

Physikalische und chemische Untersuchungen

Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses



www.biogas-forum-bayern.de/bif17

Biogas Forum Bayern, Verfasser:

Günter Henkelmann
Kirsten Meyer zu Köcker
Dr. Michael Lebuhn
Dr. Mathias Effenberger
Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft

Dr. Konrad Koch

Technische Universität
München

Foren der ALB Bayern e.V.

Die ALB ist neutral und handelt als Mittler und Bindeglied zwischen landwirtschaftlicher Praxis, Forschung, Umwelt, staatlicher Verwaltung, Gewerbe und Industrie.

Arbeitsblätter, Beratungsblätter, Praxisblätter, Infobriefe, Leitfäden und Fachinformationen werden in den Foren der ALB erarbeitet.

Die Foren, denen Fachleute der jeweiligen Sachgebiete angehören, sind Expertenausschüsse zum Informationsaustausch und zur Wissensvermittlung.

Foren der ALB Bayern e.V.:

- ▶ Bau Forum Bayern (BaF),
Leitung: Jochen Simon, LfL
- ▶ Bewässerungsforum Bayern (BeF),
Leitung: Dr. Martin Müller, ALB
- ▶ Biogas Forum Bayern (BiF),
Leitung: Dr. Martin Müller, ALB
- ▶ Landtechnik Forum Bayern (LaF),
Leitung: Dr. Markus Demmel, LfL

Förderer



Bayerisches Staatministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten



Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft



Ämter für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten

Impressum

Herausgeber Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und Landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V.
(ALB), Vöttinger Straße 36, 85354 Freising
Telefon: 08161 / 887-0078
Telefax: 08161 / 887-3957
E-Mail: info@alb-bayern.de
Internet: www.alb-bayern.de

2. Auflage September 2020
© ALB Alle Rechte vorbehalten
Titelfoto Günter Henkelmann , LfL

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	4
2.	Probennahme	4
3.	Physikalische Parameter	5
3.1	Trockensubstanz (TS), Trockenmasse (TM), organische Trockensubstanz (oTS), organische Trockenmasse (oTM)	5
3.2	pH-Wert	5
3.3	Prozesstemperatur	6
3.4	Erzeugte Menge und Zusammensetzung des Biogases	6
3.4.1	Gasmenge und –zusammensetzung	7
3.4.2	Spezifische Gasproduktion: Biogasertrag und Methanertrag	7
3.4.3	Normalbedingungen.....	7
4.	Chemische und biochemische Parameter.....	8
4.1	FOS (Flüchtige Organische Säuren) und FOS/TAC	8
4.2	Flüchtige „Fettsäuren“ (FFS).....	9
4.3	Essigsäureäquivalent.....	9
4.4	Spurenelemente und Schwermetalle	10
4.5	Ammoniak (NH ₃) und Ammonium (NH ₄ ⁺).....	10
4.6	Fasergehalte und Lignin	11
5.	Fazit	12
6.	Weiterführende Fachinformationen	13
7.	Anhang - Parameter und Methoden	14

1. Einleitung

Die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen für die Bioenergie im Allgemeinen und die Biogas-technik im Besonderen sind in den letzten Jahren deutlich schwieriger geworden. Um die Wirtschaftlichkeit der Biogasanlage zu sichern, ist es daher für den Anlagenbetreiber unerlässlich, nicht nur den Nutzwert der erzeugten Energieströme zu maximieren, sondern auch einen dauerhaft stabilen und effizienten Gärprozess zu gewährleisten. Hierfür sind Messwerte bzw. Laboruntersuchungen für die wichtigsten Parameter, die sogenannten Prozessindikatoren notwendig. Diese Schlüsselparameter sollten als wesentliche Kenngrößen der chemischen und biologischen Stoffumsetzungen im Fermenter einer ständigen Überwachung und

Kontrolle unterliegen, um in einen suboptimalen Prozess eingreifen oder in kritischen Situationen die Methanproduktion wieder in den Sollbereich führen zu können.

Im Folgenden werden die gängigen physikalischen und chemischen Schlüsselparameter für die Überwachung des anaeroben Abbauprozesses in Biogasanlagen kurz erläutert und es werden grundlegende Hinweise zu deren Interpretation gegeben. Weiterhin werden gängige Analysenmethoden für die Schlüsselparameter genannt. Im Text werden fallweise auch Werte oder Wertebereiche angegeben. Diese dienen allerdings lediglich zur Orientierung, da deren Optima von Anlage zu Anlage variieren können.

2. Probenahme

Um Fehlschlüsse zu vermeiden, ist wie bei jeder Analytik auch bei der Analyse von Gärgemischen und Gärresten darauf zu achten, dass die zu entnehmende Probe möglichst repräsentativ für den Inhalt des gesamten Behälters ist. Daher ist vor der Probenahme zunächst auf eine gute Durchmischung des Behälterinhalts zu achten. Es muss weiterhin sichergestellt werden, dass tatsächlich 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 „Totvolumina“ wie Leitungen, Überläufe etc. müssen vor der Probenahme gespült werden. Selbstverständlich darf nur ein sauberes, geeignetes Gefäß für die Abfüllung oder den Transport der Proben ins Labor verwendet werden.

Um Veränderungen der Probe weitgehend zu vermeiden, ist diese kühl zu lagern (Kühlschrank bei 4 ± 1 °C) und möglichst bald zu analysieren. Für den Transport in ein externes Labor ist die Probe in eine Polyflasche abzufüllen und diese nur zu etwa $\frac{3}{4}$ des Fassungsvermögens zu befüllen. Das Transportgefäß ist eindeutig zu beschriften und mit einem Begleitschreiben in ei-

ne Styroporbox einzustellen. Um die Kühlkette von 4 °C nicht zu unterbrechen, sollte ein Kühlakku oder ein Kühlpad zugegeben werden. Das häufig praktizierte Einfrieren von Fermenterproben ist fachlich umstritten, da beim Auftauen hohe Verluste flüchtiger Verbindungen, z. B. Ammonium als Ammoniak oder kurzkettige Carbonsäuren, auftreten können. Proben, die biologisch untersucht werden sollen, dürfen keinesfalls eingefroren werden! Weitere wichtige Informationen zur Probenahme finden sich in der Fachinformation „Probenahme aus Gülle-, Fermenter- und Gärrestbehältern, Einsatzstofflagern und offenen Silos“.

