine Verweilzeit und die Faulraumbelastung entsprach während dieser Zeit der Grundbelastung (Tabelle 3). Als Impfschlamm diente Gärrest einer örtlichen Nawaro-Biogasanlage (Päffgen, Nörvenich), als Gärsubstrat Rindergülle der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst (Universität Bonn, Königswinter).

### 2.2.3. Durchführung der Analysen

Neben der täglichen Erfassung von pH-Wert, Reaktortemperatur (pH-Meter: 340i, WTW, Elektrode Sensolyt SE, WTW, mit Temperatursensor) wurden ebenfalls täglich Gasqualität (CO<sub>2</sub> und Methan) und –quantität nach Wasserdampfkorrektur (Gaskühler, 4°C, Mechanikwerkstatt, Universität Bonn) mit Hilfe eines Deponiegasmonitors (Fa. Ansyco, Karlsruhe) und eines Trommelgaszählers (Fa. Ritter, Bochum) ermittelt.

Darüber hinaus wurden v.a. titrimetrische Analysen des Carbonatpuffers durchgeführt. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Validierung der von uns für die Carbonatbestimmung in Gärresten adaptierten Scheibler-Methodik, die die Grundlage für den Schnelltest bildet. Bei dieser, ursprünglich zur Bestimmung des Carbonatgehaltes von Böden entwickelten Methode, werden vorhandene Carbonate durch Zugabe von Salzsäure (HCl) zu CO<sub>2</sub> umgesetzt. Volumen des freigesetzten CO<sub>2</sub> wird anschließend gemessen und daraus der Carbonatgehalt errechnet.

#### 2.2.3.1. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Bestimmung: Scheibler-Apparatur

Das in einer Probe vorhandene Hydrogencarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) lässt sich durch Zugabe einer Säure in Kohlensäure ( $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) umwandeln, wobei das dabei freigesetzte CO<sub>2</sub> unter Berücksichtigung der Einflüsse von Druck und Temperatur volumetrisch bestimmt werden kann.

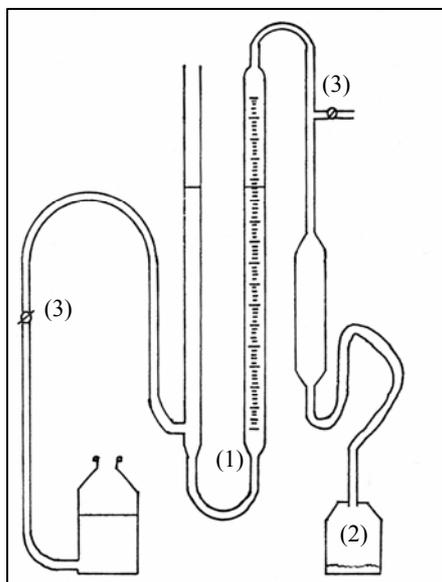


Abbildung 6: Apparatur zur quantitativen Carbonatbestimmung nach SCHEIBLER. (Abb. verändert aus: E. SCHLICHTING, H.-P. BLUME, 1966).

Abbildung 6 zeigt eine schematische Darstellung der Scheibler-Apparatur. Das graduierte U-Rohr (1) der Apparatur ist mit einer Skalierung (mL) versehen und mit einem austauschbaren Probengefäß aus Glas (2) verbunden (Fa. Schott). Als Sperrflüssigkeit dient Leitungswasser, das mit Salzsäure auf pH 3 angesäuert wurde, um ein Lösen von CO<sub>2</sub> auszuschließen.

Eine Probe des Fermenterinhalt (10mL) wird in das Probengefäß (2) gebracht und das Gefäß umgehend verschlossen, um CO<sub>2</sub>-Verluste durch Ausgasung zu vermeiden. Das System wird durch die zwei Hähne (3) gasdicht verschlossen. Mit Hilfe einer Spritze wird durch den mit einem Septum ausgestatteten Schraubverschluss des Probengefäßes 10mL 5%ige Salzsäure eingespritzt. Vorversuche haben gezeigt, dass diese Menge ausreicht, um das gesamte vorhandene HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu CO<sub>2</sub> umzusetzen. Anschließend wird das Gefäß kreisend geschwenkt, um die Reaktion zu beschleunigen. Dabei muss eine Erwärmung des Gefäßes durch Handwärme vermieden werden, da dies zu einer Ausdehnung des Gases im Messsystem und somit zu einer Verfälschung der Messwerte führt. Um den Druck der Wassersäule des linken U-Rohres auszuschalten, wird abschließend Flüssigkeit aus dem linken Rohrende abgelassen und die Füllstände nivelliert. Nach vollständigem Abschluss der CO<sub>2</sub>-Entwicklung (ca. 4-5 Minuten) kann die Menge des freigesetzten Gases unter Abzug der hinzugefügten Salzsäuremenge auf der Skala abgelesen werden (alle Messungen n=3).

Luftdruck und Umgebungstemperatur nehmen Einfluss auf die Dichte des Gases im System. Daher wurden zur späteren Korrektur der Messwerte täglich Luftdruck und Umgebungstemperatur notiert. Es handelt sich bei allen dargestellten Ergebnissen um korrigierte Werte. Die Umrechnung von Milliliter in mol/L erfolgt mit Hilfe des Allgemeinen Gasgesetzes, in dem 1Mol idealen Gases unter Normbedingungen (273K, 1013mbar) einem Volumen von 22,414L entspricht.

Zur Validierung der Messmethode wurden Eichreihen (n=3) mit NaHCO<sub>3</sub> (Fa. Roth, Karlsruhe) durchgeführt. Dazu wurde NaHCO<sub>3</sub> in den Konzentrationen 0,05 / 0,1 / 0,2 / 0,3 / 0,4 / 0,6 und 0,8 mol/L in die Probenfläschchen eingewogen (TS = 99,6%). Die Einwaage erfolgte unmittelbar vor der Messung (n=5), um einen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Pufferverlust durch Luftwasserdampf zu vermeiden. Auf eine Zugabe von Wasser wurde verzichtet. Die in Abbildung 7a dargestellte exemplarische Eichgerade zeigt die hohe Genauigkeit der Scheibler-Apparatur.

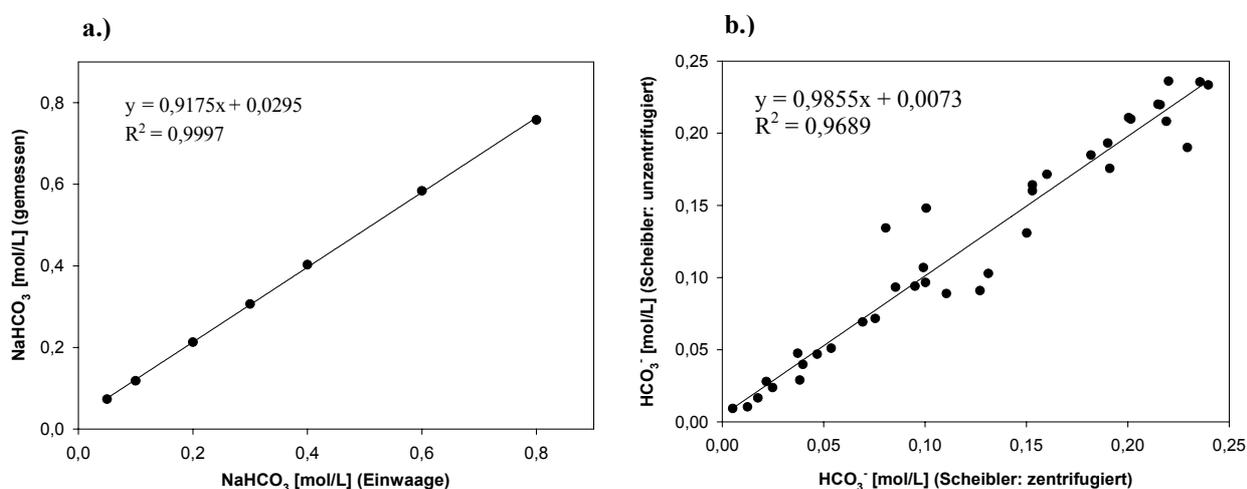


Abbildung 7: An der Scheibler-Apparatur mit NaHCO<sub>3</sub> erstellte Eichgerade (a). Korrelation zentrifugierter und unzentrifugierter Proben zur Überprüfung des Einflusses der Probenaufbereitung (b).

Zur Überprüfung des Einflusses der Zentrifugation auf die Messung wurden zentrifugierte und unzentrifugierte Proben parallel gemessen. Die in Abbildung 7b dargestellte Korrelation der Messergebnisse zeigt den geringen Einfluss der Zentrifugation von ca. 1,5%. Da die Abweichung der Messergebnisse innerhalb eines Toleranzbereiches von 5% liegt, wurde die Methode als geeignet befunden. In weiteren Versuchen konnte gezeigt werden, dass Sieben als Vorbehandlung ebenfalls ausreicht.

### 2.2.3.2. $\text{HCO}_3^-$ -Bestimmung: Titration

Zur Überprüfung und Absicherung der in der Scheibler-Apparatur gewonnenen Ergebnisse wird als Referenzsystem die Titration eingesetzt, bei der die pH-Entwicklung unter Säurezugabe beobachtet wird. Dabei können Pufferkurven wie folgt berechnet werden:

$$\Delta mol / (L * \Delta pH)$$

Dabei ist:

$\Delta mol$ : Säurezugabe pro Dosierschritt

$L$ : Menge der titrierten Substanz

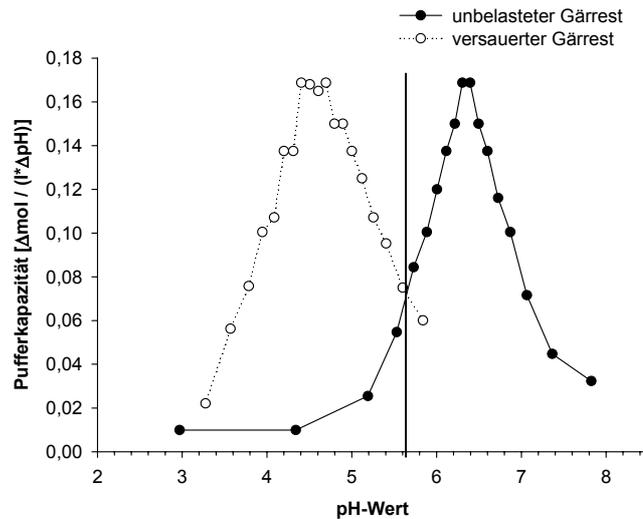
$\Delta pH$ : pH-Änderung pro Dosierschritt

Proben des ersten Gärversuchs werden vor der Titration verdünnt (1:1, A. dest.) und zentrifugiert (10.000g, 20min, 6°C, Beckman Avanti J-20), Proben des zweiten Gärversuchs gesiebt (Porengröße 0,5cm) und anschließend verdünnt (1:1, A. dest.).

Automatisierte Titration (Metrohm-Dosimat 665, Schott Titrator) erfolgt bei einer Dosiertrate von 0,3mL/min bzw. 0,5mL/min mit 0,5M Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Online-Datenerfassung erfolgt über pH-Elektroden (Sensolyt SE, WTW) und pH-Meter (pH340/340i, WTW) mit ACHAT-Software (WTW).

Die Konzentrationen der verschiedenen Puffersysteme können über die bei der Titration verbrauchte Menge Säure abgeschätzt werden, wobei gilt (Abbildung 8):

	pK <sub>s</sub>	PUFFERBEREICH
Carbonat	6,52	Ausgangs-pH – pH 5,55
organische Säuren	4,75	pH 5,55 – pH 3,55



**Abbildung 8: Pufferkurven zweier unterschiedlich stark belasteter Gärreste aus dem Batch-Versuch mit CCM. Die Kurven zeigen jeweils einen ausgeprägten Carbonat-, bzw. Fettsäuren-Peak. Die vertikale Linie verdeutlicht den Überschneidungspunkt der beiden Puffersysteme bei pH 5,55.**

### 2.2.3.3. Fettsäureanalytik

Ausgewählte Gärrestproben des Gärversuchs 2 und der Praxisstudien wurden zur Messung von 6 organischen Säuren (Tabelle 1) an einem für Fettsäureanalytik ausgestatteten Gaschromatographen wie folgt aufbereitet:

1. Zentrifugation zur Entfernung grober Feststoffe (10.000g, 7°C, 20min, Beckman Avanti J-20)
2. Verdünnung (1:1) mit Phosphorsäure (0,1 mol/L, pH 1,2)
3. Zentrifugation zur Entfernung feiner Feststoffe (10.000g, 7°C, 20min, Beckman Avanti J-20)
4. Mikrofiltration (Rotilabo Spritzenvorsatzfilter, Fa. Roth, Karlsruhe, Nylon, 0,45µm)

Die Quantifizierung der Proben wurde mit Standards folgender Konzentration vorgenommen:

Essigsäure [mg/L]: 10.000, 2.500, 100

Propionsäure [mg/L]: 5.000, 500, 25

Die Kalibrierfunktionen aller Säuren zeigten einen linearen Verlauf. Alle Messungen erfolgten mit 3 Messparallelen (n=3). Standards wurden nach jeweils 14 Messungen (= 7 Proben) gemessen, um eine Anpassung der Kalibrierung über die Zeit vornehmen zu können.

