



LfL

Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft

Biogasanlagen

Laborparameter und Prozessüberwachung



Schriftenreihe

ISSN 1611-4159

7
2010

Impressum

Herausgeber: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL)
Vöttinger Straße 38, 85354 Freising-Weihenstephan
Internet: www.LfL.bayern.de

Redaktion: Abteilung für Qualitätssicherung und Untersuchungswesen
Lange Point 4, 85453 Freising
E-Mail: guenter.henkelmann@LfL.bayern.de
Telefon: 08161-713822

1. Auflage: Oktober 2010

Druck: Druckerei Lerchl, 85354 Freising

Schutzgebühr: 5,00 Euro

© LfL



LfL

Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft

Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses¹⁾ und Motivation, Voraussetzung und Möglich- keiten für die Prozessüberwachung²⁾

**1) Günter Henkelmann,
1) Kirsten Meyer zu Köcker
2) Josef Götz
2) Dr. Jürgen Beck**

An den Texten haben mitgewirkt:

**Dr. M. Effenberger, Dr. M. Lebuhn, Dr. H. Heuwinkel,
Dr. A. Gronauer, Dr. A. Weber, Karin Elbs**

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1	Einleitung7
2	Probenahme7
3	Schlüsselparameter8
3.1	Trockensubstanz / organische Trockensubstanz (TS/oTS)8
3.2	pH-Wert.....8
3.3	FOS/TAC8
3.4	Flüchtige Fettsäuren (FFS).....9
3.5	Spurenelemente9
3.6	Ammoniak (NH ₃) bzw. NH ₄ -N10
4	Fazit10
5	Tabellarische Beschreibung der Schlüsselparameter11
5.1	Parameter und Methoden11
5.1.1	Trockensubstanz / Trockenmasse / Trockenrückstand (TS / TM / TR).....11
5.1.2	org. Trockensubstanz; org. Trockenmasse (oTS / oTM), Glühverlust, Asche11
5.1.3	Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N).....12
5.1.4	pH-Wert.....13
5.1.5	FOS/TAC13
5.1.6	Essigsäureäquivalent (Summenparameter)13
5.1.7	Flüchtige Fettsäuren im Einzelnachweis.....13
5.1.8	Spurenelemente (u.a. Co, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn).....14
5.1.9	Quecksilber (Hg)14
6	Motivation für die Prozessüberwachung15
6.1	Ziele für den Betrieb einer Biogasanlage15
6.1.1	Wirtschaftlichkeit15
6.1.2	Prozessbiologie.....15
6.2	Voraussetzungen zum Erreichen dieser Ziele15
6.3	Hinweise auf Einnahmeausfälle durch Prozessdestabilisierung16
7	Voraussetzungen für die Prozessüberwachung16
7.1	Notwendigkeit der kontinuierlichen Überwachung16
8	Online - Messungen16
8.1	Mittels Online-Messung kann der Betrieb einer Anlage vor Ort überwacht werden17
8.2	In einem Kleinlabor vor Ort kann ermittelt werden17

8.3	In einem externen Labor kann ermittelt werden	18
9	Ausblick in die Zukunft	18
9.1	Ausblick in die Zukunft der Messtechnik	18
9.2	Ausblick in die Zukunft der mikrobiologischen Analyse	18
10	Checklisten	19
10.1	Beispielcheckliste für die tägliche Prozessüberwachung	19
10.1.1	Input	19
10.1.2	Output	19
10.1.3	Prozessparameter	19
10.1.4	Anlagenparameter	19
10.1.5	Anlagenbestandteile	19
10.1.6	Sicherheitseinrichtungen	20
10.2	Beispielcheckliste für die wöchentliche Prozessüberwachung	20
11	Weiterführende Literatur	21

1 Einleitung

Der Markt für die Bioenergie hat in den vergangenen Jahren einen enormen Aufschwung genommen. Dabei ist das Wachstum der land- und forstwirtschaftlichen Biomassennutzung in der Form von Biogasanlagen gleichermaßen vom technischen Fortschritt sowie von politischen Zielvorgaben vorbestimmt. Ein wichtiger Grund für die Nutzung nachwachsender Energieressourcen ist jedoch der Klimaschutz. Die Nutzung von Bioenergieträgern setzt dabei nur so viel Kohlendioxid frei, wie zuvor durch die Pflanzen gebunden wurde.

Neben einer höheren Flächenproduktivität sind auch prozesstechnische und ökonomische Maßnahmen erforderlich, die den Nutzwert der regenerativen Bioenergie maximieren. Um eine Biogasanlage individuell auszulasten und die Prozesse zu optimieren, sind Messwerte bzw. Laboruntersuchungen für die wichtigsten Parameter – die sogenannten Prozessindikatoren - notwendig. Diese Schlüsselparameter sollten als wesentliche Kenngrößen des biochemischen Prozesses im Fermenter einer ständigen Überwachung und Kontrolle unterliegen. Mit Kenntnis dieser Mess- und Laborwerte kann so gezielt in einen suboptimalen Prozess eingegriffen oder in kritischen Situationen die Methanproduktion wieder beherrschbar gemacht werden.