Im Folgenden sind die wichtigsten Schlüsselparameter benannt, die derzeit als entscheidende Prozessindikatoren zur Beurteilung des Biogasprozesses angesehen werden.

Im Anhang sind die Methoden dargestellt, mit denen diese Parameter in der Praxis analysiert werden.

3. Physikalische Parameter

3.1 Trockensubstanz (TS), Trockenmasse (TM), organische Trockensubstanz (oTS), organische Trockenmasse (oTM)

In der Regel werden Trockensubstanz (TS) und Trockenmasse (TM) im Sprachgebrauch nahezu identisch verwendet. Jedoch gibt es Unterschiede in der Verwendung der Bezeichnung TS und TM.

TS: Werden nur der Gehalt bzw. die Konzentration in einer Probe bezeichnet, verwendet man die Bezeichnung Trockensubstanz. Wenn z. B. von einem Kilogramm einer Probe nach drei Stunden bei 105 °C im Trockenschrank und weiteren 30 Minuten Trocknung ohne Veränderung des Gewichts (Gewichtskonstanz) 140 g Substanz zurückbleiben, weist diese Probe einen TS-Gehalt von 14 % (oder 140 g Trockensubstanz pro Kilogramm Frischmasse) auf. Bei Silagen kann im Vergleich zur eingesetzten Biomasse, aus dem sie hergestellt wurde, ein Teil der TS bzw. der oTS aus flüchtigen Gärprodukten bestehen, die bei der üblichen Bestimmung von TS und oTS nicht mit erfasst werden. Daher gibt es Korrekturformeln mit denen man die Verluste rechnerisch ermitteln kann. Entsprechend dem Begriff Trockensubstanz, verwendet man im Abwasserbereich stattdessen auch den Begriff Trockenrückstand, TR.

Sind in Rührkesselfermentern mehr als ca. 15 % TS vorhanden, erfordert dies einen erhöhten Rühr- und Pumpaufwand und der höhere Feststoffanteil kann stärkeren Verschleiß verursachen. Gleichzeitig ist bei solchen Fermenterhalten die Neigung zur Entmischung der Mehrstoffsuspension geringer. Ist hingegen der TS-

Gehalt sehr niedrig, so befindet sich in der Anlage mehr Wasser als notwendig. Dieses trägt nicht zum Gasertrag bei (Ballast) und vermindert damit die Produktivität des Gärraums. Trockensubstanz und evtl. auch organische Trockensubstanz sind vor Ort durch den geschulten Betreiber einfach zu ermitteln (siehe Anhang).

TM: Will man im Gegensatz zur Gehaltsangabe: „Trockensubstanz“ eine Menge beschreiben, bezeichnet man diese als Trockenmasse, z. B. eine Fütterungsrate des Fermenters von 1,2 Tonnen Maissilage-TM pro Tag. Der Begriff ist zudem eine Standard-Einheit (SI-Einheit) und eine Bezugsgröße für andere Analyseparameter. So werden z. B. der Nähr- und Spurenelementgehalt einer Probe, z. B. Stickstoff, in der Einheit mg / kg TM oder % der TM angegeben.

oTM: Die von der Trockenmasse abgeleitete Größe, die „organische Trockenmasse (oTM)“ stellt ebenfalls eine Mengenangabe dar und ist häufig ebenfalls eine Bezugsgröße für andere Messgrößen. In der Praxis liegt die oTS (bei Einsatzstoffen) zwischen etwa 70 und 80 % der Trockenmasse. Ist die Bezugsgröße die organische Trockenmasse (oTM), so wird die Bezeichnung mg pro kg oTM verwendet. In der Praxis finden sich ebenso Bezeichnungen, die sich auf die eingebrachte organische Trockenmasse (in Form von Einsatzstoffen) beziehen. So wird die organische Raumbelastung pro Kubikmeter aktives Gärvolumen und Tag in kg oTM / (m³ * d) angegeben.

3.2 pH-Wert

Typischerweise sind methanbildende Organismen in Biogasanlagen unterhalb von etwa pH 6,8 in ihrer Aktivität gehemmt, während oberhalb von etwa pH 8,0 eine zunehmende Ammoniaktoxizität auftreten kann. In den typischen landwirtschaftlichen Rührkesselfermentern sind pH-Werte um den Neutralbereich (pH

7) üblich, in speziellen Systemen finden sich in der Praxis aber auch pH-Werte in einem weiteren Bereich zwischen 6,5 und 9,0.

Der pH-Wert in Gärgemischproben kann in ausreichender Genauigkeit mit gängigen pH-Messgeräten durch den geschulten Betreiber auch vor Ort ermittelt werden. 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 und Anpassungsmaßnahmen bei aus dem Ruder gelaufenen pH-Werten daher oft zu spät kommen. Die Ermittlung ist aber dennoch wichtig, da sich durch die Aufzeichnung der Messwerte Tendenzen in der zeitlichen Abfolge der Einzelwerte bemerkbar machen können und sich zudem Rückschlüsse

auf andere Parameter (z. B. Ammonium und Ammoniak, siehe Kapitel 4.5) ziehen lassen. Dabei ist zu beachten, dass sich der pH-Wert bei längerem Stehenlassen der Probe und beim Probentransport verändert, weshalb dieser nach Möglichkeit in der frisch gezogenen Probe oder – was in landwirtschaftlichen Anlagen äußerst selten realisiert wird – direkt im Fermenter gemessen werden sollte.

