

Einsatz von Natriumhydrogencarbonat in landwirtschaftlichen Biogasanlagen

Jörg Burgstaler*, Denny Wiedow*, Frauke Godlinski** und Norbert Kanswohl*

Zusammenfassung

Das Betreiben von Biogasanlagen erfordert die Bereitstellung von Futtersubstrat in ausreichender Menge und gleichmäßiger Qualität. Durch häufige Substratwechsel und eine stark schwankende Futterqualität kann es zu einer sinkenden Prozessstabilität mit einer zunehmenden Versäuerung des Fermenters kommen. Im kontinuierlichen Labormaßstab konnte erfolgreich der präventive und akute Einsatz von Natriumhydrogencarbonat zur Behebung von Versäuerungen nachgewiesen werden. Die Überführung und Anwendung der Erkenntnisse aus den Laborversuchen in eine landwirtschaftliche Praxisanlage ist Gegenstand dieser Arbeit. Grundlage sind zwei baugleiche landwirtschaftliche Biogasanlagen, wobei eine nachweislich durch Überfütterung, d. h. zu hohe Mengen an Inputsubstraten, in ihrer Prozessstabilität beeinträchtigt war und daraufhin mit Natriumhydrogencarbonat behandelt wurde, während die zweite Anlage stabil lief und als Kontrolle diente. Beide Anlagen gehörten zu einem Anlagenkomplex und wurden vor dem Versuch unterschiedlich in Art/ Menge und während des Versuches mit identischen Inputsubstraten versorgt. In der überfütterten Praxisanlage konnte Natriumhydrogencarbonat sowohl zur Akutapplikation wie auch als Präventionsmittel erfolgreich eingesetzt werden und bestätigt damit bisherige Ergebnisse aus Laborversuchen. Zudem zeigte sich die leistungsfördernde Wirkung in Form einer höheren Biogausausbeute bei gleichzeitig hohen Methanqualitäten. Weiterhin wurde durch den effektiven Einsatz von Natriumhydrogencarbonat eine Verminderung des noch vorhandenen Restgaspotentials und somit eine Reduzierung des Ausstoßes klimarelevanter Spurengase im Gärrest bewirkt. Natriumhydrogencarbonat kann somit als Prozesshilfsstoff in landwirtschaftlichen Biogasanlagen für ein kontrolliertes Anheben des pH-Wertes und zur Stabilisierung der Prozessbiologie bei Versäuerungserscheinungen uneingeschränkt angewendet werden.

Schlüsselworte: Biogas, Prozesshilfsstoff, Versäuerung

Abstract

Application of sodium bicarbonate in agricultural biogas plants

Biogas plants require consistent volume and quality of feedstock input. Frequent changes in type and quality of feedstock reduce the process stability by causing increased acidification in the biogas digester. In laboratory experiments the addition of sodium bicarbonate to prevent and reverse acidification in biogas digesters has been proven to be successful. This paper focuses on the application in agricultural biogas plants. Two identically designed biogas digesters were used. In one of the digesters the process had destabilized as a result of overfeeding and therefore was treated with sodium bicarbonate, while the other one ran under stable conditions and was used as the control. Both biogas digesters were part of the same biogas plant and were supplied with identical feedstock material. Sodium bicarbonate has been added to the biogas digester to successfully reverse acute acidification as well as to prevent acidification, confirming earlier results from laboratory experiments. At the same time the addition of sodium bicarbonate also enhanced the performance of the biogas digester by increasing the yield of methane thereby improving the quality of the biogas. In addition, the effective input reduces the residual biogas potential and the unwanted emission of greenhouse gases from the digest residues. Therefore, sodium bicarbonate can unequivocally be used in agricultural biogas plants as a process additive for a controlled increase in pH and to stabilize the biological process in the event of acidification.

Keywords: biogas, process additive, acidification

* Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät, Professur für Agrartechnologie und Verfahrenstechnik, Justus-von-Liebig-Weg 8, 18059 Rostock, joerg.burgstaler@uni-rostock.de; denny.wiedow@uni-rostock.de; norbert.kanswohl@uni-rostock.de

** Julius Kühn-Institut (JKI), Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, frauke.godlinski@jki.bund.de

1 Einleitung

Die Biogasbranche erlebt gegenwärtig ein rasantes Wachstum. Die Zahl der Biogasanlagen in Deutschland wird heute auf über 5000 Anlagen mit einer elektrischen Leistung von ca. 2000 MW_{el} geschätzt (Schüsseler, 2011). Biogas stellt derzeit die wichtigste und auch vielseitigste Form der Bioenergie aus der Landwirtschaft dar. Für die effiziente Biogaserzeugung ist jedoch die Gestaltung optimaler Prozessbedingungen unabdingbar. Aufgrund von Fütterungs- und Managementfehlern beim Betreiben einer Biogasanlage kann es zu Schwankungen innerhalb der Prozessbiologie durch eine Versäuerung und damit zu einer Beeinträchtigung der Effizienz der gesamten Anlage kommen. Die Versäuerung führt zu einer Verringerung der Biogasbeute und der Methanqualität bei einer gleichzeitigen Anreicherung von unerwünschten Spurengasen. Ammoniak (NH₃), Lachgas (N₂O) und Schwefelwasserstoff (H₂S) führen zu einer qualitativen Verschlechterung des Biogases sowie zu umweltrelevanten Geruchs- und Emissionsproblemen im Gärrestlager. Nach Pesta und Meyer-Pittroff (2002) sowie Pesta et al. (2004) führen unerwünschte Spurengase bei der Verwertung von Rohgasgemischen zu erheblichen technischen Problemen im Verbrennungsraum und Abgasystem der Blockheizkraftwerke. Der Brennwert und das Zündverhalten reduzieren sich und die gesetzlichen Abgasnormen werden überschritten.