Im Folgenden werden die gängigsten Schlüsselparameter für die Überwachung des anaeroben Abbauprozesses in Biogasanlagen kurz erläutert und grundlegende Hinweise zu deren Interpretation gegeben. Weiterhin werden gängige Analysemethoden für die Schlüsselparameter genannt. Die angegebenen Werte dienen lediglich der Orientierung und können für individuelle Anlagen deutlich abweichen.

Gasmessungen, die ebenfalls wichtige Kenngrößen für den Biogasprozess darstellen und häufig vor Ort durchgeführt werden, konnten in dieser Veröffentlichung nicht behandelt werden.

2 Probenahme

Wie bei jeder Analytik ist auch bei der Analyse des Fermenterinhalt darauf zu achten, dass die zu entnehmende Probe möglichst repräsentativ für den Inhalt des gesamten Fermenters ist. So ist beispielsweise auf eine gute Durchmischung des Faulraums vor der Probenahme zu achten. Es muss weiterhin sichergestellt werden, dass an der Entnahmestelle frisch durchmischter Fermenterinhalt entnommen wird. Ist z.B. ein Hahn zur Entnahme vorhanden, muss dieser vor der Probenahme gründlich mit Fermenterinhalt gespült werden. Auch sonstige möglicherweise vorhandenen „Totvolumen“, beispielsweise Leitungen, Überläufe etc. müssen gespült werden. Selbstverständlich ist, dass ein sauberes, geeignetes Gefäß für die Abfüllung oder den Transport ins Labor verwendet wird.

Um Veränderungen der Probe weitgehend zu vermeiden, ist es notwendig, diese kühl zu lagern (Kühlschrank bei 6°C) und sie möglichst schnell zu analysieren. Für den Transport in ein externes Labor ist das Transportgefäß gut zu beschriften, in eine dicht verschlossene Kunststofftüte zu verpacken und die Zugabe eines Kühlakkus oder eines Kühlpads zu empfehlen. Das in der Praxis übliche Einfrieren von Fermenterproben ist fachlich sehr umstritten. Beim Auftauen können hohe Verluste flüchtiger Verbindungen auftreten und Zellen zerplatzen.

3 Schlüsselparameter

Im Folgenden sind die wichtigsten Schlüsselparameter benannt, die von den Experten derzeit als entscheidende Parameter zur Beurteilung des Biogasprozesses angesehen werden. Dazu sind im Kapitel 5 die Methoden in tabellarischer Form dargestellt, mit denen diese Parameter in der Praxis analysiert werden.

3.1 Trockensubstanz / organische Trockensubstanz (TS/oTS)

Die Trockensubstanz (TS) und insbesondere die organische Trockensubstanz (oTS) sind Messgrößen, die als Bezugsgrößen für andere Parameter dienen (z.B. Stickstoff, Protein, Spurenelemente). In der Praxis finden sich abhängig von der Anlagenkonfiguration und den Einsatzstoffen Faulraumbelastungen von wenigen Kilogramm bis hin zu 10 und mehr $\text{kg oTS} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, bezogen auf den Gesamtgärraum der Anlagen.

Rührkesselfermenter werden in der Praxis meist mit TS-Gehalten von etwa 8 - 10 % betrieben. Gehalte von über 10 % TS erfordern erhöhten Rühr- und Pumpaufwand und können stärkeren Verschleiß verursachen. Ist andererseits der TS-Gehalt sehr niedrig, befindet sich in der Anlage viel Wasser, welches nicht zum Gasertrag beiträgt und nur wertvollen Raum „verschenkt“.

Trockensubstanz und evtl. auch organische Trockensubstanz sind gut vor Ort durch den geschulten Betreiber durch Wiegen zu ermitteln. Die verwendbaren Methoden und Verfahren finden sich im Anhang.

3.2 pH-Wert

Typischerweise sind Essigsäure- und methanbildende Organismen in Biogasanlagen unterhalb pH 6,8 im Wachstum gehemmt. Oberhalb pH 8,0 kann eine verstärkte Ammoniaktoxizität auftreten. Je nach Probenahmeort finden sich in der Praxis pH-Werte zwischen 6,5-9.

Der pH-Wert ist in ausreichender Genauigkeit mit gängigen pH-Messgeräten auch vor Ort durch den geschulten Betreiber zu ermitteln. Der Wert an sich ist allerdings für eine vorausschauende Beurteilung des Prozesses nicht geeignet, da er auf Grund der Puffereigenschaften des Gärgemisches sehr träge reagiert. Die Ermittlung ist aber dennoch wichtig, da sich durch die Aufzeichnung der Messwerte Tendenzen und Trends in der zeitlichen Abfolge der Einzelwerte bemerkbar machen können und sich zudem Rückschlüsse auf andere Parameter (z.B. Ammonium und Ammoniak) ziehen lassen. Zu beachten ist, dass sich der pH-Wert der Probe durch längeres Stehen und durch den Proben transport verändern kann. Im Allgemeinen werden direkt vor Ort etwas niedrigere Werte als im Labor ermittelt.