3.3 Prozesstemperatur

Die Temperatur im Fermenter ist einer der bestimmenden Faktoren für das Wachstum der Mikroorganismen und ihre Aktivität im Fermenter. Für Biogasanlagen werden üblicherweise drei Temperaturbereiche unterschieden, wobei die Grenzen nicht scharf gezogen sind:

Psychrophil: Gärtemperaturen kleiner als 30°C

Mesophil: Gärtemperaturen etwa zwischen 30 und 44°C

Thermophil: Gärtemperaturen (deutlich) oberhalb von 45°C

Generell ist bei höherer Temperatur auch die Aktivität der Mikroorganismen erhöht – sofern ausreichend Nährstoffe und Spurenelemente vorhanden sind. Chemische Vorgänge wie z. B. die Hydrolyse laufen bei erhöhter Temperatur ebenfalls schneller ab. Somit steigt zumeist auch die Biogasbildungsrate mit zunehmender

Prozesstemperatur. Jedoch kann sich, abhängig von der Temperatur auch die Menge und Zusammensetzung der am Prozess beteiligten Mikroorganismen verändern. Im thermophilen Bereich (>45°C) kann die Artenvielfalt der Organismen abnehmen und das Spektrum der Mikroorganismen beschränkt sich auf bestimmte, temperaturadaptierte Spezialisten. Daher ist bei steigenden Temperaturen auch die Empfindlichkeit des Biogasprozesses gegenüber Temperaturschwankungen oder anderen Störfaktoren sehr viel größer.

Eine ständige Kontrolle der Prozesstemperatur mit präzisen Thermofühlern und darauf aufbauend eine genaue Regelung der Wärmezufuhr ist daher in allen Temperaturbereichen unerlässlich, um effiziente Abbauvorgänge und hohe Raumbelastungen nutzen zu können.

3.4 Erzeugte Menge und Zusammensetzung des Biogases

Die produzierte Gasmenge / Gasbildungsrate sowie deren Zusammensetzung sind wichtige Indikatoren zur Steuerung einer Biogasanlage. Bei fortgeschrittenen Prozessstörungen sinken in der Regel die Gasproduktionsrate und der prozentuale Methangehalt. In diesem Fall sollte

dringend die Ursache ermittelt und behoben werden. Hierzu leistet die Fachinformation „Prozessbiologische Störungen in NawaRo- und Gülleanlagen: Symptome, Ursachen und Lösungsansätze“ eine wertvolle Hilfestellung.

3.4.1 Gasmenge und -zusammensetzung

Mit der Messung der gebildeten Gasmenge pro Zeiteinheit (Gasrate) und der Analyse der Gaszusammensetzung (Gasanalyse) können wichtige Informationen zur Substratausnutzung und zum Prozesszustand gewonnen werden. Mit der zusätzlichen Messung von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff im Gas lassen sich auch Informationen über die Entschwefelung oder ggf. auch Störungen im Fermenter ablesen. Höhere Konzentrationen an Wasserstoff deuten beispielsweise auf eine akute Überlastung des biologischen Abbauprozesses (z. B. durch Überfütterung) hin.

Die momentane Gasproduktion hängt von vielen Faktoren, wie der Art des Einsatzstoffgemisches, des Energieinhaltes, der mikrobiellen Abbaubarkeit und der zeitlichen Verfügbarkeit von Nährstoffen ab. Die ständige Beobachtung der

Zufuhr von Art und Menge der Einsatzstoffe gibt aber zusammen mit der Aufzeichnung der Gasproduktion die Möglichkeit, die Auslastung einer Anlage abzuschätzen. Als Bezugsgröße für die Gasproduktion kann einerseits die Einsatzstoffmenge (Gasausbeute), andererseits der Bezug auf einen Kubikmeter Gärgemisch (aktives Reaktorvolumen) dienen (Gasproduktivität; siehe Abschnitt 3.4.2). Diese für jede Anlage spezifischen Kenngrößen sind bei Betrachtung der Werte in der zeitlichen Abfolge sehr wichtige Schlüsselparameter. Die entstandene Gasmenge wird mit Gasmessgeräten, in der Regel durch Volumen- oder Massenstrommessung ermittelt. Die Bestimmung der Gasqualität, also der Gaszusammensetzung erfolgt mittels Wärmeleitfähigkeits-, Infrarot- oder elektrochemischen Sensoren.

3.4.2 Spezifische Gasproduktion: Biogasertrag und Methanertrag

Die spezifische Gasproduktion (= Gasausbeute) errechnet sich aus der entstandenen Gasmenge in Bezug auf 1 Kilogramm eingesetzter organischer Trockenmasse [L/(kg oTM)]. Beim so ermittelten Biogasertrag ist zu berücksichtigen, dass das entstandene Gas hauptsächlich aus Methan und Kohlendioxid besteht. Der Methananteil und damit der Methanertrag hängen auch von der Qualität der Einsatzstoffe ab. Bei landwirtschaftlichen Anlagen beträgt er in der Regel etwa 50 bis 55 % des Biogasertrags. Ob-

wohl der Methanertrag wichtiger ist als der Biogasertrag, wird der Methangehalt des Biogases nicht immer gemessen. Nur der Methananteil ist energetisch nutzbar und zeigt eine Störung typischerweise früher als der Biogasertrag an. Zu Beginn einer Prozessstörung wird ein Rückgang der Methanproduktion möglicherweise durch eine stärkere Kohlendioxidproduktion kompensiert. Die Störung ist damit bei abschließlicher Messung der Biogasproduktionsrate anfangs nicht erkennbar.