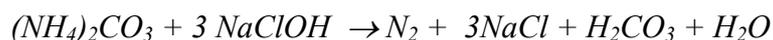
Die technischen Daten und Parameter des Gaschromatographen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4: Technische Daten und Parameter des Gaschromatographen**

Gerätetyp	Shimadzu GC-9A
Detektor	Flammenionisations-Detektor (FID)
Säule	Phenomenex Kapillarsäule Zebron ZB-FFAP
Gasflüsse	Trärgas: Helium 5.0: 6 bar (Injektor: 2 bar, Säule: 4 bar) Wasserstoff: 0,7 bar Synthetische Luft: 0,4 bar
Split	54mL/min
Temperaturen	Säulenofen: 90-120°C Injektor: 200°C
Autosampler	HT300A 110-vial liquid Autosampler

#### 2.2.3.4. NH<sub>4</sub>-N-Bestimmung: Quantofix N-Volumeter

Die Ermittlung des Ammoniumstickstoffgehaltes erfolgte mit Hilfe des Quantofix-N-Volumeters (Fa. RIMU, Königsbrunn). Nach dem Prinzip der volumetrischen Messung wird in einem luftdichten System der Ammoniumstickstoff im Gärrest durch eine Natriumhypochloridlösung in Stickstoffgas umgewandelt (Klasse, 1988):



Die Messung erfasst primär den Stickstoff, der in Form von Ammonium im Substrat vorliegt. Darüber hinaus werden leicht verfügbare Aminoverbindungen, wie z.B. Aminozucker, umgesetzt. Dies kann bei hohen Konzentrationen dieser Verbindungen zu leichter Überschätzungen des Messergebnisses führen. Anorganischer Stickstoff wird nicht erfasst.

Das bei der Messung entstehende Gas verdrängt Wasser in ein skaliertes Steigrohr (kg NH<sub>4</sub>-N/m<sup>3</sup>). Der Aufbau des Messsystems und die Durchführung der Messung entspricht derjenigen des BiogasPro (vgl. Kap. 3.3.2.1.).

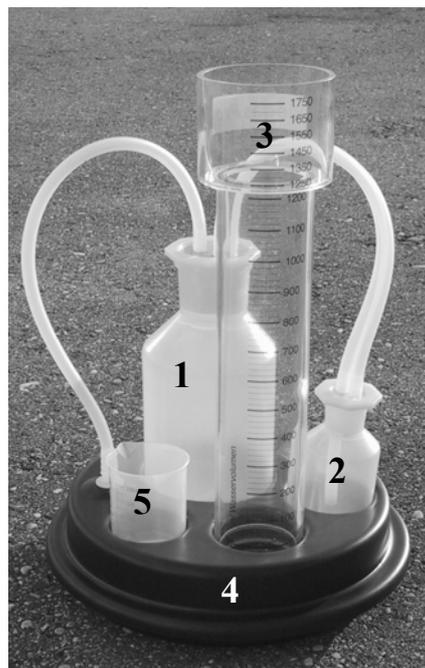
## 2.3. Praxisstudien

Um Anlagenbetreibern die Prozessüberwachung ihrer Anlage vor Ort zu erleichtern, sollte ein einfach zu bedienendes und robustes Messgerät in Form eines Schnelltests entwickelt und sowohl von uns als auch von Landwirten an Praxisanlagen getestet werden.

### 2.3.1.1. Entwicklung, Aufbau und Durchführung des Schnelltests

Der Schnelltest (BiogasPro) orientiert sich in seinem Aufbau am Quantofix N-Volumeter (Fa. RIMU, Königsbrunn) zur volumetrischen Quantifizierung von  $\text{NH}_4\text{-N}$  in Gülle. Er besteht aus fünf Hauptkomponenten, untereinander mit säurebeständiger Silikon-Verschlauchung verbunden (Abbildung 9):

1. Reaktionsgefäß (2L)
2. Reaktionsmittelbehälter (250mL, Markierung bei 150mL)
3. Steigrohr (skaliert, 0 bis 1700mL)
4. Sockel (ca. 4L)
5. Messbecher (skaliert, 250mL)



**Abbildung 9: Schnelltest zur Bestimmung des Carbonatgehaltes in Gärrest.**

Die Dimensionierung der einzelnen Komponenten wurde durch die Beprobung 15 verschiedener Biogasanlagen (BGA) ermittelt. Dabei ergab sich eine Pufferkapazitätsspanne von minimal 200mL bis maximal 1600mL, die es erforderlich machte die Steigrohr- und Sockelvolumina entsprechend auszulegen. Um bei starkem Aufschäumen der Probe ein Verstopfen der Verschlauchungen zu verhindern, wurde (1) auf 2L dimensioniert. Das

Probenvolumen von 200mL stellt einen optimalen Kompromiss zwischen noch gut handhabbarer Gerätegröße und gut zu gewährleistender Probenhomogenität dar.

Die Durchführung verläuft wie folgt:

1. Befüllen des Sockels (4) mit Wasser bis zur Nullmarkierung auf dem Steigrohr (3).
2. Abmessen einer Durchschnittsprobe (200mL) mit Hilfe des Messbechers (5) in das Reaktionsgefäß (1). Anschließend Verschluss von (1).
3. Einfüllen des Reaktionsmittels (150mL, 5% HCl) in den Reaktionsmittelbehälter (2) und Verschluss von (2).
4. Überführen der Säure von (2) in (1) über die Verschlauchungen und Vermischung von Probe und Reaktionsmittel durch leichtes Schwenken von (1).
5. Das entstehende CO<sub>2</sub> führt zur Verdrängung der Sperrflüssigkeit von (4) in das skalierte Steigrohr (3).

### 2.3.1.2. Anwendung des Schnelltests auf den Praxisanlagen

Um durch die Untersuchungen ein möglichst breites Einsatzfeld des Schnelltests abzudecken, fiel die Wahl auf zwei Biogasanlagen (BGA) unterschiedlichen Typs (Tabelle 5). Aufgrund der Menge der untersuchten Parameter musste die Zahl der beprobten Anlagen auf zwei reduziert werden.

**Tabelle 5: Beschreibungen der beprobten BGA**

	<b>BGA Mecklenburg</b>	<b>BGA RLP</b>
<b>Ort</b>	Mecklenburg-Vorpommern	Rheinland-Pfalz
<b>Beschickung</b>	Nawaro: Maissilage, Getreide Rindergülle	Reststoffe: Speisereste, Fettabscheider, Flottate, Glycerin Rinder- und Schweinegülle
<b>Fermenter</b>	2580m <sup>3</sup>	500 m <sup>3</sup>
<b>Gärrestspeicher</b>	2580m <sup>3</sup>	1200m <sup>3</sup>
<b>BHKW- Nennleistung</b>	526kWel.	145kWel.
<b>Betriebsweise</b>	mesophil	mesophil
<b>Entschwefelung</b>	biologisch	biologisch
<b>Rezirkulat</b>	Ja	Nein
<b>Hygienisierung</b>	Nein	Heizkessel (70°C, 1h)

Durch die Betreiber wurden folgende Parameter untersucht:

- $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt (BiogasPro)
- pH-Wert

Die Bestimmung der Fettsäuren (s. Tabelle 1) erfolgte gaschromatographisch im Labor.

## 3. ERGEBNISSE & DISKUSSION

### 3.1. Ergebnisse der Literaturstudie

Zur Kontrolle und Optimierung anaerober Fermentationsprozesse ist es notwendig aussagekräftige Prozessparameter reproduzierbar und gleichzeitig möglichst kostengünstig zu bestimmen. Dabei sind Messungen der Temperatur, des pH-Wertes und des im Fermenter vorherrschenden Drucks nicht informativ genug, um den Gärprozess effektiv zu kontrollieren. Sensoren in der Gasphase (z. B.  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  und  $H_2S$ ) könnten eine Möglichkeit zur Prozesskontrolle darstellen. Sie geben jedoch keinen Aufschluss über die korrespondierenden Gaskonzentrationen der flüssigen Phase, die die eigentliche Lebensumgebung der Mikroorganismen darstellt. Eine Ermittlung von Komponenten der flüssigen Phase (z.B. flüchtige Fettsäuren, chemischer Sauerstoffbedarf und Carbonatgehalt) erfordern häufig zeitaufwändige und kostenintensive Analysemethoden.

Im Folgenden soll eine Auswahl der gängigsten Messmethoden vorgestellt und hinsichtlich ihrer Praktikabilität bewertet werden.

#### **3.1.1. Gaszusammensetzung / -produktionsrate**

Ein Großteil moderner Biogasanlagen ist inzwischen standardmäßig mit einem Gasmonitor zur Bestimmung von Gaszusammensetzung ( $CH_4$ ,  $CO_2$  und  $H_2S$ ) und Gasquantität ausgerüstet (z.B. Fa. Ansyco GmbH, Fa. BlueSens). Die Messeinheit ist in der Regel dem Blockheizkraftwerk unmittelbar vorgeschaltet und dient sowohl dessen Schutz vor Korrosion durch Schwefelwasserstoff, als auch der Überwachung der Gasausbeute. Obwohl die Messung dieser Parameter indirekt Auskunft über den Prozesszustand liefert, ist sie als Frühwarnsystem ungeeignet, da auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen übliche Veränderungen in den Kosubstraten leichte Schwankungen der Gasqualität und -quantität hervorrufen können. Veränderungen, die auf eine Belastung des Prozesses zurückzuführen sind, können somit häufig erst erkannt werden, wenn der Prozess bereits irreversibel geschädigt ist.

### 3.1.2. Gelöster Wasserstoff

Die Messung gelösten Wasserstoffs ( $H_{2aq}$ ) kann als Quantifizierungsmethode für mikrobielle Biomasse dienen und beruht auf dem symbiotischen Transfer des NAD-Wasserstoffs zwischen acetogenen und methanogenen Bakterienpopulationen. Die Wasserstoffmessung in der Gasphase eignet sich jedoch nicht als Frühwarnsystem aufgrund des sehr niedrigen Massentransfer-Koeffizienten von  $H_2$  unter anaeroben Bedingungen, d.h. die Diffusion von der gelösten zur gasförmigen Phase verläuft sehr langsam (PAUSS et al., 1990, PAUSS et al., 1993). Eine Überlastung des Fermenters kann so nicht rechtzeitig erkannt werden. Des Weiteren bietet die bislang erhältliche Messtechnik eine oft nur ungenügende Messsensitivität und ist anfällig für Interferenzen mit anderen Gasen.

#### Amperometrische Elektrode

(Fa. AMT Analystechnik GmbH): Diese Wasserstoffmessung in der flüssigen Phase beruht auf der Oxidation des Wasserstoffs an einer Platinelektrode ( $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ ). Der dabei zur Elektrode fließende Strom ist der Wasserstoffkonzentration der Lösung proportional. Die Anschaffungskosten für Elektrode, Netzteil und Messgerät belaufen sich auf insgesamt rund 4300 Euro. Darüber hinaus ist eine Kalibrierung des Messgerätes sehr aufwändig, da hierfür standardisierte Lösungen notwendig sind, die nicht lagerfähig sind. In der Regel muss daher die Elektrode zum Kalibrieren an den Hersteller geschickt werden, was mit Zeitaufwand und Kosten verbunden ist. Die Lebensdauer der Elektrode beträgt nach Herstellerangaben bei regelmäßigem Gebrauch 6-10 Monate. Eine Austauschelektrode kostet 900–1000 Euro. Eigenen Erfahrungen zufolge ist diese Messung recht aufwändig und unterliegt großen Schwankungen.

#### Massenspektrometer

Dieses Messgerät ist für einen durchschnittlichen landwirtschaftlichen Betrieb nicht erschwinglich. Diese Form der Messung wird hauptsächlich auf großen industriell betriebenen Abwasseraufbereitungsanlagen eingesetzt.

### 3.1.3. Flüchtige Fettsäuren

Im Verlauf des Gärprozesses entstehen flüchtige Fettsäuren, vor allem Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure (Abb. 1). Bei eingeschränkter methanogener Aktivität werden Essigsäure sowie die in den beiden vorgelagerten Prozessen entstehenden höheren Fettsäuren nicht weiter zu Methan abgebaut, sondern reichern sich im Fermenter an. Ihre Konzentration kann demnach als Maß für die Belastung des Prozesses dienen.

### **Gaschromatograph / HPLC**

Augenblicklich eine von Landwirten viel genutzte Form der Prozesskontrolle, bei der Proben eingeschickt und in entsprechend ausgestatteten Laboren (z.B. LUFA Nord-West, Firma Schmack Biogas AG u.a.) analysiert werden. Nachteile sind der hohe labortechnische Aufwand, die hohen Analysekosten (ca. 50-75 Euro) und die Dauer der Analyse. Außerdem besteht ein durch die hohe Flüchtigkeit der Fettsäuren bedingtes Risiko der Probenverfälschung bei unsachgemäßer Probenahme und -handhabung.