3.3 FOS/TAC

Der FOS/TAC gibt das Verhältnis des Gehalts an flüchtigen Fettsäuren zur Pufferkapazität an. Dieser Wert beschreibt den biochemischen Zustand im Fermenter und sollte regelmäßig gemessen werden, um Änderungstendenzen frühzeitig erkennen und ggf. eingreifen zu können.

Der Wert ist in seinem Ergebnis jedoch stark von der Bestimmungsmethode abhängig, weshalb sich auch große Spannweiten ergeben. Entscheidend für die anlagenindividuelle Prozessüberwachung ist daher die Beobachtung des Verlaufs des FOS/TAC-Wertes bei regelmäßiger Bestimmung nach einheitlicher Methode (möglichst durch dieselbe Person) sowie die Erkennung von Abweichungen vom „Normalwert“ der spezifischen Anlage.

FOS/TAC Werte sind bei geeigneter Ausstattung vor Ort durch einen geschulten Betreiber ermittelbar.

3.4 Flüchtige Fettsäuren (FFS)

Flüchtige Fettsäuren sind ein Zwischenprodukt im Biogasprozess. Sie wirken bei zu hoher Konzentration hemmend auf die Prozessbiologie. Durch die Analyse der einzelnen Säuren können Aussagen zum Zustand des Prozesses getroffen werden. Die Essigsäure sollte daher im niedrigen, einstelligen Grammbereich pro Liter liegen, die Konzentration der Propionsäure deutlich darunter, weitere Fettsäuren eine Zehnerpotenz niedriger. Für die Bestimmung der Fettsäuren werden sehr unterschiedliche Methoden verwendet. Es gibt Methoden, die einen Summenparameter für die Fettsäuren ermitteln ohne die einzelnen Komponenten zu bestimmen. Einzelne Fettsäuren können nur chromatographisch bestimmt werden. Die Praxis der Laboruntersuchungen zeigt jedoch, dass die chromatographisch bestimmten und hieraus berechneten Werte für ein Essigsäureäquivalent mit den Werten, die als Summenparameter direkt bestimmt werden, keine gute Übereinstimmung aufweisen. Die Bestimmung der Fettsäuren sollte daher einem guten Labor vorbehalten bleiben.

3.5 Spurenelemente

In Versuchsfermentern konnten in den letzten Jahren Prozesshemmungen beobachtet werden, die man einem Spurenelementmangel, vor allem der Elemente Nickel, Kobalt, Molybdän und Selen zuschreiben konnte.

Mit besonderer Vorsicht muss eine Zudosierung von Spurenelementen erfolgen, da diese, abhängig von den eingesetzten Mengen, toxisch auf den Prozess wirken können. Als Schwermetalle belasten sie Mensch und Umwelt und können ggf. die Verkehrsfähigkeit der Gärreste durch Überschreitung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte in Frage stellen.

Die Spurenelementbestimmung ist eine sehr aufwändige Labormethode. Sie wird zumeist mit der Technik der Atomabsorption (AAS) oder mit einem „Inductively Coupled Plasma (ICP)“ (englisch für induktiv gekoppeltes Plasma) durchgeführt. Es ist darauf zu achten, welche Bestimmungsgrenzen das durchführende Labor für die zu untersuchenden Elemente einhalten kann und ob die Genauigkeit für die Fragestellung ausreichend ist. Für eine spätere Bewertung der Spurenelementgehalte im Gärprozess sind für die Elemente Kobalt, Nickel, Molybdän und Selen Analysen mit Bestimmungsgrenzen im Bereich ppb ($\mu\text{g/l}$) erforderlich, für die anderen Elemente sind nach heutigem Kenntnisstand Bestimmungsgrenzen von ppm (mg/l) ausreichend.

3.6 Ammoniak (NH₃) bzw. NH₄-N

Ammoniak kann im Biogasfermenter aus dem Abbau der Proteine und aus anderen stickstoffhaltigen Verbindungen wie Nitrat, Harnstoff oder Harnsäure entstehen, welche unter anderem auch in Rinder- und Schweinegülle oder Geflügelkot enthalten sind. Ammonium und Ammoniak stehen in einem Gleichgewicht zueinander. Dabei ist die Ammoniakkonzentration im Biogasprozess stark abhängig vom pH-Wert, der Temperatur und der Ammoniumkonzentration des Fermenterinhalt. Bei niedrigen pH-Werten (im sauren Bereich) liegt ausschließlich Ammonium vor. Bei pH-Werten oberhalb von 7 und darüber und bei höheren Temperaturen (> 40 °C) verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht stark in Richtung Ammoniak. Ammoniak ist ein toxischer Stoff im Biogasprozess. Besonders bei stickstoffreichen Substraten (wie z.B. Getreide, Geflügelkot, Leguminosen oder Lebensmittelabfälle) sollte dieser Wert regelmäßig gemessen, aufgezeichnet und beobachtet werden.

Die Bestimmung des Ammoniumstickstoffs kann nach DIN 38406-E5 erfolgen. Über diesen Wert ist bei Kenntnis des pH-Werts und der Temperatur ein Rückschluss auf die Ammoniakkonzentration möglich. Eine direkte Ammoniakmessung in der Lösung ist in der Routine derzeit nicht möglich. Zu beachten ist, dass sich der Ammoniumwert bei längerer Aufbewahrung und durch den Proben transport insbesondere bei höheren Temperaturen drastisch vermindern kann und damit häufig die Konzentration unterschätzt wird.