3.4.3 Normalbedingungen

Will man die Biogaserträge zu unterschiedlichen Zeitpunkten und unterschiedlichen Anlagen oder Biogaserträge von Batch-Fermentationsversuchen miteinander vergleichen, muss man die entstandenen Gasmengen auf Normbedingungen beziehen. Da sich das Volumen von Gasen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur verändert, muss z. B. die Volumenänderung auf Normbedingungen (d. h. gleicher Druck und gleiche Temperatur) angepasst

werden. Die Änderung des Volumens in Abhängigkeit von Druck und Temperatur kann bis zu 20 % betragen! Das Ergebnis wird dann in Norm-Liter (L_N) pro kg oTM ausgegeben. Nach DIN 1343 befindet sich ein trockenes Gas bei einer Temperatur von $T_n = 273,15 \text{ K}$ (oder $T_n = 0 \text{ °C}$) und einem Druck von $p_n = 101,325 \text{ kPa}$ (= $1,01325 \text{ bar} = 1013,25 \text{ mbar}$) im Normzustand. Als Normvolumen (V_n) bezeichnet man das Volumen eines Gases im Normzustand. Die Um-

rechnung von Biogasvolumina auf Normgasvolumina erfolgt nach folgender Formel:

$$V_n = V_b * \frac{T_n}{T} * \frac{p}{p_n}$$

V_n = Normgas-Volumen (in L_N)
 V_b = Betriebsvolumen (in L)
 T_n = Norm-Temperatur (273,15 K)
 T = Temperatur des Gases (in °C)
 p = Umgebungsdruck (in mbar) + Gasdruck (in der Anlage, in mbar)
 p_n = Norm-Druck (1013,25 mbar)

4. Chemische und biochemische Parameter

4.1 FOS (Flüchtige Organische Säuren) und FOS/TAC

Beim FOS/TAC-Wert handelt es sich um den Quotienten aus den durch Titration bestimmten flüchtigen organischen Säuren (FOS in mg/L) und der Pufferkapazität (mg/L), die oft fälschlicherweise auch als „total anorganic Carbon“ (TAC) bezeichnet wird. Besser wäre die Bezeichnung „Alkalinität“ oder „Pufferkapazität“, da zum TAC, neben dem Carbonat/Hydrogencarbonat-Puffer auch andere Puffersysteme wie z. B. das Ammonium/Ammoniak (NH_4^+/NH_3)-Puffersystem beitragen (siehe Abschnitt 4.5).

Die Messung erfolgt durch Titration von Proben des zentrifugierten Fermenterinhalt, entsprechend der Konvention, an den Haltepunkten bei pH 5,00 und pH 4,40. Bis pH 5 werden die Puffersysteme titriert, zwischen pH-Werten von 5,00 und 4,40 die Säuren. Hier erfasst man weitgehend die Summe aller organischen Säuren in der Probe (insbesondere Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, ...). Diese entstehen als Zwischenprodukte im Fermenter, wenn Biomasse im Prozess abgebaut wird.

Der FOS/TAC-Wert ist ein „Frühwarnparameter“, der den biochemischen Zustand im Fermenter beschreibt. Er sollte regelmäßig gemessen werden, um Änderungen frühzeitig zu erkennen und ggf. eingreifen zu können. Typischerweise gelten FOS/TAC-Werte unter etwa 0,3 als unkritisch, während Werte über 0,5 eine Störung in Form einer Prozessversäuerung anzeigen. Bei hohen NH_3/NH_4^+ -Gehalten können daher trotz hoher Säuregehalte niedrige FOS/TAC-Werte gemessen werden und eine Versäuerung verschleiern. Aufschluss geben können hier Messungen der einzelnen flüchtigen Fett-

säuren (s. Abschnitt 4.2) in Verbindung mit dem NH_3/NH_4^+ -Gehalt (s. Abschnitt 4.5).

Der FOS/TAC-Wert ist in seinem Ergebnis von zahlreichen Faktoren abhängig (u.a. Einsatzstoffe, Verfahrenskonzept, Bestimmungsmethode, NH_3/NH_4^+ -Gehalt), weshalb sich die absoluten Werte nicht immer miteinander vergleichen lassen. Für die anlagenindividuelle Prozessüberwachung ist daher entscheidend, den Verlauf des FOS/TAC-Werts bei regelmäßiger Bestimmung nach einer einheitlichen Methode (möglichst durch dieselbe Person) zu beobachten, um Abweichungen vom spezifischen „Normalwert“ der eigenen Anlage erkennen zu können.

FOS/TAC Werte sind bei geeigneter analytischer Ausstattung vor Ort durch einen geschulten Betreiber ermittelbar. Mittlerweile werden bereits Geräte zur FOS/TAC-Bestimmung angeboten, die schnell und voll automatisiert laufen und den Wert direkt ausgeben. Durch die einheitliche Bestimmungsmethode werden Messfehler auf ein Minimum reduziert.

Wird ein Parameter (z. B. pH-Wert oder FOS/TAC) selbst überwacht, ist eine genaue Protokollierung sehr wichtig. Zur Datenanalyse hat sich eine entsprechende grafische Darstellung (z. B. mit Excel) als sinnvoll erwiesen.

4.2 Flüchtige „Fettsäuren“ (FFS)

Im Gegensatz zum FOS, bei dem alle organischen Säuren durch Titration undifferenziert und gemeinsam bestimmt werden, analysiert man die FFS einzeln als Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Iso-Buttersäure, n-Valeriansäure, Iso-Valeriansäure und Hexansäure mittels Gaschromatographie. Umgangssprachlich wird hier häufig der Begriff „Fettsäuren“ verwendet. Gemeint sind jedoch nur die kurzkettigen, aliphatischen organischen Säuren, die auch als Alkansäuren (ohne Doppelbindungen) oder besser als kurzkettige Carbonsäuren (C2 bis C6) bezeichnet werden.

Flüchtige „Carbonsäuren“ sind Zwischenprodukte im Biogasprozess. Sie reichern sich meist bei einer Prozessstörung an und können bei zu hoher Konzentration hemmend auf die Prozessbiologie wirken. Durch die Analyse der einzelnen Säuren können Aussagen zum Zustand des Prozesses getroffen werden. Die Konzentration von Essigsäure im Gärgemisch sollte nicht über dem

niedrigen, einstelligen Grammbereich pro Liter liegen, die Konzentration der Propionsäure deutlich unter 1 g / L und diejenige höherer Carbonsäuren noch wesentlich niedriger. Das Verhältnis der beiden wichtigsten Zwischenprodukte des anaeroben Abbauprozesses, Essigsäure und Propionsäure, sollte bei einem stabilen Prozess bei mindestens 2:1 liegen. Das Auftreten von Buttersäure (typischer Geruch) und länger-kettiger Säuren, insbesondere der iso-Formen, hat typischerweise eine Prozessstörung zur Ursache.