### **AnaSense-Monitor**

(Fa. PAI GmbH): Messgerät zur kontinuierlichen Bestimmung flüchtiger organischer Säuren, Bicarbonat und Alkalität. Die Bestimmung der Parameter verläuft automatisiert und erfolgt titrimetrisch mit Salzsäure. Die Anschaffungs- und Installationskosten liegen bei ca. 30.000 Euro. Hinzu kommen Kosten für Verbrauchsmaterialien, die vom Hersteller mit ca. 1000 Euro pro Jahr angegeben werden. Die üblichen Wartungsarbeiten erfordern kein technisches Personal.

### **„Elektronische Nase“**

(Fa. AirSense Analytics): Die Messtechnik dieses Gerätes zur Messung der Propionsäurekonzentration beruht auf dem Einsatz selektiver Metalloxid-Sensoren und kann sowohl Online als auch Offline betrieben werden. Kosten für Gerät, Installation und Schulung betragen ca. 20.000 Euro.

### **Zweipunkt-Titration**

Über eine Zweipunkt-Titration (mit z.B. Schwefelsäure auf pH 5 und pH 4,4) lässt sich das Verhältnis von Carbonat- zu Fettsäurepuffer ( $pK_s$  [Essigsäure]: 4,76) bestimmen. Diese Methode findet auf Biogasanlagen einige Verbreitung (Ursprung: Fa. Krieg & Fischer Ingenieure GmbH / Göttingen), ist aber umständlich in der Durchführung. Seit neuestem bietet die Fa. Novatech, Wolpertshausen einen FOS/TAC-Koffer mit integriertem Rechner an (ca. 2000,-).

### **Fettsäuren-Küvettestests**

(Fa. Hach/Lange): Die Küvettestests sind für die Ermittlung der Fettsäuren als Summenparameter gut geeignet. Die Dauer der Analyse liegt bei etwa 1 Stunde, die Kosten bei ca. 3 Euro (ohne Geräte). Zur Messung und Auswertung ist jedoch darüber hinaus die Anschaffung eines Hach/Lange Photometers und Aufschlussblocks für etwa 2500 Euro notwendig.

### 3.1.4. pH-Wert

Gülle besitzt aufgrund einer Reihe verschiedener, ineinander übergehender Puffersysteme, v.a. dem Carbonat- und dem Fettsäurepuffer (MOOSBRUGGER et al. 1993), eine hohe Pufferkapazität. Da eine pH-Wert-Änderung in gut gepufferten Substraten erst eintritt, nachdem die Pufferkapazität bereits zum Großteil verbraucht ist, und der pH-Wert zudem logarithmisch skaliert gemessen wird, stellt die alleinige pH-Wert-Messung mittels pH-Elektroden keinen akzeptablen Parameter zur Prozesssteuerung dar.

### 3.1.5. Carbonatpuffer

#### Titration

Grundsätzlich lässt sich mit Hilfe einer Endpunkt-Titration (pH 5) an Hand der benötigten Säuremenge der Umfang des Carbonatpuffers durch Wertevergleich näherungsweise bestimmen. Bei einer Titration kann jedoch nicht zwischen Carbonatpuffer und Phosphatpuffer (pK<sub>s</sub>-Wert 7,21, MOOSBRUGGER et al., 1993) differenziert werden. Es wird davon ausgegangen, dass der Phosphatpuffer von untergeordneter Bedeutung ist. Entsprechende Untersuchungen hierzu liegen jedoch nicht vor.

#### AnaSense-Monitor

(Fa. PAI GmbH): Messgerät zur kontinuierlichen Bestimmung flüchtiger organischer Säuren, Bicarbonat und Alkalität.

### 3.1.6. Zusammenfassung

Aus der Literaturstudie ging hervor, dass auf dem Markt zwar eine Vielzahl technisch sehr komplexer und kostenintensiver Messtechniken vorhanden ist, jedoch Bedarf an einer preiswerten, gleichzeitig technisch ausgereiften und einfach durchführbaren Methode zum Einsatz auf kleinen bis mittleren landwirtschaftlichen Biogasanlagen besteht. Lediglich die Titrationsmethoden, sowie die Hach/Lange-Küvettentests zur Bestimmung der Fettsäuren als Summenparameter wären geeignet. Titrationsmethoden sind in ihrer Durchführung und Auswertung jedoch umständlich, die Küvettentests setzen die Anschaffung eines Photometers und eines Heizblocks voraus.

In **Tabelle 6** sind die Ergebnisse der Literaturstudie noch einmal in übersichtlicher Form zusammengefasst.

**Tabelle 6: Zusammenfassung und Praktikabilitätsbewertung existierender Methoden zur Prozessüberwachung auf kleinen und mittleren landwirtschaftlichen Biogasanlagen.**

MESSPARAMETER	MESSMETHODE	1. EIGNUNG
Gaszusammensetzung / - produktionsrate	Gasmonitor	Nur in Kombination mit anderen Parametern
Gelöster Wasserstoff	Amperometrische Elektrode	Nicht geeignet (Messaufwand)
	Massenspektrometer	Nicht geeignet (Kosten/Technik)
Flüchtige Fettsäuren	Gaschromatograph oder HPLC (High Pressure Liquid Chromatography)	Nicht geeignet (Kosten/Technik)
Carbonatpuffer, Fettsäuren	AnaSense-Monitor	Nicht geeignet (Kosten/Technik)
Propionsäure	Elektronische Nase	Nicht geeignet (Kosten/Technik)
Carbonatpuffer	Zweipunkt-Titration	Geeignet (Durchführung)
Fettsäuren	Küvettentests	Bedingt geeignet (Kosten/Durchführung)
pH-Wert	pH-Elektrode	Nur in Kombination mit anderen Parametern
Carbonatpuffer	Endpunkt- oder Zweipunkt- Titration	Geeignet (Durchführung)
	AnaSense-Monitor	Nicht geeignet (Kosten/Technik)
alle Parameter	NIRS (Nahinfrarot- Spektroskopie)	Nicht geeignet (Kosten/Technik)

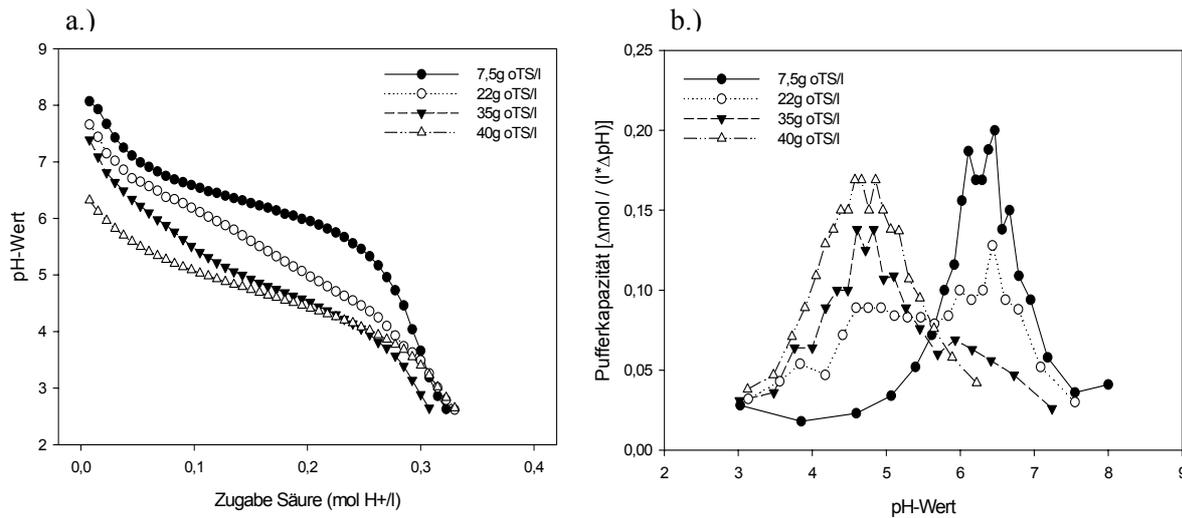
## 3.2. Ergebnisse der Laborstudien

Die Laborstudien dienten neben der Entwicklung einer Messmethode zur einfachen und schnellen Bestimmung der  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität vor allem auch der Abschätzung von Grenzwerten unter Normal- und Extrem-Faulraumbelastungen mit unterschiedlichen Kosubstraten. Daneben sollte der Zusammenhang zwischen  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität und pH-Wert untersucht werden.

### 3.2.1. Batch-Gärversuche

Die an dieser Stelle präsentierten Daten wurden in einem *batch*-Gärversuch mit Weizenschrot in unterschiedlichen Raumbelastungen organischer Trockensubstanz gewonnen. Der verwendete Weizenschrot besaß 86g oTS/100g Frischsubstanz. Der Versuch wurde über einen Zeitraum von 7 Tagen durchgeführt.

Abbildung 10 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Titration des 4. Versuchstages. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur vier der sechs Belastungsstufen dargestellt.



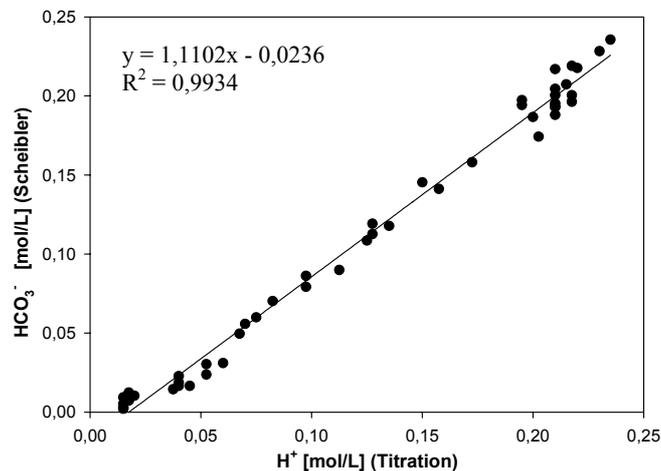
**Abbildung 10: Vergleich der Titrationskurven (a) und der daraus berechneten Pufferkapazitäten (b) bei unterschiedlichen Raumbelastungen mit Weizenschrot am 4. Versuchstag.**

Der sinkende Ausgangs-pH-Wert und die sukzessive Abflachung der Titrationskurven korrespondieren mit dem Anstieg der Raumbelastungen. Die unmittelbaren Auswirkungen auf die Puffersysteme werden jedoch erst durch die aus den Titrationskurven berechneten Pufferkurven deutlich. Sie zeigen, dass es mit zunehmender Raumbelastung zu einer Verschiebung der Pufferleistung vom Carbonat- auf den Fettsäurepuffer kommt. Während bei einer Belastung von 7,5g oTS L<sup>-1</sup> noch das carbonatische Puffersystem (pK<sub>s</sub> 6,52) dominiert, liegt dieses bei 22g oTS L<sup>-1</sup> bereits halbiert vor und ist bei 35g oTS L<sup>-1</sup> praktisch völlig erschöpft. In gleichem Maße steigt der Anteil der Fettsäuren (pK<sub>s</sub> [Essigsäure] 4,76) am Puffergeschehen. Die in Tabelle 7 aufgeführten, mit der Scheibler-Apparatur gewonnenen CO<sub>2</sub>-Werte spiegeln diese Abnahme des Carbonatpuffers ebenfalls wieder.

**Tabelle 7: Am 4. Versuchstag in der Scheibler-Apparatur gewonnene CO<sub>2</sub>-Mengen in mol/L.**

Raumbelastung	7,5g oTS L <sup>-1</sup>	22 g/oTS L <sup>-1</sup>	35g oTS L <sup>-1</sup>	40g oTS L <sup>-1</sup>
mol/L CO <sub>2</sub>	0,225	0,124	0,068	0,004

Der Schnittpunkt der Pufferkurven (3b) zwischen den beiden Puffersystemen repräsentiert den pH-Wert, zu dem der Carbonatpuffer fast erschöpft ist (ca. pH 5,55). Korreliert man die bis zu diesem Zeitpunkt in der Titration verwendeten Mengen Säure mit den in der Scheibler-Apparatur ermittelten  $\text{CO}_2$ -Werten ergibt sich ein signifikanter linearer Zusammenhang (Abbildung 11). Dargestellt sind hier die Daten aller Versuchstage. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden macht deutlich, dass die in der Scheibler-Apparatur ermittelten  $\text{CO}_2$ -Mengen mit hoher Wahrscheinlichkeit den Mengen Säure entsprechen, die in der Titration benötigt werden, um den Carbonatpuffer der verwendeten Gärproben zu erschöpfen. Bei dieser Vorgehensweise kann es theoretisch bei niedrigen Fettsäurewerten zu Unterschätzungen des Carbonatpuffers und bei hohen Fettsäurewerten zu Überschätzungen kommen. Wie Abbildung 11 zeigt sind diese Abweichungen jedoch gering. Eine präzise Quantifizierung dieses Fehlers war aufgrund der Überschneidung der Puffersysteme nicht möglich. Daher musste die Ungenauigkeit der Abschätzung aus den Pufferkurven in Kauf genommen werden.



**Abbildung 11:** Zusammenhang zwischen den in der Scheibler-Apparatur gemessenen Mengen  $\text{HCO}_3^-$  und den aus der Titration abgeschätzten Mengen (bis pH 5,6).