4 Fazit

Die Laboranalytik bietet dem Betreiber zahlreiche Analysenverfahren, mit denen eine Biogasanlage vom Substrat bis zum verkehrsfähigen Gärrest begleitet werden kann. In welchem Umfang und mit welcher Frequenz diese o.g. „Schlüsselparameter“ des Gärprozesses untersucht werden sollen, liegt im Ermessen des Anlagenbetreibers und ist abhängig von der Technik, der Auslastung und dem Betriebszustand einer solchen Anlage.

So kann sich ein Betreiber im störungsfreien Routinebetrieb z.B. einer reinen „Gülleanlage“ und bei Anlagen mit langen Verweilzeiten sicherlich mit wenigen Routinemessungen ein Bild über den Zustand seiner Anlage verschaffen, benötigt jedoch intensive und schnelle Unterstützung mit Messergebnissen und Laboranalytik, wenn der Biogasprozess gestört ist oder sich die erzeugte Methanmenge aus unerfindlichen Gründen reduziert hat. Hohe Raumbelastungen, kurze Verweilzeiten und „problematische“ Substrate, von denen beispielsweise bekannt ist, dass sie zu Mangelzuständen führen können, erfordern ebenfalls häufigere Analysen.

So ist ein sinnvoller und angemessener Einsatz dieser Messungen und Maßnahmen von Anlage zu Anlage abzuwägen. Zur Beurteilung des benötigten Analysenumfangs (was, wann, wie oft?) und auch für die Interpretation der erhaltenen Ergebnisse sind jedoch weitreichende Kenntnisse des Prozesses und der chemischen Abläufe notwendig.

5 Tabellarische Beschreibung der Schlüsselparameter

5.1 Parameter und Methoden

Auf den folgenden Seiten sind Parameter und Methoden zusammengestellt, die eine Bedeutung für die Überwachung und Steuerung einer Biogasanlage haben. Bei den hier angegebenen Methoden handelt es sich dabei aber lediglich um die Methoden, von denen den Autoren bekannt war, dass diese im Bereich „Biogas“ benutzt werden. Dringend zu beachten ist, dass viele dieser Methoden und die normierten Vorschriften ursprünglich für andere Probenmaterialien entwickelt wurden. Daher ist es oft notwendig, eine Vorschrift zur Probenvorbereitung und -verarbeitung so zu verändern, dass bei der Aufreinigung die Probenmatrix (z.B. der Gärrest) berücksichtigt wird. Durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Probenmaterialien und durch eine Vielzahl „störender Bestandteile“ müssen ebenso häufig die Analysenmethoden den zu untersuchenden Proben angepasst werden.

5.1.1 Trockensubstanz / Trockenmasse / Trockenrückstand (TS / TM / TR)

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN 12880 DIN 38414-S2 (alt)	Handbuch der Bodenuntersuchung; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	Wiegen der Probe, Trocknung bei (105±2)°C bis zur Gewichtskonstanz, erneutes Wiegen
DIN ISO 11465	Handbuch der Bodenuntersuchung	Wiegen der Probe, Trocknung bei (105±2)°C bis zur Gewichtskonstanz, erneutes Wiegen
VDLUFA MB III 3.1	VDLUFA Methodenband III, Untersuchung von Futtermitteln	Wiegen der Probe, 4 Stunden Trocknung bei (103±2)°C bis zur Gewichtskonstanz, erneutes Wiegen
VDLUFA MB I 2.1.1	VDLUFA Methodenband I, Untersuchung von Böden	Wiegen der Probe, Trocknung bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz, erneutes Wiegen

5.1.2 org. Trockensubstanz; org. Trockenmasse (oTS / oTM), Glühverlust, Asche

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN 12879 DIN 38414-S3 (alt)	Handbuch der Bodenuntersuchung; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	Wiegen der Trockensubstanz, Veraschung bei 550°C, erneutes Wiegen TS – Asche = oTS
DIN 19684 Teil 3	Handbuch der Bodenuntersuchung	Wiegen der Trockensubstanz, Veraschung bei 550°C, erneutes Wiegen TS - Asche = oTS

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
VDLUFA MB III 8.1	VDLUFA Methodenband III, Untersuchung von Futtermitteln	Wiegen der Trockensubstanz, Veraschung bei 550°C, erneutes Wiegen TS - Asche = oTS
VDLUFA MB III 8.2	VDLUFA Methodenband III, Untersuchung von Futtermitteln	Salzsäureunlösliche Asche Wiegen der Trockensubstanz, Veraschung bei 550°C, mit siedender Salzsäure behandeln, filtrieren, trocknen, erneutes Wiegen TS - Asche = oTS
VDLUFA MB II 10.1	VDLUFA Methodenband III, Untersuchung von Düngemitteln	Gravimetrisch, Veraschung bei 550°C ($\pm 25^\circ\text{C}$) TS - Asche = oTS