Für die Bestimmung aller Carbonsäuren werden unterschiedliche chromatographische Methoden verwendet. Einzelne Carbonsäuren werden in der Regel direkt oder nach Derivatisierung (als Ester) mittels Gaschromatographie, Ionenchromatographie oder HPLC bestimmt. Diese Analytik sollte einem guten Labor vorbehalten bleiben. Mehr zu diesem Thema findet sich in der Fachinformation „Qualität der Laboranalytik“.

4.3 Essigsäureäquivalent

Das Essigsäureäquivalent summiert die Gesamtkonzentration der organischen Säuren im Fermenterinhalt oder im Gärprodukt auf. Bei einem ungestörten Gärprozess liegen die Werte des Essigsäureäquivalents unterhalb von 1000 mg / L. Dann ist die aktive Biologie im Fermenter im Gleichgewicht, das heißt, der Abbau der Einsatzstoffe und die Säureproduktion durch die Gärung laufen mit annähernd gleicher Stoffwechselrate wie die weitere Methanisierung durch die Archaeen. Wird der Prozess z. B. durch den Eintrag von Hemmstoffen gestört, wirkt sich dies in der Regel zunächst hemmend auf die methanogenen Mikroorganismen aus. In der Folge dieser Hemmung kann die Säurekonzentration im Gärsubstrat deutlich ansteigen. Wenn nun die Pufferkapazität (siehe Abschnitt zum FOS/TAC-Wert) im Fermenter nicht ausreicht um die Säuren zu puffern, kann der pH-Wert so weit absinken, dass die Gasproduktion schließlich vollständig zum Erliegen kommt.

Das Essigsäureäquivalent wird ähnlich wie der FOS (siehe 4.1) durch Säure/Base-Titration ermittelt, um die gesamten organischen Säuren als Summenparameter zu erfassen. Es ist auch möglich, durch Gaschromatographie, die einzelnen flüchtigen Carbonsäuren zu messen und aufzusummieren. Die so ermittelten Werte für das Essigsäureäquivalent weisen jedoch mit dem durch Titration bestimmten Essigsäureäquivalent keine gute Übereinstimmung auf und können daher nicht direkt miteinander verglichen werden.

4.4 Spurenelemente und Schwermetalle

Bestimmte Spurenelemente müssen im Gärgemisch in bestimmten Konzentrationen vorliegen, da sonst Prozessstörungen entstehen (Westerholm et al., 2019; Lebuhn et al., 2014). In Versuchsfermentern und in der Praxis wurden Prozesshemmungen beobachtet, die einem Spurenelementmangel (vor allem an Kobalt, Nickel, Selen, Eisen, Molybdän und Natrium) zugeschrieben wurden. Allerdings können auch zu hohe Gehalte an Spurenelementen Prozessstörungen auslösen. Eine Zudosierung von Spurenelementen muss daher mit besonderer Vorsicht erfolgen, da sie abhängig von den eingesetzten Mengen nicht nur auf den Prozess toxisch wirken können. Als Schwermetalle (hier sind neben Nickel insbesondere Chrom und Cadmium zu nennen) können sie Mensch und Umwelt belasten oder sogar vergiften. Näheres hierzu findet sich in den Fachinformationen „Hinweise zum sicheren Umgang mit Gefahrstoffen Teil 1: Rechtliche Grundlagen, Kennzeichnung, Gefährdungsbeurteilung“ und „Hinweise zum sicheren Umgang mit Gefahrstoffen Teil 2: Praxishilfe für die Umsetzung der TRGS 529“. Weiterhin ist die Verkehrsfähigkeit der Gärprodukte bei Überschreitung der entsprechenden gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte nicht gegeben.

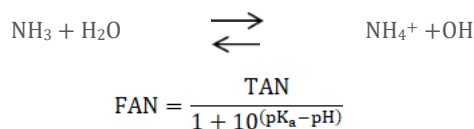
Die Spurenelementbestimmung ist eine relativ aufwändige Labormethode. Sie wird zumeist mit dem „Inductively Coupled Plasma“ (ICP-OES) (induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissions-Spektrometrie) oder mit der Atomabsorptionspektrometrie (AAS) durchgeführt. Es ist darauf zu achten, welche Bestimmungsgrenzen 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 ($\mu\text{g} / \text{L}$) erforderlich. Für andere Nährstoffe wie z. B. N, P, K sind nach heutigem Kenntnisstand Bestimmungsgrenzen von ppm (mg / L) ausreichend. Die Quantifizierung von Stickstoff wird in der Regel durch die Kjeldahl-Untersuchung (Analyse von Ammoniak) oder durch die Verbrennungsanalyse nach Dumas (Analyse von N_2) durchgeführt.

Auf dem Markt wird eine Vielzahl an Zusatz- und Hilfsstoffen für Biogasanlagen gehandelt, darunter auch zahlreiche Präparate, die Spurenelemente enthalten. Eine Übersicht dazu findet sich in der Fachinformation „Marktübersicht Zusatz- und Hilfsstoffe in Biogasanlagen“.