Diese Ergebnisse bestätigen unsere Annahme, dass es auf der Grundlage von  $\text{CO}_2$ -Austreibung durch Ansäuerung möglich ist einen Schnelltest zur Bestimmung der Pufferkapazität zu entwickeln, der die Durchführung von Titrations überflüssig macht.

In weiteren *batch*-Versuchen konnten diese Erkenntnisse bestätigt werden (Daten hier nicht gezeigt).

### 3.2.2. Gärversuch 1: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung

Ebenso wie in den *batch*-Gärversuchen induzierte eine stufenweise Zunahme der Faulraumbelastung auch im kontinuierlichen Betrieb die gesteigerte Bildung organischer Säuren (*volatile fatty acids*, VFA), die im Reaktor akkumulierten und zu einer Reduktion des Carbonatpuffers führten.

### 3.2.2.1. Weizenschrot

In Abbildung 12 ist der Versuchsverlauf des kontinuierlichen Reaktors dargestellt, der über fünf Monate hinweg mit Weizenschrot gefüttert wurde. Das System verkraftet die kontinuierlichen Steigerungen der Faulraumbelastung zunächst ohne Anreicherung von Fettsäuren. Der zeitweise absinkende Puffer kann durch die mikrobielle  $\text{CO}_2$ -Produktion wieder nachgeführt werden. Erst gegen Ende des Versuchszeitraumes, bei einer Faulraumbelastung von  $8\text{ g oTS L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ , kommt es zur Überbelastung des Reaktors und zu einer kritischen Akkumulation von Fettsäuren. Die  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität wird im Zuge der Pufferung rasch verbraucht und ist nicht länger in der Lage den pH-Wert zu stabilisieren: der pH-Wert sinkt und der Reaktor versauert irreversibel. Die Methanproduktion kommt zum Erliegen und der  $\text{HCO}_3^-$ -Puffer entweicht in Form von  $\text{CO}_2$ , sichtbar an der Umkehr des  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Verhältnisses (Abbildung 13).

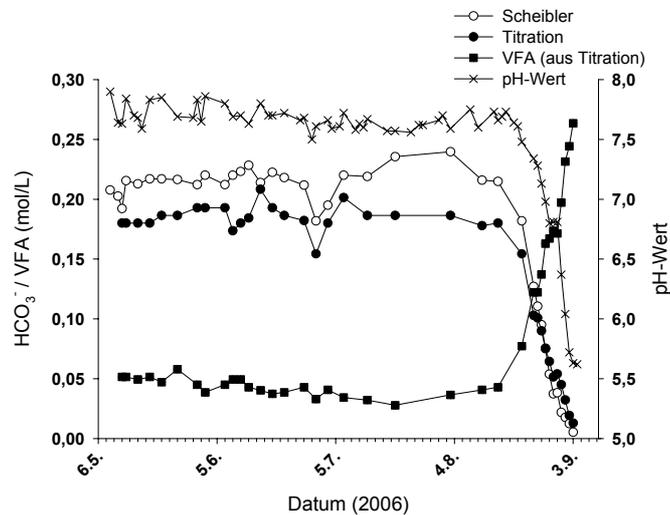


Abbildung 12: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung im kontinuierlichen Laborversuch (Weizenschrot). Dargestellt sind pH-Wert, Pufferkapazität (aus Scheiblermessungen und abgeschätzt aus Titrationen, mol/L), sowie Fettsäuren-konzentrationen (abgeschätzt aus Titrationen, mol/L).

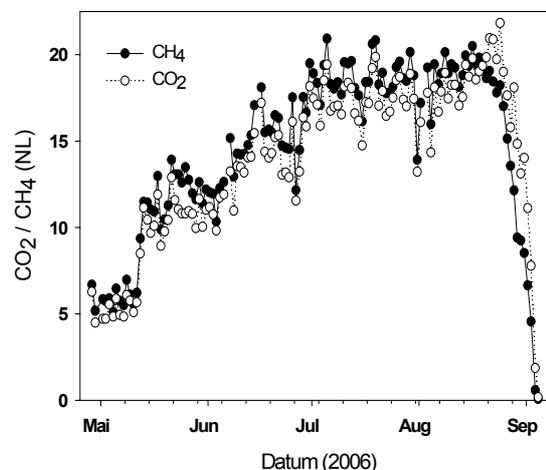


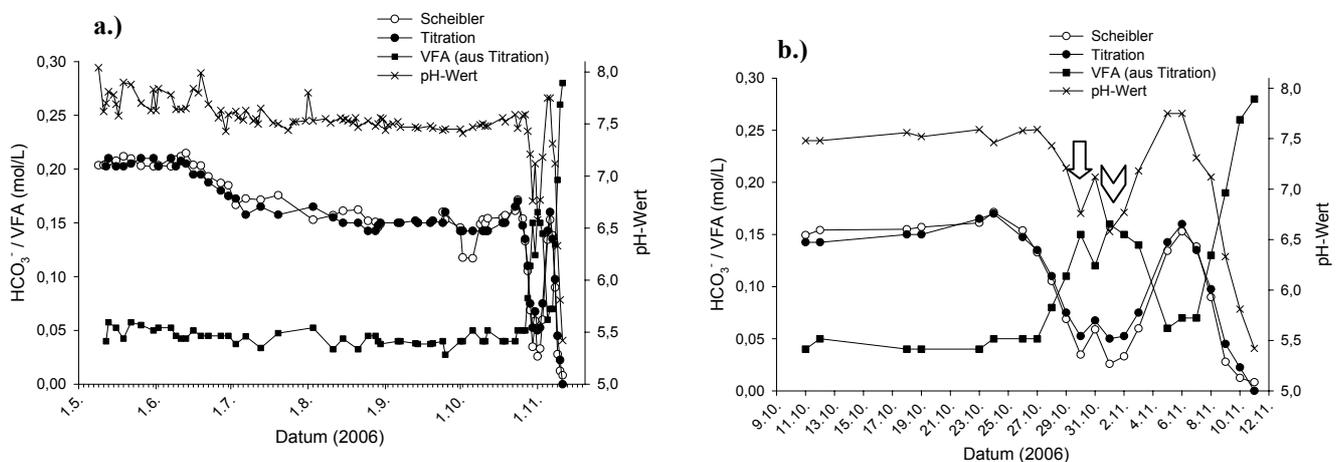
Abbildung 13: Gaserträge ( $\text{NL d}^{-1}$ ) des Reaktors mit Weizenschrot. Sprunghafte Anstiege im Gasertrag sind auf Steigerungen der Faulraumbelastung zurückzuführen. Am Ende des Messzeitraumes kehrt sich das  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Verhältnis während der Versauerung des Reaktors aufgrund der Pufferung der Fettsäuren.

### 3.2.2.2. Corn Cob Mix (CCM)

Als zweiter Reaktor aus dieser Versuchsreihe wird der mit CCM gefütterte dargestellt (Abbildung 14a). Er zeichnet sich durch den stabilsten Prozess aus: trotz z.T. extrem hoher Faulraumbelastungen (bis zu  $10\text{g oTS L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ), und trotz verringerten  $\text{HCO}_3^-$ -Puffers um 25%, ließen sich an Hand der Titration keine Fettsäuren nachweisen. Erst ab einer Raumbelastung von  $12\text{g oTS L}^{-1}\text{ d}^{-1}$  stiegen die Fettsäurenkonzentrationen sprunghaft an und es war eine Abnahme des  $\text{HCO}_3^-$ -Puffers zu beobachten.

Um die Auswirkungen auf den Gärprozess zu untersuchen, wurde die Fütterung zum Zeitpunkt 30.10. (Pfeil) zunächst für einen Tag ausgesetzt, dann (Pfeilspitze) für 3 weitere Tage. Abbildung 14b zeigt diesen Zeitraum im Detail. Fettsäuren,  $\text{HCO}_3^-$ -Puffer und pH-Wert zeigten korrespondierende Zu-, bzw. Abnahmen: der Gärprozess erholte sich rasch. Nach Wiederaufnahme der Fütterung kehrten sich diese Entwicklungen um. Die endgültige Versauerung des Reaktors verlief ebenso wie bei den oben beschriebenen Reaktoren (Gasdaten nicht gezeigt).

Die Erholung der Prozessparameter beruht vermutlich auf einem sehr effizienten Abbau der akkumulierten organischen Säuren durch die methanogenen Bakterien. Als Reaktion darauf steigt der pH-Wert. Dieser wiederum begünstigt den Anstieg der Pufferkonzentration durch Übergang des mikrobiell produzierten  $\text{CO}_2$  zu  $\text{HCO}_3^-$ .



**Abbildung 14: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung im kontinuierlichen Gärversuch mit Corn Cob Mix (CCM) (a.). Die Versauerungsphase im Detail (b.).**

### 3.2.2.3. Rapsextraktionsschrot (RES)

Diese Ergebnisse konnten in dem Versuch mit Rapsextraktionsschrot (RES) nochmals bestätigt werden (Abbildung 16). Hier kam es, vermutlich bedingt durch Schwefelwasserstofftoxizität ( $\text{H}_2\text{S}$ ), bereits frühzeitig zu einer Anreicherung organischer Säuren und Abnahme des  $\text{HCO}_3^-$ -Puffers. Messungen in der Gasphase mit Dräger-Röhrchen ergaben  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen von 0,5-0,8%. Basierend auf Abbildung 15 lässt sich die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration in der Flüssigphase, d.h. im Gärsubstrat, in Abhängigkeit vom pH-Wert abschätzen. In Tabelle 8 sind vier Messtermine exemplarisch aufgeführt. Durch die mit der Versauerung des Reaktors korrespondierenden pH-Absenkung (10.8.-20.8.2006) steigt die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration im Gärsubstrat exponentiell an. Dies verstärkt die Hemmung der Methanbakterien und trägt zur Beschleunigung der Versauerung bei.

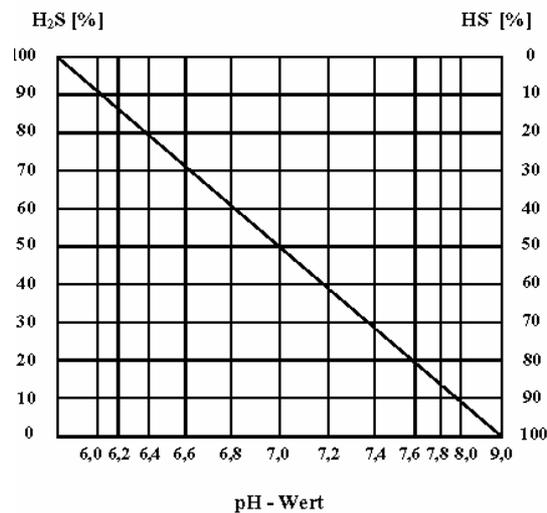
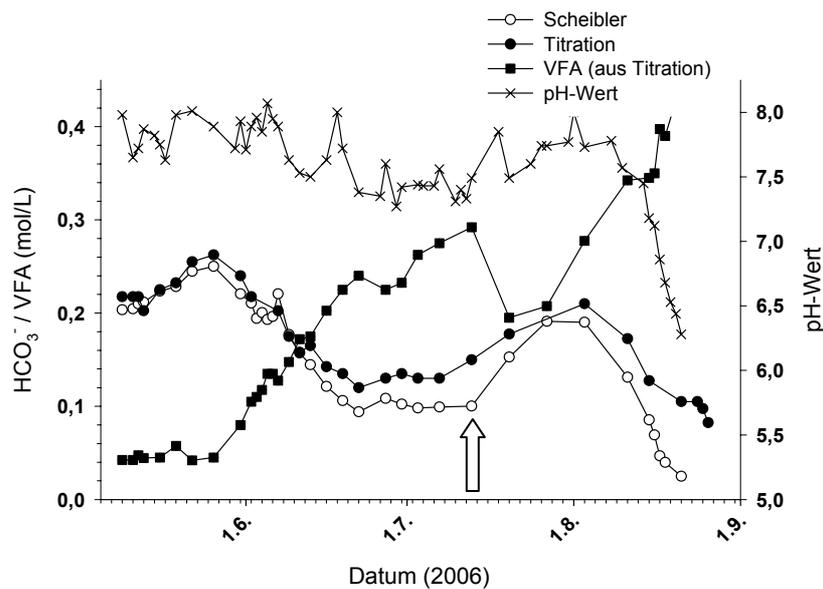


Abbildung 15: Einfluss des pH-Wertes auf die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration (%).

Tabelle 8: Abschätzung der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration im Gärsubstrat in Abhängigkeit von pH-Wert und  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration in der Gasphase.