5.1.3 Ammoniumstickstoff (NH₄-N)

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN 38406 E5-1	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	kolorimetrische Bestimmung
DIN 38406 E5-2	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	Wasserdampfdestillation, anschließende Titration
VDLUFA MB II, 3.2.1	VDLUFA Methodenband II, Untersuchung von Düngemitteln	Wasserdampfdestillation mit Natronlauge, anschließende Titration
VDLUFA MB II, 3.2.2	VDLUFA Methodenband II, Untersuchung von Düngemitteln	Wasserdampfdestillation mit Magnesiumoxid, anschließende Titration
VDLUFA MB II, 3.2.6	VDLUFA Methodenband II, Untersuchung von Düngemitteln	elektrometrische Methode mit gassensitiver Ammoniakelktrode

Ammoniumstickstoff wird in der Praxis auch über Schnelltests oder mittels Ionenchromatographie bestimmt. Alle Schnelltests liefern jedoch nur einen Schätzwert und dienen nur der Orientierung.

5.1.4 pH-Wert

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN 38404-C5	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	Elektrode
DIN 12176	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	Elektrode

5.1.5 FOS/TAC

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
Nordmann Methode (FAL)	Biogas Journal 4/2006, S. 18-20 Burchard, C.H., Groche, D., Zerres, H.P., 2001. ATV Handbuch einfacher Messungen und Untersuchungen auf Klärwerken, 10. Auflage. S. 55, Hirthammer Verlag München,	Titration

Der FOS/TAC wird in der Praxis auch auf unterschiedliche andere Arten bestimmt, z.B. FOS als wasserdampfvlüchtige organische Säuren (DIN 38409 H 21) oder als Summe der chromatographisch ermittelten Säuren. Für den TAC wird beispielsweise DIN 38409 H7 angegeben, die eine Bestimmung der Säurekapazität beschreibt. Die Ergebnisse der Analysen, die mit verschiedenen Methoden ermittelt wurden, sind nicht miteinander vergleichbar, ebenso ist bei einem Vergleich von Ergebnissen auch immer die Art der Probenvorbereitung zu beachten.

5.1.6 Essigsäureäquivalent (Summenparameter)

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN 38414 S19	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	Destillation, Titration
BGK MB Kap. C 3	Bundesgütegemeinschaft Kompost Methodenbuch	Bestimmung des Gesamtgehaltes an organischen Säuren

5.1.7 Flüchtige Fettsäuren im Einzelnachweis

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
verschiedene	unterschiedliche Quellen	GC, IL, LC, HPLC...

In der Praxis werden die flüchtigen organischen Säuren meistens chromatographisch (GC, IC, HPLC usw.) getrennt und mit unterschiedlichen Detektoren nachgewiesen. Es gibt jedoch keine einheitliche Methodenvorschrift für die Probenvorbereitung und die Analyse.

5.1.8 Spurenelemente (u.a. Co, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn)

Methoden	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN EN ISO 17294	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	ICP-MS
DIN EN ISO 11885	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	ICP-OES
VDLUFA MB III 11.1.2/11.3.2/11.4.2/11.5.2/11.6.1/2	VDLUFA Methodenband III, Untersuchung von Futtermitteln	AAS (Fe, Cu, Mn, Zn, Se)
VDLUFA MB III 11.1.1/11.2.1/11.3.1/11.4.1/11.5.1	VDLUFA Methodenband III, Untersuchung von Futtermitteln	Photometrisch (Fe, Co, Cu, Mn, Zn,)

Bei der Bestimmung von Mineralstoffen und Spurenelementen wird instrumentelle Analytik wie z.B. Ionenchromatographie (IC), Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), ICP-OES oder ICP-MS eingesetzt. Dabei ist eine sorgfältige Probenvorbereitung für die Analytik noch wichtiger als die Analysenmethode selbst. Störende Begleitstoffe oder organische Matrixbestandteile sollten in der Probe möglichst weitgehend zerstört werden. Daher geht dem eigentlichen Messverfahren ein Aufschluss voraus. Für Fermenterinhalt werden in der Regel oxidierende Säureaufschlüsse verwendet. So z.B. der Aufschluss mit HNO₃, Königswasser oder HCl/H₂O₂ für Substanzen, die sich in oxidierenden Säuren lösen. Sollen allerdings auch säureunlösliche Verbindungen (z.B. in Silikate eingeschlossene Kationen) mit erfasst werden, muss der Aufschlusslösung HF zugesetzt werden. Beim Aufschluss von organischen Materialien wird gelegentlich auch der Ausdruck Nassveraschung verwendet, da die organischen Bestandteile zum Teil zu CO₂ und H₂O oxidiert werden.

5.1.9 Quecksilber (Hg)

Methoden	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN EN 1483	Handbuch der Bodenuntersuchung; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	AAS

6 Motivation für die Prozessüberwachung

Das Investment in eine Biogasanlage ist zu hoch, um mit einer unzureichenden Auslastung der Anlage auszukommen. Eine gute Rentabilität ist zwingend erforderlich, somit muss die Anlage gut ausgelastet sein ($\geq 90\%$). Das Herzstück der Biogasanlage ist der Fermentationsprozess, der sensibel reagiert und bei auftretenden Problemen manchmal nur schwer wieder in Stabilität versetzt werden kann.