4.5 Ammoniak (NH_3) und Ammonium (NH_4^+)

Ammoniak entsteht im Biogasfermenter aus dem Abbau von Proteinen und aus anderen stickstoffhaltigen Verbindungen wie Nitrat, Harnstoff oder Harnsäure, die unter anderem auch in Rinder- und Schweinegülle oder Geflügelkot enthalten sind. Ammonium und Ammoniak stehen in wässriger Lösung in einem Gleichgewicht zueinander. Dabei ist die Ammoniakkonzentration im Gärgemisch stark abhängig von der Ammoniumkonzentration, dem pH-Wert und der Temperatur. Bei niedrigen pH-Werten (im sauren Bereich) liegt fast ausschließlich Ammonium vor. Bei pH-Werten oberhalb von 7 und darüber sowie bei höheren Temperaturen ($> 40\text{ }^\circ\text{C}$) verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht stark in Richtung Am-

moniak (Anthonisen et al., 1976):



mit

$$\text{pK}_a = 0,09018 + \frac{2729,92}{T + 273,15}$$

Daraus folgt: $\text{pK}_a = 9,2$ (bei $25\text{ }^\circ\text{C}$)

FAN: Ammoniakstickstoff (free ammonia nitrogen) [g / L]

TAN: Gesamt-Ammoniumstickstoff (total ammonia nitrogen) [g / L]

pK_a: Dissoziationskonstante des Ammoniumions

pH: pH-Wert im Gemisch

T: Temperatur [°C]

Ammoniak wirkt auf die Gärbiologie potenziell toxisch. Besonders bei stickstoffreichen Substraten (wie Getreide, Geflügelkot oder Klee gras) und insbesondere bei pH-Werten größer als 7 sollte der ammoniakalische Stickstoffgehalt regelmäßig bestimmt, aufgezeichnet und be-

obachtet werden. Aus dem gemessenen Wert für Ammonium kann bei Kenntnis des pH-Werts und der Temperatur mithilfe der oben aufgeführten Gleichungen die Ammoniakkonzentration berechnet werden. Eine direkte Ammoniakmessung in der Lösung ist in der Routine derzeit nicht möglich. Zu beachten ist, dass bei längerer Aufbewahrung bzw. durch den Proben transport insbesondere bei höheren Temperaturen Ammoniak ausgast und die Konzentration in der Originalprobe dann entsprechend unterschätzt wird.

4.6 Fasergehalte und Lignin

Schon seit langer Zeit hat man in der Futtermittelanalytik die Fasern in der Form von Rohfasern analysiert. Da diese Futtermittelanalyse bei der Rohfaser eine sehr schlechte Differenzierung der Kohlenhydrate ermöglicht, wurde von einer erweiterten Faseranalyse eingeführt (Abb. 1). Ebenso wie im Kuhmagen spielt der Fasergehalt in der Biogasanlage eine wichtige Rolle. Hohe Fasergehalte können den technischen Anlagenbetrieb stark beeinträchtigen oder die in der Anlage erzielbare Biogasausbeute limitieren (siehe hierzu die Fachinformation „Substrataufbereitung“). Daher fanden auch die Fasergehalte Eingang in die Untersuchung von Fermentern und Gärprodukten. Die Faseranaly-

tik (Abb. 1) beginnt mit dem Kochen einer Probe mit einer neutralen Detergentienlösung. Zunächst wird die Summe aller Gerüstsubstanzen (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) bestimmt. Diese Fraktion nennt man NDF (engl.: „Neutral Detergent Fiber“). In einer weiteren Behandlung wird die Probe mit verdünnter Schwefelsäure und Detergentienlösung gekocht. Der Rückstand enthält großteils nur noch Cellulose und Lignin. Diese Fraktion nennt man ADF (engl.: „Acid Detergent Fiber“). Im dritten Schritt wird die Cellulose mit 72 %iger Schwefelsäure aus dem ADF-Rückstand behandelt. Der verbleibende Rest ist Lignin (engl.: „Acid Detergent Lignin“ - ADL).

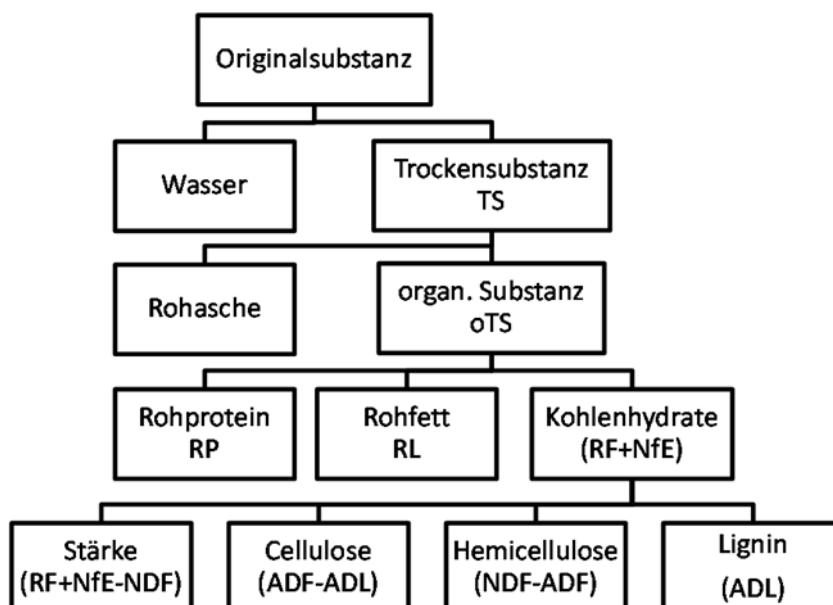


Abb. 1: Weender-Futtermittelanalyse mit van Soest Faserfraktionierung

Dieser ADL-Faseranteil hat sich als Schlüsselparameter für die Beurteilung des anaerob erschließbaren Energieinhalts eines Eingangsstoffes (Substrats) als am besten geeignet erwiesen (Dandikas et al., 2014). Da Lignin unter

anaeroben Bedingungen praktisch nicht abgebaut wird, vermindern hohe Ligningehalte sowie hohe mineralische Aschegehalte die Gaserträge entsprechend stärker.

5. Fazit

Die Laboranalytik bietet zahlreiche Mess- und Analysenverfahren, mit denen der Betrieb einer Biogasanlage vom Einsatzstoff bis zum verkehrsfähigen Gärrest begleitet werden kann. In welchem Umfang und mit welcher Frequenz die in dieser Fachinformation dargestellten „Schlüsselparameter“ des Gärprozesses untersucht werden sollten, liegt im Ermessen des Anlagenbetreibers und ist abhängig von der Technik, der Auslastung und dem Betriebszustand der Anlage.