Messtermin	$\text{H}_2\text{S}_{\text{Gasphase}}$ (ppm)	pH-Wert	$\text{H}_2\text{S}_{\text{geschätzt}}$ (%)	$\text{H}_2\text{S}_{\text{Gärsubstrat}}$ (ppm)
7. Juli	5000	7,56	25	1250
10. August	5000	7,69	18	900
15. August	8000	7,21	39	3120
20. August	8000	7,12	45	3600

Um die Auswirkungen auf den Prozess zu untersuchen, wurde während der frühen Versauerung am 12.7. (Pfeil) ein Liter Gärflüssigkeit durch Gülle ersetzt. Es zeigte sich ein unmittelbarer Anstieg der  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität und des pH-Wertes, sowie eine Abnahme der organischen Säuren. Im weiteren Versuchsverlauf wiederholte sich die Prozessstörung. Während der Azidose zeigte sich das gleiche Prozessverhalten wie in den bereits geschilderten Reaktoren: die Anreicherung der Fettsäuren führte zum Absinken, zunächst des  $\text{HCO}_3^-$ -Puffers, und schließlich des pH-Wertes. Das  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Verhältnis im Biogas kehrte sich um und die Methanproduktion kam zum Erliegen (Daten nicht gezeigt).



**Abbildung 16:** Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung im kontinuierlichen Gärversuch mit Rapsextraktionsschrot.

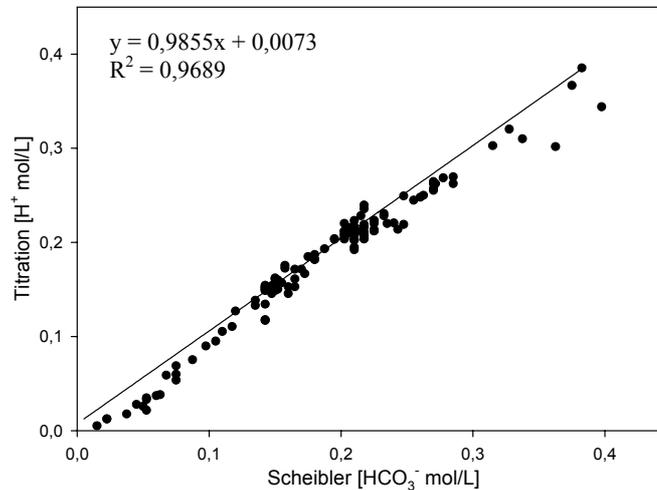
### 3.2.2.4. Hühnertrockenkot (HTK)

Der mit Hühnertrockenkot beschickte Reaktor musste aufgrund zu hoher Trockensubstanzgehalte und technischer Probleme mit der Rührwerkstechnik frühzeitig im Versuchsablauf abgepumpt werden. Darüber hinaus kam es, vermutlich ausgelöst durch die hohen Stickstofffrachten des Substrats, durch Ammoniaktoxizität zu einer sehr frühen Azidose. Die Daten sind aus den genannten Gründen nicht auswertbar und daher hier nicht dargestellt.

### 3.2.2.5. Zusammenfassung

Korreliert man alle hier präsentierten Scheibler- und Titrationsdaten, zeigt sich ein signifikanter Zusammenhang, der die in 3.2.1 dargestellten Daten bestätigt (Abbildung 17). Folglich entspricht die in der Scheibler-Apparatur gewonnene Menge  $\text{CO}_2$ , mit einer Abweichung von 1,45% der aus den Titrationsen abgeschätzten  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkonzentration.

An den hier gezeigten Versuchen wird deutlich, dass beide Messmethoden die durch Prozessüberlastung verursachten  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferschwankungen unmittelbar sichtbar machen. Die  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität scheint demnach als Parameter zur frühzeitigen Detektion von Prozessstörungen geeignet.



**Abbildung 17:** Korrelation zwischen den in Gärversuch 1 gemessenen Scheibler-Werten und den abgeschätzten Titrationswerten.

### 3.2.3. Gärversuch 2: Kurzzeitige Stoßbelastungen

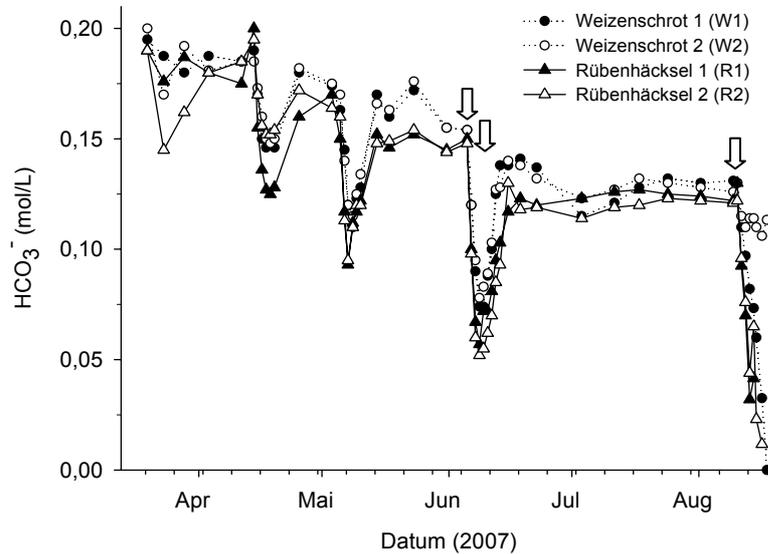
In dieser Versuchsreihe wurden je zwei Reaktoren mit Weizenschrot, zwei mit Rübenhäckseln stoßbelastet. Neben den bisher gezeigten Prozessparametern wurden in diesem Versuch gezielt Fettsäuremuster am Gaschromatographen (GC) erstellt.

Im Verlauf des Versuchs wurden vier Stoßbelastungen durchgeführt. Die zwei zu Beginn dienten primär der Ermittlung der optimalen Substratmenge und Belastungsdauer, um eine Prozessstörung hervorzurufen, den Reaktor jedoch nicht unmittelbar zu versauern. Auf ihre detaillierte Darstellung und Interpretation wird daher zugunsten der aussagekräftigeren Stoßbelastungen 3 und 4 verzichtet.

Zunächst soll an Hand einer Gesamtdarstellung aller Reaktoren der Versuchsverlauf in der Übersicht gezeigt werden. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der Stoßbelastungen 3 und 4 exemplarisch an einem Reaktor für das jeweilige Substrat im Detail dargestellt und ausführlich diskutiert.

Abbildung 18 zeigt die  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferentwicklung (mol/L, abgeschätzt aus Titrationen) aller Reaktoren im Versuchszeitraum. Beginn und Ende der Stoßbelastungen 1-4 sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die starken Schwankungen zu Beginn des Messzeitraumes könnten auf fehlende Messpraxis zurückzuführen sein. Die jeweils eintretende Ab- und anschließende Zunahme des  $\text{HCO}_3^-$ -Puffersystems korrespondiert mit den Ergebnissen aus Kap. 3.2.2. Die mit Rübenhäckseln belasteten Reaktoren wiesen z.T. niedrigere Pufferkonzentrationen auf als

die Weizenschrot-Reaktoren. Dies könnte auf höhere Säurenkonzentrationen hindeuten und soll im Folgenden exemplarisch am Beispiel der Reaktoren W1 und R1 näher diskutiert werden.

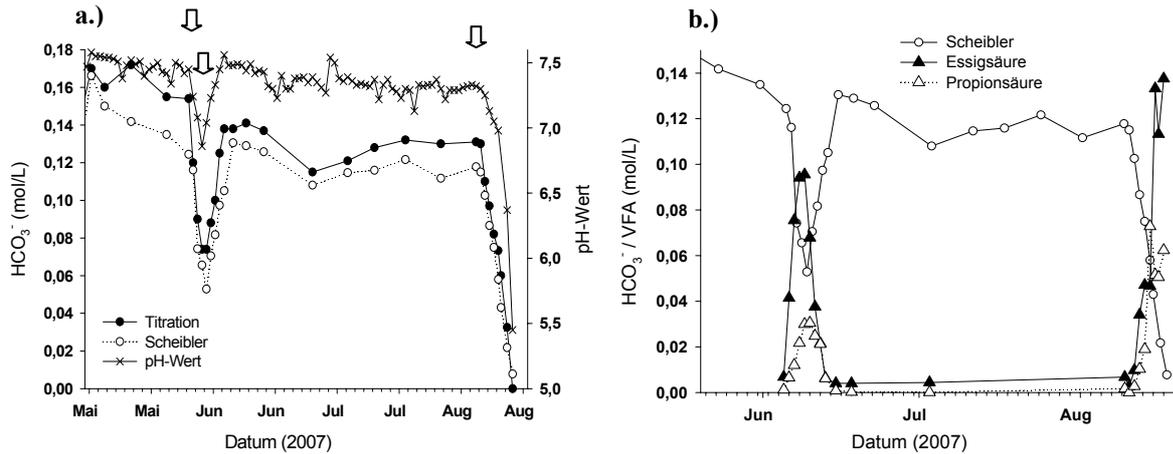


**Abbildung 18: Stoßbelastungen mit Weizenschrot und Rübenhäckseln.** Dargestellt ist die  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferentwicklung (mol/L, abgeschätzt aus Titrationsen) aller Reaktoren im Versuchszeitraum.

### 3.2.3.1. Weizenschrot

Abbildung 19a zeigt die Veränderungen in pH-Wert und  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität [mol/L] im zeitlichen Verlauf der Stoßbelastungen mit Weizenschrot (Pfeile)<sup>1</sup>. Sowohl bei titrimetrischer als auch bei volumetrischer Bestimmung des  $\text{HCO}_3^-$ -Puffergehaltes kommt es nach Beginn der erhöhten Faulraumbelastung zu einem Absinken der Werte und sich anschließender Erholung bei Ende der Stoßbelastung 1. Die abschließende Versauerung wurde durch eine Fortführung der Stoßbelastung 2 bis zum Zeitpunkt der völligen Azidose erreicht. Neben einer Überprüfung der Ergebnisse des ersten Gärversuchs diente sie v.a. der Produktion versauerten Gärrests für die Fettsäuren-Analytik am GC. Der pH-Wert wies im Zeitraum Juni-Juli teilweise stärkere Schwankungen auf. Diese sind vermutlich auf Messschwankungen, sowie Fehlkalibrierungen der pH-Elektrode zurückzuführen. Scheiblerwerte und die aus den Titrationsen abgeschätzten Pufferwerte wichen in diesem Versuch stärker voneinander ab als im Gärversuch 1. Dafür gibt es zum derzeitigen Stand noch keine Erklärung.

<sup>1</sup> Im Folgenden Stoßbelastung 1 und 2 genannt.



**Abbildung 19:** Kurzzeitige Stoßbelastungen mit Weizenschrot (1. Stoß:  $5\text{g oTS L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ , Dauer: 3d, 2. Stoß:  $5\text{g oTS L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ , Dauer: 6d). Gezeigt sind die Veränderungen in pH-Wert und  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität [mol/L] im zeitlichen Verlauf. Beginn und Ende der Stoßbelastungen sind durch Pfeile gekennzeichnet (a). Scheibler-, Essig- und Propionsäurewerte im gleichen Zeitraum (b).

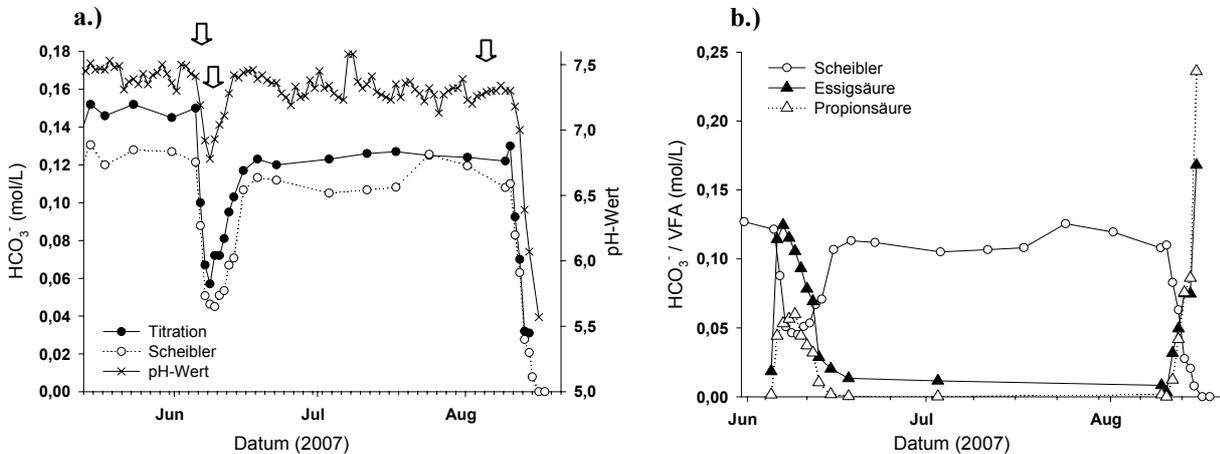
Abbildung 19b zeigt die Scheibler-, sowie Essig- und Propionsäurewerte für den Zeitraum beider Stoßbelastungen. Unter erhöhter Faulraumbelastung stiegen die Säurewerte sprunghaft an: im Fall der Essigsäure auf  $0,115$  bzw.  $0,165\text{mol/L}$  ( $6,8$ , bzw.  $9,9\text{g/L}$ ) im Verlauf der Versauerung, die Propionsäure auf Werte von  $0,036$  bzw.  $0,075\text{mol/L}$  ( $2,7$ , bzw.  $5,5\text{g/L}$ ). Nach Beendigung der Stoßbelastung sanken die Säurenkonzentrationen ebenso schnell wieder auf ihr Ursprungsniveau zurück. Dies deutet auf eine rasche Metabolisierung durch Mikroorganismen hin. Im Falle der Propionsäure ist dies überraschend, da sie als schwer abbaubar und hemmend für den Gärprozess gilt. Die hohe Geschwindigkeit der Säurenproduktion und -anreicherung ist mit der guten metabolischen Verfügbarkeit von Stärke und ihren Abbauprodukten zu erklären.