6.1 Ziele für den Betrieb einer Biogasanlage

6.1.1 Wirtschaftlichkeit

- Hohe Methanproduktivität der Fermenter und gute Auslastung der angeschlossenen Gasverwertungseinrichtungen
- Kontinuierliche Gasproduktion
- Gleich bleibende Gasqualität mit hohen Methangehalten
- Hohe Versorgungssicherheit für die angeschlossenen Wärme-/Kälteabnehmer

6.1.2 Prozessbiologie

- Generalziel: Lebens- und Wachstumsbedingungen für Methanbildner optimieren
- Möglichst frühzeitige Informationen über Trends zum Verlassen der Optimal- bzw. Toleranzbereiche der Schlüsselparameter
- Möglichst Überwachung und Regelung der Prozesstemperatur
- Keine Destabilisierung durch ungewollte Temperaturschwankungen in Fermenter und Nachgärer; je höher das Temperaturniveau, desto sensibler reagiert im Allgemeinen die Gärbiologie
- Homogene Temperaturverteilung im Fermenter (keine kälteren und besonders keine heißeren Bereiche), d.h. mindestens drei Messstellen im Fermenter verteilt
- Gleich bleibende Fermenterbelastungen mit mikrobiell verfügbarer OTS erlauben Auswertungen und Trendanalysen aus den Untersuchungen des Gärmediums (prozessbiologisches Monitoring wird möglich)

6.2 Voraussetzungen zum Erreichen dieser Ziele

- Regelmäßige tägliche Aufzeichnungen („Betriebstagebuch“, am besten elektronisch)
- Bestimmung der Menge und Zusammensetzung der Inputmaterialien
- Regelmäßige Analyse der Input-Qualität, insbesondere in Umstellungsperioden

6.3 Hinweise auf Einnahmeausfälle durch Prozessdestabilisierung

Ein Absinken der Gasproduktion auf 50 % der Sollmengen bedeutet einen Ertragsausfall von mindestens 50 %! Bei der Wärmelieferung muss dann z. B. die redundante Spitzenlastheizung mit teureren Energieträgern einspringen, um das Defizit abzudecken.

Bei einem Abfall der Gasproduktion auf 50 % während eines Monats, mit anschließender Rückkehr in den Normalbetrieb muss ein erhöhter Substratverbrauch pro erzeugte Energieeinheit einberechnet werden. Bei einer angestrebten Auslastung von jährlich 8.000 Volllaststunden fällt dieser Wert allein durch diese einmalige Destabilisierung auf einen Wert von maximal 7.650 Volllaststunden ab.

Eine solche Reduktion kombiniert mit dem erhöhten Substratverbrauch und den gleichbleibenden Fixkosten bei gleichzeitig geringerer Produktion wirkt sich überproportional auf den erzielbaren Jahresüberschuss aus, bzw. kann schnell ein Jahresdefizit erzeugen.

Bei einer anhaltenden Destabilisierung der Biologie mit anschließend erforderlicher Leerung des Fermenterinhalt und Neubefüllung mit Anfahrbetrieb kann, je nach Methode und Dauer des Anfahrbetriebs, der reguläre Volllastbetrieb erst nach einem halben Jahr wieder erreicht werden. Die finanziellen Auswirkungen sind je nach Liquiditätsausstattung des Betreibers gravierend und können bis zum Konkurs führen. Über die zugehörige Rentabilität muss an dieser Stelle nicht mehr nachgedacht werden.

7 Voraussetzungen für die Prozessüberwachung

Je nach Anlagengröße besteht ein unterschiedlich hohes wirtschaftliches Risiko. Die technische Ausstattung für die Prozessüberwachung sollte daher in angemessenem Verhältnis zur Anlagengröße stehen (subjektive Entscheidung des Anlagenbetreibers, entsprechend seinen persönlichen Anforderungen an Sicherheit und Komfort!).

Eine prozessbiologische Betreuung und Analyse des Gärsubstrates ist auf jeden Fall zu empfehlen, um die eigene Anlage „kennen zu lernen“; d.h. jede Anlage entwickelt eine unterschiedliche Zusammensetzung des Gärsubstrates, und nur bei kontinuierlicher Analyse können Abweichungen (Trends) und auftretende Schwierigkeiten rechtzeitig erkannt werden.

7.1 Notwendigkeit der kontinuierlichen Überwachung

Nur durch eine kontinuierliche Überwachung ist eine Trendanalyse möglich. Ausschließlich hierdurch können anlagenspezifische Betriebszustände und Grenzwerte im Laufe der Zeit definiert werden, welche anschließend für den stabilen Betrieb herangezogen werden. Nur im Rahmen der Prozesskontrolle anhand bestimmter charakteristischer Prozess- und Laborparameter (Prozessindikatoren) ist es möglich, eine Veränderung der Prozessbiologie frühzeitig genug zu erkennen, um noch gegensteuern zu können.