Im störungsfreien Routinebetrieb z. B. einer reinen „Gülleanlage“ und bei Anlagen mit langen Verweilzeiten kann sich der Betreiber sicherlich mit wenigen physikalischen, chemischen oder biochemischen Routinemessungen ein ausreichend genaues Bild über den Zustand seiner Anlage verschaffen. Benötigt er jedoch intensive und schnelle Unterstützung mit Messergebnissen und Laboranalytik, wenn z. B. der Biogasprozess gestört ist oder sich die erzeugte Methanmenge aus ungeklärten Gründen geringer wurde, sollte häufiger (ggf. mehrmals täglich) untersucht werden. Anlagen, die bei hoher Raumbelastung / kurzer Verweilzeit gefahren werden, eine einseitige Fütterung (z. B. ausschließlich stärkebetonte Energiepflanzen) aufweisen oder belastete Einsatzstoffe, wie z. B. verschimmeltes oder stoffhaltiges Material

einsetzen, erfordern ebenfalls häufigere Analysen.

Ein sinnvoller und angemessener Einsatz dieser Messungen und Maßnahmen ist vom Betriebszustand der Anlage abhängig und für den Einzelfall abzuwägen. Zur Beurteilung des benötigten Analysenumfangs (was, wann, wie oft?) und auch für die Interpretation der erhaltenen Ergebnisse sind jedoch meist weitreichende Kenntnisse des Prozesses und der biochemischen Abläufe notwendig. Hier wird angeraten, ein Speziallabor mit entsprechender Erfahrung einzubinden, welches sich bei ständigen Teilnahmen an Ringversuchen positiv qualifiziert hat und möglichst akkreditiert ist. Eine Liste solcher Labore findet sich auf den Webseiten des Biogas Forum Bayern unter der Rubrik "Zertifizierte Labordienstleister für Biogasanlagen".

Zudem ist zu berücksichtigen, dass es bei Laboruntersuchungen von Labor zu Labor Abweichungen geben kann. Daher sollten beim Vergleich von Werten und der Interpretation einzelner Analyseergebnisse diese möglichst aus demselben Labor stammen. Generell sollte sich die Prozessdiagnose nicht auf Einzelwerte, sondern möglichst auf eine längere Zeitreihe stützen.

6. Weiterführende Fachinformationen

Folgende Titel der im Biogas Forum Bayern erschienenen Fachinformationen geben Ihnen weiterführende Informationen:

Motivation, Voraussetzungen und Methoden für die Prozessüberwachung

https://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/Prozessbiologie/nachhaltig-erneuerbar-energie_MotivationProzessuberwachung.html

Hinweise zum Anfahren einer Biogasanlage

https://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/Prozessbiologie/nachhaltig-erneuerbar-energie_HinweiseWiederanfahren.html

Prozessmodell Biogas

https://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/Prozessbiologie/nachhaltig-erneuerbar-energie_Prozessmodell.html

Prozessbiologische Störungen in NawaRo- und Gülleanlagen: Symptome, Ursachen und Lösungsansätze

https://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/Prozessbiologie/nachhaltig-erneuerbar-energie_Prozessbiologischestorungen.html

Marktübersicht Zusatz- und Hilfsstoffe in Biogasanlagen

https://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/Prozessbiologie/nachhaltig-erneuerbar-energie_Zusatzstoffe.html

Probenahme aus Gülle-, Fermenter- und Gärrestbehältern, Einsatzstofflagern und offenen Silos

https://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/Laboranalytik/nachhaltig-erneuerbar-energie_Probenahme.html

Substrataufbereitung zur Verbesserung des Abbaus faserreicher Biomasse

https://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/AnlagenteileAnlagentechnik/aufbereitungsverfahren-faserreiche-biomasse_Substrataufbereitung.html

Qualität der Laboranalytik

https://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/Laboranalytik/nachhaltig-erneuerbar-energie_QualitatderLaboranalytik.html

Hinweise zum sicheren Umgang mit Gefahrstoffen Teil 1: Rechtliche Grundlagen, Kennzeichnung, Gefährdungsbeurteilung

https://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/Anlagensicherheit/nachhaltig-erneuerbar-energie_HinweisezumsicherenUmgangmitGEfahrstoffenTeil1.html

Hinweise zum sicheren Umgang mit Gefahrstoffen Teil 2: Praxishilfe für die Umsetzung der TRGS 529

https://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/Anlagensicherheit/nachhaltig-erneuerbar-energie_GefahrstoffeTeil2.html

7. Anhang - Parameter und Methoden

Die hier angegebenen Methoden werden im Bereich „Biogas“ benutzt. Es ist zu beachten, 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 Eigenheiten der Proben-

matrix (z. B. bei Gärprodukten oder Pflanzenfasern) berücksichtigt werden. Wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung der Probenmaterialien und einer Vielzahl „störender Bestandteile“ müssen die Analysemethoden oft den zu untersuchenden Proben angepasst und zuweilen auch modifiziert werden.