### 3.2.3.2. Rübenhäcksel

Der mit Rübenhäckseln beschickte Reaktor zeigte ein sehr ähnliches Prozessverhalten. Abbildung 20a zeigt Scheibler-, Titrations- und pH-Werte in gewohnter Weise. Das Einsetzen von Stoßbelastung 1 führte zu einer auf Fettsäurenüberschuss beruhenden Absenkung von  $\text{HCO}_3^-$ -Puffer- und pH-Werten mit sich anschließender Erholung nach Rückkehr zur Grundfaulraumbelastung. Die Fettsäurenwerte in Abbildung 20b bestätigen diese Interpretation. Im Vergleich mit dem zuvor besprochenen Reaktor lag Essigsäure bei beiden Stoßbelastungen in ähnlichen Konzentrationen vor:  $0,125$  bzw.  $0,168\text{mol/L}$  ( $7,4$ , bzw.  $10,1\text{g/L}$ ), während Propionsäure deutlich höhere Konzentrationen von  $0,06$  bzw.  $0,236\text{mol/L}$  ( $4,4$  bis zu  $17,5\text{g/L}$ ) aufwies. Der letzte gemessene pH-Wert lag bei  $5,57$ . Zu diesem Zeitpunkt fand bereits keine Methanproduktion mehr statt (Daten nicht gezeigt).

Die im Vergleich weitaus höheren Säurenanreicherungen könnten sich mit hohen Gehalten schnell verfügbarer Mono- und Disaccharide in den Rübenhäckseln erklären lassen. Zudem waren durch das vorangegangene Einfrieren vorhandene Zellwandstrukturen vermutlich zu

großen Teilen zerstört worden, was die bakterielle Verfügbarkeit noch steigern würde. Diese sehr gute Verfügbarkeit könnte auch für die Umkehr des Essig-/Propionsäure-Verhältnisses verantwortlich sein, das sich in beiden mit Rübenhäckseln beschickten Reaktoren beobachten ließ.

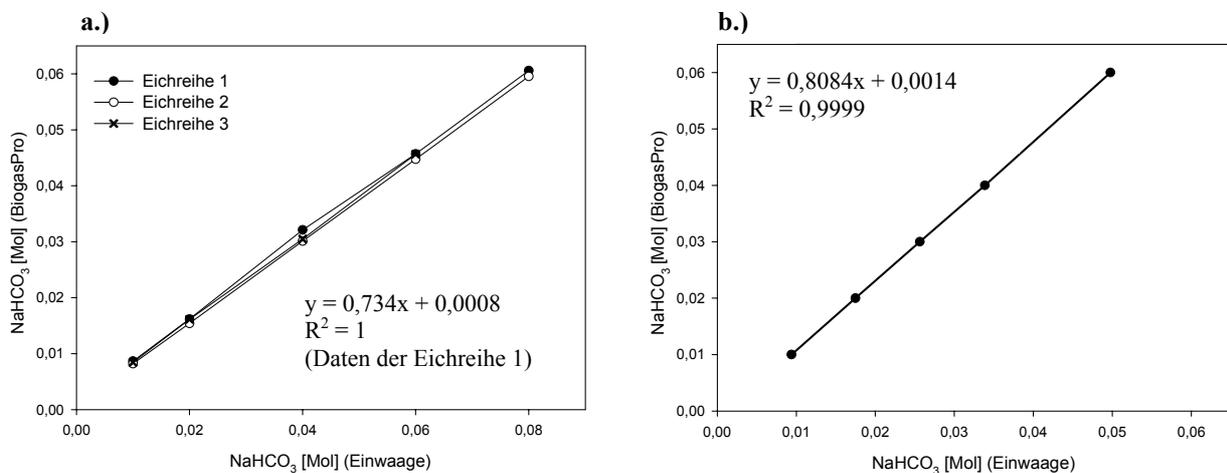


**Abbildung 20:** Kurzezeitige Stoßbelastungen mit Rübenhäckseln (1. Stoß:  $5\text{g oTS L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ , Dauer: 3d, 2. Stoß:  $5\text{g oTS L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ , Dauer: 6d). Gezeigt sind die Veränderungen in pH-Wert und  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität [mol/L] im zeitlichen Verlauf. Beginn und Ende der Stoßbelastungen sind durch Pfeile gekennzeichnet (a). Scheibler-, Essig- und Propionsäurewerte im gleichen Zeitraum (b).

### 3.2.4. Entwicklung und Validierung des BiogasPro

Der BiogasPro wurde in Anlehnung an die bereits geschilderte Scheibler-Apparatur und den Quantofix-N-Volumeter entwickelt. Im Vergleich mit der Scheibler-Apparatur besitzt er kein Druckausgleichsventil zum Ablassen der Wassersäule. Für eine Messung mit dem BiogasPro könnte dies bedeuten, dass die aus dem Sockel in den Messzylinder gedrückte Sperrflüssigkeit das entstandene Gas komprimiert. Um diese potentiellen Messungenauigkeiten zu quantifizieren und zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden Eichreihen ( $n=3$ ) mit  $\text{NaHCO}_3$  (Fa. Roth, Karlsruhe) durchgeführt. Dazu wurde  $\text{NaHCO}_3$  in den Konzentrationen 0,01 / 0,02 / 0,03 / 0,04 und 0,06 Mol in das Probennahmegefäß eingewogen (TS = 99,6%). Die Einwaage erfolgte unmittelbar vor der Messung ( $n=3$ ), um einen  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferverlust durch Luftwasserdampf zu vermeiden. Auf eine Zugabe von Wasser wurde verzichtet, um pH-bedingte Pufferverluste zu vermeiden. Die Sperrflüssigkeit des BiogasPro wurde mit HCl (1mol) auf pH 4 angesäuert, um eine Lösung von  $\text{CO}_2$  zu vermeiden.

Alle Eichgeraden des verwendeten Prototyps wiesen ein Bestimmtheitsmaß von nahezu 1 auf (Abbildung 21a). Es besteht demnach ein starker linearer Zusammenhang. Im Gegensatz zu der in Kap. 2.2.3.1 gezeigten Eichgerade der Scheibler-Apparatur, die eine Steigung von 1 aufwies, wurde in diesem Fall nur eine mittlere Steigung von 0,734 erreicht. Somit kam es zu einer Unterschätzung der  $\text{HCO}_3^-$ -Menge um ca. 27%. Diese Abweichung könnte neben der erwähnten Einflussnahme der Wassersäule auf eine Ausdehnung des Sockelmaterials zurückzuführen gewesen sein. Eine weiterentwickelte neue Produktreihe, bei der ein härteres Sockelmaterial zum Einsatz kam, scheint diese Annahme teilweise zu bestätigen. Die mit diesem Prototyp erstellten Eichreihen zeigten eine verringerte durchschnittliche Messabweichung von 20% (Abbildung 21b, nur eine Eichreihe gezeigt).



**Abbildung 21: Mit  $\text{NaHCO}_3$  erstellte Eichgeraden des BiogasPro-Prototyps 1 (a) und Prototyps 2 (b).**

Somit liegt zunächst die Vermutung nahe, dass die Abweichung zum größten Teil auf die Gaskomprimierung durch die Wassersäule zurückzuführen ist. Mit steigendem  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt steigt jedoch auch die Höhe der Wassersäule über dem entstandenen  $\text{CO}_2$ -Gas. Hier wäre eine mit dem Anstieg der Wassersäule einhergehende zunehmende Unterschätzung der Messergebnisse zu erwarten gewesen. Diese Annahme bestätigt sich bei Betrachtung der linearen Eichgeraden nicht.

Ein Verlust von  $\text{CO}_2$  durch Lösung in der Sperrflüssigkeit scheidet durch die vorgenommene Ansäuerung als Erklärung ebenfalls aus. Produktionsbedingte Gaslecks konnten nicht gefunden werden. Alle verwendeten Materialien (Silikonverschlauchungen, PE-Behälter, Verklebungen, Sockelmaterial) werden vom Hersteller als gasdicht angegeben. Da der pH-Wert im Probenmaterial nach der Messung zwischen pH 0-1 liegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Säure ausreichend hoch konzentriert ist und das gesamte  $\text{HCO}_3^-$  in  $\text{CO}_2$  umgewandelt wird.

Für den Einsatz des BiogasPro im Praxisalltag sind die Messabweichungen vermutlich von nur geringer Bedeutung. Beim Betrieb einer Biogasanlage ist der zeitliche Trend eines Parameters entscheidender als dessen absolute Höhe. Da die Unterschätzung konstant 20% beträgt, würde sie sich auf die relative Pufferentwicklung nicht auswirken.

### **3.2.5. Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Laborstudien**

Die Ergebnisse bestätigen die Eignung des carbonatischen Puffersystems als Prozessparameter für die Charakterisierung des anaeroben Gärsystems einer Biogasanlage. Sowohl die volumetrische als auch die titrimetrische Quantifizierung des  $\text{HCO}_3^-$ -Puffers bilden Prozessveränderungen frühzeitig ab und könnten daher als Frühwarnsystem für Prozessstörungen auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen dienen.

Aufgrund anlagenspezifischer Pufferkapazitäten, bedingt durch unterschiedliche Güllen, Kosubstrate und Faulraumbelastungen, konnten keine allgemeingültigen  $\text{HCO}_3^-$ -Grenzwerte zur Prozesskontrolle festgelegt werden.

Bedingt durch die hohe Pufferfähigkeit des Substrats reagiert der pH-Wert auf steigende Säurenkonzentrationen leicht verzögert. Er scheint als alleiniger Parameter zur Überwachung landwirtschaftlicher Biogasanlagen nicht geeignet.

Darüber hinaus wird auch deutlich, dass in bestimmten Pufferbereichen auf eine Fettsäureanalytik nicht verzichtet werden kann. Insbesondere bei Anlagen mit niedrig konzentrierter  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität, d.h. kurzer Reaktionszeit für den Betreiber im Falle einer Prozessstörung, kann der Fettsäuregehalt wertvolle Detailinformationen über die Situation im Reaktor liefern. Dabei besitzen die Fettsäuren als Summenparameter, wie sie z.B. titrimetrisch oder mit Hilfe von Küvettentests ermittelt werden können, eine oft nur ungenügende Aussagekraft, während Muster der Einzelfettsäuren eine präzisere Einschätzung der Gärsituation im Reaktor erlauben (vgl. auch 3.3.).

Es konnte ein Prototyp des Schnelltests (BiogasPro) entwickelt werden. Die Validierung mit  $\text{NaHCO}_3$  in definierten Konzentrationen ergab eine systematische Messunterschätzung von ca. 20%. Der Grund für diese Abweichung konnte nicht ermittelt werden.

## **3.3. Ergebnisse der Praxisstudien**

Ziel der Praxisstudien war es, den BiogasPro in der landwirtschaftlichen Praxis zu erproben und auf Handhabbarkeit, Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit zu untersuchen. Dabei diente zunächst ein einmaliges Screening von 15 Praxisanlagen der Dimensionierung des Prototypen. Der längerfristige Messeinsatz auf 2 Praxisanlagen hatte zum einen die Optimierung des Messgerätes hinsichtlich Handhabbarkeit und Einsatzfähigkeit im

landwirtschaftlichen Alltag zum Ziel. Zum anderen sollte die Übertragbarkeit der in den Laborstudien gewonnenen Ergebnisse auf den größeren Maßstab einer landwirtschaftlichen Biogasanlage untersucht werden.

### 3.3.1. Biogasanlagen-Screening

Zur Festlegung der Dimensionierung des Schnelltests und weiteren Validierung der Messmethode wurde eine Beprobung 15 verschiedener Biogasanlagen durchgeführt. In den Gärrestproben wurde anschließend sowohl volumetrisch (Scheibler-Apparatur, BiogasPro-Prototyp), als auch titrimetrisch die  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität bestimmt. Die Messung mit dem BiogasPro wurde unmittelbar nach Probennahme vor Ort durchgeführt. Für die weiteren Analysen wurden die Proben nach Probennahme gekühlt ( $4^\circ\text{C}$ ) und 24h später im Labor analysiert. Eine Korrelation der ermittelten BiogasPro- und Scheibler-Werte zeigt, dass eine deutliche Beziehung zwischen beiden Messmethoden besteht (Abbildung 22a). Die Abweichung von ca. 23% bestätigt die Ergebnisse der Eichgeraden (vgl. Kap. 3.2.4). Eine Korrelation der Scheiblerwerte mit den aus der Titration abgeschätzten bestätigt die bereits in Kap. 3.2.2.5 gezeigten Ergebnisse hinsichtlich der Übereinstimmung beider Messmethoden (Abbildung 22b). Die Abweichung von ca. 10% resultiert mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem Einfluss des Fettsäuren-puffers auf die Abschätzung der Werte (vgl. Kap. 3.2.1).