8 Online - Messungen

Vorab muss angemerkt werden, dass jede Messung nur so gut ist wie die Möglichkeit, sie zu überprüfen! Eine regelmäßige Kalibrierung der Messgeräte entsprechend der Herstellerangaben ist notwendig. Sonst besteht die Gefahr fataler Fehlentscheidungen.

8.1 Mittels Online-Messung kann der Betrieb einer Anlage vor Ort überwacht werden

- Temperatur
- Füllstände
- Tägliche Stromertragsmessung und Aufzeichnung
- Tägliche Gasmengen- und Gasqualitätsmessung und Aufzeichnung über Gasmessgerät (CH_4 , CO_2 , H_2S , O_2 , evtl. H_2). Diese Messungen sind sehr wichtig, da daraus Rückschlüsse auf den Gärprozess möglich sind (allerdings zeitlich verzögert, darum sind diese Ergebnisse allein nicht als Indikator ausreichend)
- Gewichtsmäßige Erfassung der Substrateinwaagen über den Feststoffdosierer
- Durchflussmengenmessung (Gärsubstrat)
- Gasmenge: Diese sollte in Bezug zur eingesetzten Substratmenge gesetzt werden. Daraus ist der Rückschluss möglich, wie die Gasausbeute aus den eingesetzten Substraten ausgefallen ist
- pH-Messung: Diese ist nur bedingt aussagekräftig; aber durch betriebsspezifische Überwachung lässt sich feststellen, welchen pH-Wert der Fermenterinhalt aufweist und wie sich dieser verändert. Bei Veränderungen ist aber meist eine Reaktion kaum mehr möglich, da das Puffervermögen im Fermenter bereits erschöpft ist. Die Messung ist auch als online-Messtechnik möglich, wobei diese sich die Messelektrode selbständig kalibrieren sollte (täglich oder wöchentlich). Eine solche Sonde sollte zudem nicht direkt im Fermenter, sondern in einem zugänglichen Bypass angebracht sein, wobei mit einer Sonde auch mehrere Fermenter überprüfbar sind.

Die oben aufgeführten Punkte können mittels einer am Markt verfügbaren Technik überwacht werden. Sie geben dem Anlagenbetreiber wichtige Informationen über den Zustand und die laufende Entwicklung seiner Anlage. Hierdurch wird eine Schwachstellenanalyse möglich (Eingrenzung Betriebszustände und Entwicklung BHKW <-> Fermenter, Fehlereingrenzung). Bei Abweichungen vom Sollwert können auftretende Schwierigkeiten im Gärprozess schnell erkannt werden und ermöglichen ein schnelles Eingreifen.

8.2 In einem Kleinlabor vor Ort kann ermittelt werden

- pH-Wert (pH-Meter)
- FOS/TAC-Wert (Bürette + pH-Meter oder Titrator)
- Redox-Potential (Elektrode)
- Ammonium-Stickstoff (NH_3 und NH_4^+) und Schwefelwasserstoff (Küvetten-Schnelltests)
- TS, oTS vom Gärsubstrat und von den Einsatzstoffen (Waage + Trockenschrank + Muffelofen)
- Organische Säuren (Küvetten-Schnelltest, eingeschränkte Genauigkeit)

8.3 In einem externen Labor kann ermittelt werden

- pH-Wert
- TAC-Wert
- FOS-Wert
- FOS/TAC-Wert
- Ammoniakalischer-Stickstoff (NH_3 und NH_4^+)
- Trockensubstanz (TS) und organische Trockensubstanz (OTS)
- Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure (+ höhere Säuren), Summe der Gärsäuren
- Spurenelemente

Weitere Untersuchungen s.a. Abschnitt 3-5 dieser Veröffentlichung

Zu beachten: Die im Kleinlabor vor Ort und im externen Labor ermittelten Analysenwerte sind auf Grund der Einflüsse des Probenverkehrs sowie unterschiedlicher Probenbehandlung und Analysemethoden nur eingeschränkt vergleichbar. Für die fortlaufende Prozesskontrolle sollten daher möglichst nur Werte einer Quelle und aus einem Labor verwendet werden.

9 Ausblick in die Zukunft

9.1 Ausblick in die Zukunft der Messtechnik

Optimalerweise sollten die TS- und oTS-Konzentrationen der Inputsubstrate gemessen werden und die Anlage entsprechend der Entwicklung der Messwerte betrieben werden. Dies gibt den Belastungszustand im Fermenter an. Der TS-Gehalt der zugeführten Menge kann in der Rohrleitung ermittelt werden, damit ist eine genauere Dosierung („Fütterung“) der Anlage möglich (z.B. nach TS gefüttert). Aktuell ist dies zwar bereits möglich, allerdings sehr teuer! Weiterhin gibt es die Möglichkeit der Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) zur Bestimmung der Inputqualität und der Prozessindikatoren direkt im Gärgemisch und der Messung des Redoxpotentials. Eine Messung des Wasserstoffs im Biogas ist derzeit auch möglich, für eine Messung im Gärgemisch ist allerdings noch keine Messtechnik verfügbar.