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

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN EN 12880	Handbuch der Bodenuntersuchung II. A1; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	Wiegen der Probe, Trocknung bei $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz, erneutes Wiegen
DIN ISO 11465	Handbuch der Bodenuntersuchung	Wiegen der Probe, Trocknung bei $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 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
VDLUFA MB III 3.1	VDLUFA Methodenband III, Untersuchung von Futtermitteln	Wiegen der Probe. Trocknung bei $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ nach mindestens vier Stunden bis zur Gewichtskonstanz, erneutes Wiegen

Organische Trockensubstanz / Trockenmasse (oTS / oTM), Glühverlust, Asche

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN EN 12879	Handbuch der Bodenuntersuchung; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	Wiegen der Trockensubstanz, Veraschung bei 550°C , erneutes Wiegen: TS – Asche = oTS (im Abwasserbereich auch oTR genannt)
DIN 19684 Teil III, B1	Handbuch der Bodenuntersuchung	Wiegen der Trockensubstanz, Veraschung bei 550°C , erneutes Wiegen
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 $550^\circ\text{C} (\pm 25^\circ\text{C})$

Ammoniumstickstoff (NH₄⁺-N)

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN 38406 E5-1 und E5-2	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	kolorimetrische Bestimmung
Verordnung (EG) 2003/2003, des Europäischen Parlamentes und des Rates	Bestimmung von Ammoniumstickstoff	Austreiben von NH ₃ , Wasserdampf-destillation, 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 Magnesium-oxid, anschließende Titration
VDLUFA MB II, 3.2.6		elektrometrische Methode mit gas-sensitiver Ammoniak-Elektrode

Ammoniumstickstoff wird in der Praxis auch über photometrische Schnelltests, HPLC oder mittels Ionenchromatographie bestimmt. Die

Schnelltests liefern jedoch nur einen Schätzwert zur Orientierung.

pH-Wert

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN 38404-5	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	Elektrode
VDLUFA Methodenbuch III, 18.1	Bestimmung des pH-Wertes	Elektrode
pH-Wert	Methodenbuch, Bundesgütegemeinschaft Kompost, September 2006, Kapitel III, C1	Elektrode in einem Extrakt von 0,01 mol CaCl ₂ -Lösung, aus 20 g Probenmaterial, 1:10

FOS/TAC

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
Nordmann Methode (FAL)	Burchard, C.H., Groche, D., Zerres, H.P., 2001, ATV Handbuch einfacher Messungen und Untersuchungen auf Klärwerken, 10. Auflage. Hirthammer Verlag München, S. 55; Biogas Journal 4/2006, S. 18-20; Biogas Journal 6/2012, S. 94-100; Messmethodensammlung Biogas,	ggf. Probenvorbereitung (Filtrieren, Zentrifugieren), Titration

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
	Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ Band 7, 2. Auflage, Nov. 2013	

Das FOS/TAC-Verhältnis wird in der Praxis mitunter auch anders bestimmt. Dabei gehen die flüchtigen Carbonsäuren (FOS) als wasserdampf-flüchtige organische Säuren (DIN 38409 H21) oder als Summe der chromatographisch ermittelten Säuren in die Berechnung ein. Für den TAC wird beispielsweise die DIN 38409 H7

angegeben, die eine Bestimmung der Säurekapazität beschreibt. Die Ergebnisse der Analysen, die mit verschiedenen Methoden ermittelt wurden, sind nicht direkt miteinander vergleichbar. Ebenso ist bei einem Vergleich von Ergebnissen auch immer die Art der Probenvorbereitung zu beachten.

Essigsäureäquivalent (Summenparameter)

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN 38414-19-1999-12	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	Destillation, Titration
BGK MB Kap. C 3	Bundesgütegemeinschaft Kompost Methodenbuch	Bestimmung des Gesamtgehaltes an organischen Säuren

Flüchtige Fettsäuren im Einzelnachweis

In der Praxis werden die „flüchtigen Fettsäuren“ (FFS; eine bessere Bezeichnung wäre „flüchtige Carbonsäuren“) von der Essigsäure bis zur Hexansäure chromatographisch (GC, IC,

HPLC) getrennt und mit entsprechenden Detektoren nachgewiesen. Es besteht jedoch keine einheitliche Methodenvorschrift für die Probenvorbereitung und die Analyse.

Spurenelemente, Schwermetalle und Nährstoffe (speziell: N, P, K, Na, Co, Fe, Mn, Mo, Se, Cu, Cr, Ni, Zn)

Methode	Enthalten in:	Kurze Beschreibung
DIN EN ISO 17294	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung	ICP-MS
VDLUFA Methodenbuch Band II, „Düngemittel“ 4.2.4 oder 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 Nährstoffen und Schwermetallen bzw. Spurenelementen wird instrumentelle Analytik wie z. B. Ionenchromatographie (IC), Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), „Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry“ (ICP-OES) oder ICP-MS (ICP-Massenspektrometrie) eingesetzt. Für die Analyse von Stickstoff kommen die Kjeldahl- und die Dumas-Methode zum Einsatz (s. a. Abschnitt 4.4). Dabei ist eine sorgfältige, angepasste Probenvorbereitung für die Analytik teilweise noch wichtiger als die Analysemethode selbst. Störende Begleitstoffe oder organische Matrixbestandteile sollten in der Probe möglichst nicht mehr vorhanden sein. Daher geht dem

eigentlichen Messverfahren ein Probenaufschluss voraus. Für Gärgemische werden in der Regel oxidierende Säureaufschlüsse verwendet, z. B. der Aufschluss mit Salpetersäure (HNO_3), Königswasser oder $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ für Substanzen, die sich in oxidierenden Säuren lösen. Sollen allerdings auch säureunlösliche Verbindungen (z. B. in Silikate eingeschlossene Kationen) miterfasst werden, muss der Aufschlusslösung Flusssäure zugesetzt werden. Beim Aufschluss von organischen Materialien wird gelegentlich auch der Ausdruck Nassveraschung verwendet, da die organischen Bestandteile zum Teil komplett zu CO_2 und H_2O oxidiert werden.

Zitiervorlage: Henkelmann, G., Meyer zu Köcker, K., Lebuhn, M., Effenberger, M., Koch, K. (2020): Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses - Physikalische und chemische Untersuchungen. In: Biogas Forum Bayern, bif17, Hrsg. ALB Bayern e.V., <https://www.biogas-forum-bayern.de/bif17>, Stand [Abrufdatum].

Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und
Landwirtschaftliches Bauwesen (ALB)
in Bayern e.V.

Vöttinger Straße 36, 85354 Freising

Telefon: 08161 / 887-0078

Telefax: 08161 / 887-3957

E-Mail: info@alb-bayern.de

Internet: www.alb-bayern.de