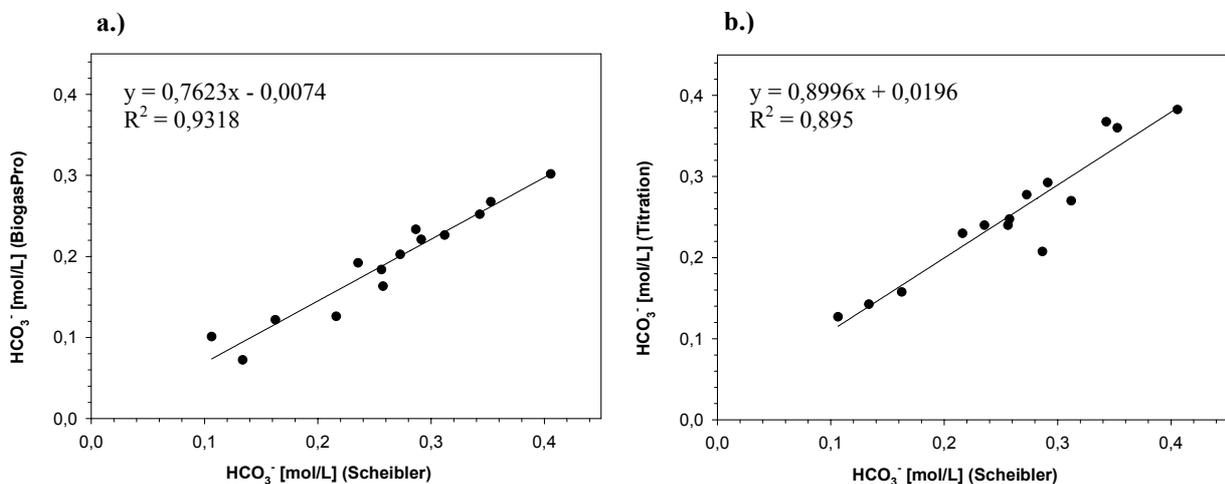


Abbildung 22: Zusammenhang zwischen BiogasPro- und Scheibler-Werten 15 verschiedener Biogasanlagen (a), sowie zwischen Titrations- und Scheibler-Werten derselben Proben (b).

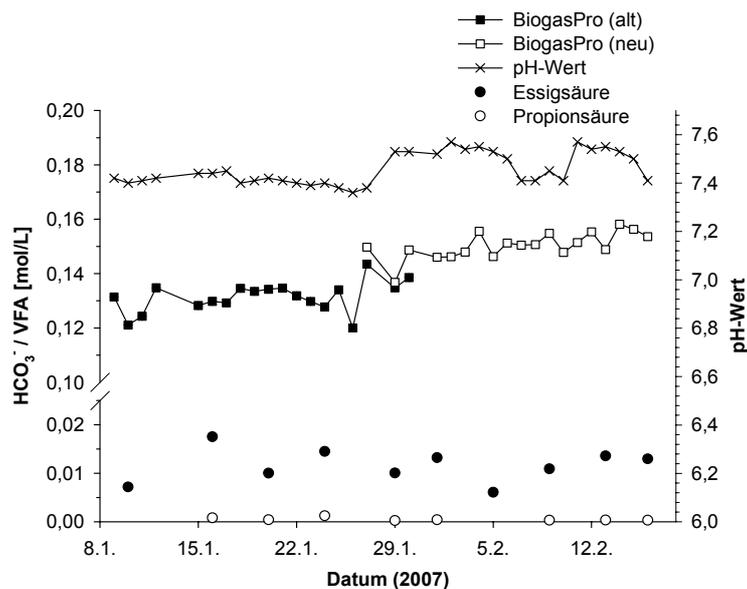
### 3.3.2. Ergebnisse der BGA Mecklenburg

Die Werte stammen von der Messkampagne auf der BGA Mecklenburg im November/Dezember 2006. Der Anlagenbetrieb verlief während des gesamten Messzeitraumes störungsfrei. Die BiogasPro- und pH-Daten wurden vom Betreiber ermittelt. Zu diesem Zweck wurden sowohl BiogasPro-Gerät, als auch pH-Elektrode von der

Universität Bonn gestellt. Darüber hinaus wurden Fettsäuremuster der folgenden Säuren erstellt: Essig-, Propion-, n-Butter-, Butter-, n-Valerian- und Valeriansäure.

Sowohl Puffer- als auch pH-Werte zeigten einen durchgängig konstanten Fortlauf, was für einen stabilen Gärprozess spricht (Abbildung 23). Dies wird durch die Fettsäurewerte bestätigt. Die Werte lagen für Essigsäure im Bereich 0,006 - 0,018mol/L (360 - 1050mg/L), für Propionsäure im Bereich 0,00029 - 0,0012mol/L (18 - 75mg/L). Die Konzentrationen der weiteren Säuren lagen unter dem Detektionslimit von 10mg/L (Daten daher nicht gezeigt).

Nach etwa 3 Wochen wurde das bis dahin verwendete, dünnwandige Probennahmegefäß gegen ein dickwandigeres PE-Gefäß gleichen Volumens ausgetauscht. Es kam zu einem Anstieg der gemessenen Puffermenge. Diese Entwicklung kann nicht auf prozessinternen Mechanismen beruhen, da die Fettsäurekonzentrationen im gleichen Zeitraum konstant blieben und daher nicht zu einem Anstieg des Puffers beigetragen haben können. Vermutlich beruht der Pufferanstieg darauf, dass die ausgetauschte Probennahmeflasche sich aufgrund ihrer Dünnwandigkeit unter dem Druck des CO<sub>2</sub>-Gases ausgedehnt und so die Messergebnisse verfälscht hatte.



**Abbildung 23: Betreiberdaten (BiogasPro und pH) und gaschromatographisch ermittelte Fettsäuredaten der BGA Mecklenburg, täglich gemessen über einen Messzeitraum von 6 Wochen. Die Differenzierung der BiogasPro-Daten (BiogasPro alt/neu) bezieht sich auf die Verwendung zwei verschiedener Probennahmegefäße.**

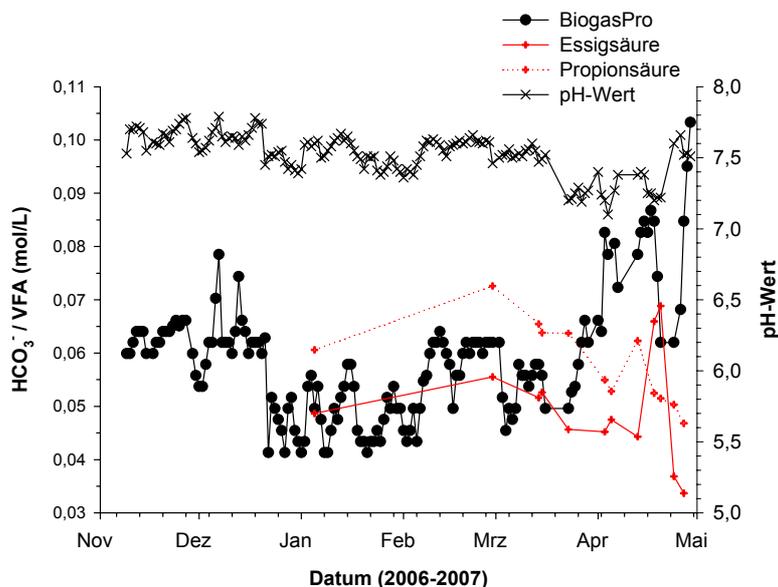
### 3.3.3. Ergebnisse der BGA RLP

Im Gegensatz zur BGA Mecklenburg, werden auf dieser BGA vor allem Reststoffe aus der lebensmittelverarbeitenden Industrie und Speisereste eingesetzt. Aus diesem Grund und bedingt durch hohe Faulraumbelastungen (4kg oTS m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>) kommt es hier zu einer vergleichsweise niedrigen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Pufferkapazität (ca. 0,05mol/L). Die in Abbildung 24

dargestellten Ergebnisse der BGA RLP wurden in einem Zeitraum von 6 Monaten vom Betreiber gemessen. Das BiogasPro-Gerät wurde von der Universität Bonn gestellt, die pH-Elektrode war Eigentum des Betreibers.

Die Ergebnisse zeigen ab dem 22.12.06 eine Reduzierung der  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkonzentration um ca. 31% (von 0,065 auf 0,045 mol/L). Für den Beginn des Messzeitraums lagen noch keine Fettsäurendaten vor. Die ersten Fettsäurenmuster ergaben hohe Fettsäurewerte, was vermutlich die Ursache für die Pufferabsenkung darstellte. Hohe Propionsäurekonzentrationen, wie hier von maximal 0,0726 mol/L (5400 mg/L), sowie ein Verhältnis Essig- zu Propionsäure  $< 1$  gelten in der Biogaspraxis als deutliche Indikatoren für eine bereits länger bestehende Prozessstörung (pers. Kommunikation). Erst induziert durch eine mehrwöchige Fütterungsreduzierung (Pfeile) kam es zum Beginn des Fettsäurenabbaus, woraufhin sich die  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkonzentration stetig erholte. Es wird deutlich, wie langsam die Erholung voranschritt. Insbesondere die Propionsäure wurde nur sehr langsam abgebaut. Der pH-Wert vollzog die geschilderten Pufferschwankungen weitestgehend mit. Dies ist vermutlich mit der niedrigen Pufferkapazität der Anlage zu erklären.

Kurz nach Wiederaufnahme der Fütterung kam es am 13.4.06 zu einem Fütterungsfehler, bei dem die doppelte Menge Substrat in den Fermenter gelangte. Der immer noch stark belastete Gärprozess reagierte mit einem Anstieg der Essigsäure von 2700 auf 4100 mg/L (0,4 auf 0,69 mol/L). Die Halbierung des  $\text{HCO}_3^-$ -Puffergehalts korrespondiert mit dieser Entwicklung. Daraufhin wurde die Fütterung erneut für eine Woche ausgesetzt. Zu diesem Zeitpunkt endete die Messkampagne.



**Abbildung 24: Betreiberdaten (BiogasPro, pH-Wert) und gaschromatographisch ermittelte Fettsäurendaten der BGA RLP über einen Messzeitraum von 6 Monaten.**

### **3.3.4. Rückmeldungen der Betreiber**

Die Betreiber gaben im Hinblick auf Handhabbarkeit, Optimierungsmöglichkeiten und Praxistauglichkeit wertvolle Rückmeldungen. Insbesondere Verbesserungsvorschläge zur Handhabbarkeit wurden zum großen Teil bereits umgesetzt (z.B. PE-Probennahmegefäß, Ausgusshahn für Reaktionsmittelkanister, Stopfen statt Drehverschlüsse, u.a.). Mit dem zeitlichen Arbeitsaufwand von ca. 10min pro Messung zeigten sich die Betreiber sehr zufrieden. Darüber hinaus lobten sie die gute Handhabbarkeit der großen Probenvolumina und die Robustheit der Gerätekomponenten.

Einige Schwachstellen konnten bisher nicht beseitigt werden. Dazu zählt die Senkung des Sperrwasserspiegels durch Verdunstung. Außerdem zeigte sich, dass es durch Verschmutzungen am Stopfen, z.B. durch Substratrete (z.B. Rohfaser aus Maissilage o.ä.), zu Gaslecks kommen kann. Beides führt zu Fehlmessungen. Aus diesem Grund wird auf diese Problematik in der Bedienungsanleitung ausdrücklich hingewiesen (s. Anhang).

Insgesamt wurde der BiogasPro von den Betreibern hinsichtlich Handhabbarkeit und Praxistauglichkeit als gut bewertet.

### **3.3.5. Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Praxisstudien**

In den Praxisstudien konnte gezeigt werden, dass der BiogasPro, auch wenn er nicht von geschulten Laborkräften sondern von den Betreibern der BGA angewendet wird, Veränderungen in der  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität zuverlässig abbildet. Durch Hinweise der Betreiber konnte das Gerät hinsichtlich seiner Genauigkeit und Handhabbarkeit optimiert werden. Belastungen und Erholungsphasen des Vergärungsprozesses konnten durch die Messungen gut erkannt und zur Steuerung der Biogasanlage RLP genutzt werden. So wurde eine nachhaltige Störung des Prozesses vermieden. Die Praxistauglichkeit des Messsystems und die Eignung des Prozessparameters konnte somit nachgewiesen werden.

## 4. ZUSAMMENFASSUNG

Seit der Einführung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) sind der Bau und Betrieb einer Biogasanlage durch den finanziellen Zugewinn für eine wachsende Zahl von Landwirten lukrativ geworden. Der Betrieb einer Biogasanlage kann jedoch insbesondere kleinere landwirtschaftliche Betriebe vor große Herausforderungen stellen. So sind Schwankungen der Energiegehalte in den auf Biogasanlagen zudosierten Kosubstraten die Regel. Zu hoch dosierte Energiedichten können bei unzureichender Prozesskontrolle jedoch zu einer irreversiblen Versauerung des Reaktors führen. Diese gravierende Prozessstörung stellt wirtschaftlich einen großen Verlust für den Betreiber dar. Daher sollte ein preiswertes und für Landwirte einfach zu handhabendes Frühwarnsystem in Form eines Schnelltests zur Prozessüberwachung entwickelt und erprobt werden.

Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Recherche existierender Methoden zur Prozesskontrolle durchgeführt. Darüber hinaus wurden Laborstudien zur Klärung der Frage durchgeführt, ob der  $\text{HCO}_3^-$ -Puffer einen geeigneten Parameter zur Prozesskontrolle darstellt und ob er durch eine volumetrische Messung zuverlässig quantifiziert werden kann. Die in den Laborstudien gewonnenen Erkenntnisse sollten dazu genutzt werden ein praxistaugliches Messsystem zu entwickeln. In Praxisstudien sollte der Schnelltest erprobt und weiterentwickelt werden.

Aus der Literaturstudie wurde deutlich, dass der Großteil der auf dem Markt erhältlichen Analysen- und Messgeräte für den Einsatz auf kleineren landwirtschaftlichen Anlagen zu kostenintensiv ist und einen zu großen mess- oder wartungstechnischen Aufwand erfordert. Lediglich die Titrationsmethoden und die Küvettentests wären geeignet, sie sind in ihrer Durchführung jedoch umständlich. Es existierte zum Zeitpunkt der Literaturstudie noch keine technisch ausgereifte, preiswerte und einfach durchführbare Methodik, die es Landwirten erlaubte die Prozessstabilität der Vergärung ihres Biogasreaktors frühzeitig zu beurteilen.

Die Ergebnisse der Laborstudien bestätigten die Eignung des  $\text{HCO}_3^-$ -Puffersystems als Prozessparameter für die Charakterisierung des anaeroben Gärprozesses einer Biogasanlage. Sowohl die volumetrischen als auch die titrimetrischen Messungen des  $\text{HCO}_3^-$ -Puffers bildeten Prozessveränderungen frühzeitig ab. In der Handhabung ist die volumetrische Bestimmung der Titration jedoch überlegen.

Aufgrund anlagenspezifischer Pufferkapazitäten, bedingt durch unterschiedliche Trägersubstrate (Schweine-/Rindergülle, Wasser), Kosubstrate und Faulraumbelastungen, war es nicht möglich allgemeingültige  $\text{HCO}_3^-$ -Grenzwerte zur Prozesskontrolle festzulegen.

Insbesondere bei niedrigen  $\text{HCO}_3^-$ -Puffergehalten besitzen regelmäßig erstellte Fettsäurenmuster eine hohe Aussagekraft hinsichtlich der Bewertung des Gärprozesses. Sie sind in einem solchen Fall für eine sichere Prozessführung zu empfehlen. Dabei besitzen die Fettsäuren als Summenparameter, wie sie z.B. titrimetrisch oder mit Hilfe von Küvettentests ermittelt werden können, eine oft nur ungenügende Aussagekraft, während Muster der Einzelfettsäuren eine präzisere Einschätzung der Gärsituation im Reaktor erlauben.

Der pH-Wert reagierte insbesondere bei hohen  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazitäten leicht verzögert auf steigende Säurenkonzentrationen. Er scheint als alleiniger Parameter zur Überwachung landwirtschaftlicher Biogasanlagen nicht geeignet.

Die Praxisstudien ergaben, dass der entwickelte Schnelltest prozessbedingte Änderungen der  $\text{HCO}_3^-$ -Puffergehalte zuverlässig quantifizierte. Von den Betreibern wurde der Prototyp hinsichtlich Handhabbarkeit und Praxistauglichkeit als geeignet für die Prozesskontrolle bewertet.

Die Hydrogencarbonatbestimmung ist in kurzer Zeit durchführbar und erfordert kein chemisches Vorwissen, keine weiteren Geräte oder Berechnungen (vgl. FOS/TAC). Da es keine Messsensorik, wie z.B. pH-Elektroden, enthält, ist es wartungsfrei und wenig fehleranfällig. Aus den genannten Gründen ist die Messung mit dem System von jeder Person auf dem Betrieb durchführbar, was für den Betreiber eine Arbeitserleichterung darstellen kann.

Für Anlagenbetreiber mit geringer Prozesskenntnis ist zur Ermittlung ihres anlagenspezifischen  $\text{HCO}_3^-$ -Puffergrenzwertes eine Charakterisierungsphase durch ein Labor zu empfehlen, nach dessen Abschluss Handlungsempfehlungen ausgesprochen werden können. Betreiber mit viel Prozesserfahrung könnten auch allein am Trend ihrer Messungen und einiger weniger Fettsäurenbestimmungen bereits Rückschlüsse auf die für ihre Anlage spezifische  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität treffen und daraus ihre persönlichen Handlungsvorgaben ableiten.

Das System versetzt Landwirte in die Lage auf einfachste Weise selbst Prozessführung zu betreiben. Sie können auf diese Weise ihre Kosten für Laboranalysen (Fettsäurenmuster) reduzieren und ggfs. ihrem Berater zuarbeiten. Die Carbonatmessungen können Beratern wertvolle Informationen liefern über Betriebszeiten, in denen sie selbst die Anlage nicht analytisch begleiten können.

## 5. LITERATURVERZEICHNIS

HAWKES, F. R., GUWY, A. J., ROZZI A. G., HAWKES, D. L.: A new instrument for on-line measurement of bicarbonate alkalinity, *Wat. Res.*, 27, 1, 167-170, 1993.

KLEMME, J.H.: *Angewandte Mikrobiologie*, Shaker Verlag, Aachen, 2004.

MOOSBRUGGER, R. E., WENTZEL, M. C., EKAMA, G. A., MARAIS, G. v. R.: Weak acid/bases and pH control in anaerobic systems – A review, *Water SA*, 19, 1, 1-10, 1993.

PAUSS, A., ANDRE, G., PERRIER, M., GUIOT, S. R.: Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes: inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process, *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 6, 1636-1644, 1990.

PAUSS, A., GUIOT, S. R.: Hydrogen monitoring in anaerobic sludge bed reactors at various hydraulic regimes and loading rates, *Wat. Env. Res.*, 65, 3, 276-280, 1993.

SCHLICHTING, E., H.-P. BLUME: *Bodenkundliches Praktikum*, Hamburg & Berlin, 1966.

WILCOX, S. J., HAWKES, D. L., HAWKES, F. R., GUWY, A. J.: A neural network based on bicarbonate monitoring, to control anaerobic digestion, *Wat. Res.*, 29, 6, 1465-1470, 1995.

## 6. POSTERPRÄSENTATIONEN

Internationale Konferenz, Universität Hohenheim: Fortschritt beim Biogas, IBBK, 19.-21. September 2007:

- Überwachung der Prozessstabilität an Biogasanlagen durch Bestimmung des  $\text{HCO}_3^-$  - Puffersystems
- Prozessüberwachung von Biogasanlagen durch Messung der  $\text{HCO}_3^-$  -Pufferkapazität

119. VDLUFA-Kongress: Futtermitteluntersuchung und Futtermittelbewertung – eine Grundlage für die Lebensmittelqualität, 18.-21.09. 2007 in Göttingen:

- Überwachung der Prozessstabilität an Biogasanlagen durch Bestimmung des  $\text{HCO}_3^-$  - Puffersystems
- Prozessüberwachung von Biogasanlagen durch Messung der  $\text{HCO}_3^-$  -Pufferkapazität

## 7. KURZFASSUNG

Seit der Einführung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) sind der Bau und Betrieb einer Biogasanlage durch den finanziellen Zugewinn für eine wachsende Zahl von Landwirten lukrativ geworden. Der Betrieb einer Biogasanlage kann jedoch insbesondere kleinere landwirtschaftliche Betriebe vor große Herausforderungen stellen. So sind Schwankungen der Energiegehalte in den auf Biogasanlagen zudosierten Kosubstraten die Regel. Zu hoch dosierte Energiedichten können bei unzureichender Prozesskontrolle jedoch zu einer irreversiblen Versauerung des Reaktors führen. Diese gravierende Prozessstörung stellt wirtschaftlich einen großen Verlust für den Betreiber dar. Daher sollte ein preiswertes und für Landwirte einfach zu handhabendes Frühwarnsystem in Form eines Schnelltests zur Prozessüberwachung entwickelt und erprobt werden.

Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Recherche existierender Methoden zur Prozesskontrolle durchgeführt. Darüber hinaus wurden Laborstudien zur Klärung der Frage durchgeführt, ob der  $\text{HCO}_3^-$ -Puffer einen geeigneten Parameter zur Prozesskontrolle darstellt und ob er durch eine volumetrische Messung zuverlässig quantifiziert werden kann. Die in den Laborstudien gewonnenen Erkenntnisse sollten dazu genutzt werden ein praxistaugliches Messsystem zu entwickeln. In Praxisstudien sollte der Schnelltest erprobt und weiterentwickelt werden.

Aus der Literaturstudie wurde deutlich, dass der Großteil der auf dem Markt erhältlichen Analysen- und Messgeräte für den Einsatz auf kleineren landwirtschaftlichen Anlagen zu kostenintensiv ist und einen zu großen mess- oder wartungstechnischen Aufwand erfordert. Lediglich die Titrationsmethoden und die Küvettentests wären geeignet, sie sind in ihrer Durchführung jedoch umständlich. Es existierte zum Zeitpunkt der Literaturstudie noch keine technisch ausgereifte, preiswerte und einfach durchführbare Methodik, die es Landwirten erlaubte die Prozessstabilität der Vergärung ihres Biogasreaktors frühzeitig zu beurteilen.

Die Ergebnisse der Laborstudien bestätigten die Eignung des  $\text{HCO}_3^-$ -Puffersystems als Prozessparameter für die Charakterisierung des anaeroben Gärprozesses einer Biogasanlage. Sowohl die volumetrischen als auch die titrimetrischen Messungen des  $\text{HCO}_3^-$ -Puffers bildeten Prozessveränderungen frühzeitig ab. In der Handhabung ist die volumetrische Bestimmung der Titration jedoch überlegen.

Aufgrund anlagenspezifischer Pufferkapazitäten, bedingt durch unterschiedliche Trägersubstrate (Schweine-/Rindergülle, Wasser), Kosubstrate und Faulraumbelastungen, war es nicht möglich allgemeingültige  $\text{HCO}_3^-$ -Grenzwerte zur Prozesskontrolle festzulegen.

Insbesondere bei niedrigen  $\text{HCO}_3^-$ -Puffergehalten besitzen regelmäßig erstellte Fettsäurenmuster eine hohe Aussagekraft hinsichtlich der Bewertung des Gärprozesses. Sie sind in einem solchen Fall für eine sichere Prozessführung zu empfehlen. Dabei besitzen die Fettsäuren als Summenparameter, wie sie z.B. titrimetrisch oder mit Hilfe von Küvettentests ermittelt werden können, eine oft nur ungenügende Aussagekraft, während Muster der Einzelfettsäuren eine präzisere Einschätzung der Gärsituation im Reaktor erlauben.

Der pH-Wert reagierte insbesondere bei hohen  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazitäten leicht verzögert auf steigende Säurenkonzentrationen. Er scheint als alleiniger Parameter zur Überwachung landwirtschaftlicher Biogasanlagen nicht geeignet.

Die Praxisstudien ergaben, dass der entwickelte Schnelltest prozessbedingte Änderungen der  $\text{HCO}_3^-$ -Puffergehalte zuverlässig quantifizierte. Von den Betreibern wurde der Prototyp hinsichtlich Handhabbarkeit und Praxistauglichkeit als geeignet für die Prozesskontrolle bewertet.

Die Hydrogencarbonatbestimmung ist in kurzer Zeit durchführbar und erfordert kein chemisches Vorwissen, keine weiteren Geräte oder Berechnungen (vgl. FOS/TAC). Da es keine Messsensorik, wie z.B. pH-Elektroden, enthält, ist es wartungsfrei und wenig fehleranfällig. Aus den genannten Gründen ist die Messung mit dem System von jeder Person auf dem Betrieb durchführbar, was für den Betreiber eine Arbeitserleichterung darstellen kann.

Für Anlagenbetreiber mit geringer Prozesskenntnis ist zur Ermittlung ihres anlagenspezifischen  $\text{HCO}_3^-$ -Puffergrenzwertes eine Charakterisierungsphase durch ein Labor zu empfehlen, nach dessen Abschluss Handlungsempfehlungen ausgesprochen werden können. Betreiber mit viel Prozesserfahrung könnten auch allein am Trend ihrer Messungen und einiger weniger Fettsäurenbestimmungen bereits Rückschlüsse auf die für ihre Anlage spezifische  $\text{HCO}_3^-$ -Pufferkapazität treffen und daraus ihre persönlichen Handlungsvorgaben ableiten.

Das System versetzt Landwirte in die Lage auf einfachste Weise selbst Prozessführung zu betreiben. Sie können auf diese Weise ihre Kosten für Laboranalysen (Fettsäurenmuster) reduzieren und ggfs. ihrem Berater zuarbeiten. Die Carbonatmessungen können Beratern wertvolle Informationen liefern über Betriebszeiten, in denen sie selbst die Anlage nicht analytisch begleiten können.