9.2 Ausblick in die Zukunft der mikrobiologischen Analyse

Für den kontinuierlichen Prozess, insbesondere aber für den Anfahrbetrieb einer Anlage wäre eine qualitative und quantitative Analyse der mikrobiellen Population erforderlich. Im Fokus stehen dabei die Methanbildner (Methanogene Archaea) und ihr Verhältnis zu den Gesamtbakterien. Verfahren, die in diese Richtung zielen, werden derzeit aber nur vereinzelt in der Praxis eingesetzt.

10 Checklisten

10.1 Beispielcheckliste für die tägliche Prozessüberwachung

10.1.1 Input

- Substrate (jeweils Art und Menge der täglichen Substratinputmengen, inkl. Gülle)

10.1.2 Output

- tägliche Gasmenge und -qualität bestimmen
- erzeugte elektrische Energie (ablesen)
- Auslesung der Wärmemengenzähler

10.1.3 Prozessparameter

- Fermenter-Temperatur
- Möglichst an mehreren Messpunkten, gleichmäßige Temperatur ist erforderlich für die biologische Prozessstabilität
- Sichtprüfung Fermenter
- Visuelle Kontrolle des Gärprozesses im Fermenter hinsichtlich Konsistenz, Blasenbildung auf der Oberfläche des Gärprozesses (es sollten sich kleine gleichmäßige Bläschen bilden, große einzelne Blasen könnten auf Probleme hindeuten). Masse sollte homogen sein, möglichst ohne Schwimmdecke
- Füllstand Fermenter
- Visuell oder automatisiert, relativ gleichmäßige Füllstände für eine gleichmäßige Gasproduktion
- Füllstand Gaszwischenpeicher

10.1.4 Anlagenparameter

- Prüfung BHKW-Parameter, z.B.: Einstellung des Gasmischers lässt Rückschlüsse auf die Gasqualität zu
- Prüfung Rühr- und Pumpaggregate

10.1.5 Anlagenbestandteile

- Prüfung Gasleitungen auf Beschädigungen
- Prüfung Überlaufleitungen
- Prüfung Substratleitungen
- Prüfung Warneinrichtungen

10.1.6 Sicherheitseinrichtungen

- Prüfung Überdruckventile
- Prüfung Gasfackel

10.2 Beispielcheckliste für die wöchentliche Prozessüberwachung

- pH-Wert-Kontrolle (mittels mobilem Gerät, sofern keine online-Messung vorliegt)
- FOS / TAC-Wert ermitteln (über Eigentest oder über ein Labor)
- Empfehlenswert: Entnahme einer Gärsubstratprobe zur Analyse im Labor

11 Weiterführende Literatur

- [1] Eder, B., Schulz, H.; „Biogas Praxis: Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit“, Verlag: Ökobuch Verlag, Auflage 2007
- [2] Bauer, C., Lebuhn, M., Gronauer, A.; „Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen“, LfL Schriftenreihe 12/2009; Hrsg.: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft LfL
- [3] Handreichung „Biogasgewinnung und -nutzung“; Hrsg: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow 2006
- [4] Biogashandbuch Bayern; Hrsg: Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg „<http://www.lfu.bayern.de/abfall/fachinformationen/biogashandbuch/index.htm>“
- [5] Faustzahlen Biogas; Hrsg: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt 2007, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow 2009
- [6] Weiland, P.; “Gülzower Fachgespräche“ Band 27, „Wichtige Messdaten für den Prozessablauf und Stand der Technik in der Praxis“, 15. November 2007, Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)
- [7] Biogas Forum Bayern. Auf diesen Seiten im Internet (<http://www.biogas-forum-bayern.de>) finden Sie Publikationen zu verschiedenen Themengebieten im Umfeld von Biogasanlagen.

Die Publikationen „Schlüsselparameter...“ und „Motivation...“ wurden in der Arbeitsgruppe III des „Biogas Forum Bayern“ diskutiert.

Das „Biogas Forum Bayern“ ist eine Informationsplattform zum Wissenstransfer für die landwirtschaftliche Biogasproduktion in Bayern

Arbeitsgruppe III (Prozessbiologie, -bewertung und Analytik)

hier erarbeiten Experten Publikationen zu folgenden Themen:

- Substratbewertung
- Mikrobiologie und Chemie
- Analytik
- Prozesskontrolle
- Restgaspotenziale

Mitglieder der Arbeitsgruppe

- **Agrarbildungszentrum Landsberg am Lech**
- **Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V.**
- **Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit**
- **Biogasanlagenbetreiber**
- **Conpower Energie GmbH**
- **f10 Forschungszentrum für Erneuerbare Energien**
- **Fachverband Biogas e.V.**
- **Landesanstalt für Landwirtschaft**
Institut für Landtechnik und Tierhaltung
Abteilung für Qualitätssicherung und Untersuchungswesen
- **Landeskuratorium der Erzeugerringe für tierische Veredelung in Bayern e.V.**
- **Technische Universität München**
Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie
- **renergie Allgäu e.V.**
- **Wessling Laboratorien**



Arbeitsgemeinschaft Landtechnik
und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V.

Vöttinger Straße 36

85354 Freising

Telefon: 08161/71-3460

Telefax: 08161/71-5307

Internet: <http://www.biogas-forum-bayern.de>

E-Mail: info@biogas-forum-bayern.de