Um im Praxisbetrieb einer Versäuerung des Fermenter-inhaltes entgegenzuwirken wäre eine Möglichkeit ein abrupter Fütterungsstopp, der dann wiederum zu erheblichen wirtschaftlichen Einbußen führen kann, oder aber der Einsatz von vermeintlich puffernden Additiven wie Branntkalk und Löschkalk. Diese besitzen jedoch eine Vielzahl von negativen Eigenschaften, wie Ablagerungs- und Verhärtungserscheinungen, schlechte Wasserlöslichkeit, Spurenelementfixierungen oder Hemmungen des biologischen Systems durch Calcium (Hoffmann, 2008). Dennoch werden Branntkalk und Löschkalk „unverständlichlicherweise“ in der gängigen Praxis eingesetzt. Als Folge wird die Effizienz der gesamten Anlage beeinflusst, es entsteht weniger Biogas, wodurch sich der Erlös des Energiewirtes reduziert. Eine Alternative, um eine Versäuerung zu vermeiden oder sie beim Auftreten kostengünstig zu beheben und den damit verbundenen Problemen entgegenzuwirken, stellt das aus der Tierernährung bekannte Natriumhydrogencarbonat dar. Da bislang nur kontinuierliche labortechnische Versuche zum Einsatz von Natriumhydrogencarbonat im Biogasprozess existieren (Burgstaler et al., 2010; 2011), sowie diskontinuierliche Batchversuche zur Verbesserung der Pufferkapazität und Steigerung der Effizienz durchgeführt wurden (Scherer, 2008; Raposo et al., 2006; Kasali et al., 1989; Brovko und Chen, 1977; Barber, 1978) soll die vorliegende Untersuchung die in Laborver-

suchen gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse an einer landwirtschaftlichen Biogasanlage überprüfen. Dabei soll nachgewiesen werden, ob Natriumhydrogencarbonat im Praxisbetrieb eine akute Versäuerung beheben kann, eine Steigerung der Effizienz und Methanqualität bewirkt, welchen Einfluss verschiedene Applikationsformen haben und wie sich der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat auf das Restgaspotential und damit die praktische Weiter-nutzung des Gärrestes auswirkt.

2 Anlagenbeschreibung und Versuchsplan

Versuchsobjekt für den Praxisversuch war ein Anlagenkomplex bestehend aus fünf einzelnen Modulen die zu einer landwirtschaftlichen Biogasanlage zusammengefasst sind. Im Rahmen des Praxistests wurden davon zwei baugleiche Biogasanlagen ausgewählt, wobei ein Modul (Modul 5) durch Überfütterung in der Prozessstabilität beeinträchtigt war, während das zweite Modul (Modul 1) stabil lief und als Kontrolle diente. Beide Anlagen wurden ab Versuchsbeginn (15. bis 139. Versuchstag) mit identischem Inputsubstrat, bestehend aus durchschnittlich 56 % Mais-silage und 44 % Schweinegülle, versorgt. Zusätzlich wurden sie über den Versuchszeitraum mit annähernd gleichen Raumbelastungen gefahren. Die tägliche Substratzufuhr im Mittel beider Anlagen betrug: 25,23 t·d⁻¹ Maissilage (25,21 bis 25,25 t·d⁻¹) mit durchschnittlich 35,35 % Trockensubstanz (TS) und 20,06 t·d⁻¹ Schweinegülle (19,18 bis 20,94 t·d⁻¹) mit im Mittel 1,81 % TS.

Natriumhydrogencarbonat wurde als Bicar® Z 0/50 zur Stabilisierung des Gärprozesses eingesetzt. Die baugleichen Biogasanlagenmodule 1 und 5 weisen eine elektrische Leistung von je 526 kW_{el} und ein Fermenter-volumen von 2.560 m³ auf. Beide Module sind in einen Biogasanlagenkomplex mit insgesamt 2,63 MW_{el} integriert. Weitere wichtige Parameter die von den Betreibern zu den Modulen 1 und 5 angegeben wurden sind eine Faulraumbelastung von ca. 3,8 bis 4,5 kg oTS·m⁻³·d⁻¹ und eine durchschnittliche jährliche Verweilzeit von ca. 40 d ohne Rezirkulat bzw. ca. 20 d mit Rezirkulat.

Tabelle 1:

Versuchsphasen beim diskontinuierlichen und kontinuierlichen Einsatz von Natriumhydrogencarbonat in einer Praxisanlage (Modul 5)

Phase	Versuchstage
Vorbereitungsphase	0. - 15.
1. Versuchsphase: Akutapplikation (einmalige Gabe a 5,00 t)	15. - 38.
2. Versuchsphase: Teilapplikation (drei Gaben zu je 2,33 t)	38. - 77.
3. Versuchsphase: kontinuierliche Applikation (konstante Gaben a 125 kg·d ⁻¹)	77. - 125.
Rekonvaleszenzphase: Erholungsphase ohne Puffersubstanz	125. - 139.

Der Versuch erstreckte sich über 139 Tage, unterteilt in zwei Phasen mit diskontinuierlichem und eine Phase mit kontinuierlichem Einsatz von Natriumhydrogencarbonat im Modul 5 (Tabelle 1).

Zur Beurteilung der Prozessstabilität der Biogasanlagen wurden die Prozessparameter zu Beginn sowie in den folgenden Versuchsphasen am 15., 36., 49., 70., 105. und 131. Versuchstag erfasst. Die Auswahl der Versuchstage basierte auf Ergebnissen von Laborversuchen sowie aus praktischen Gegebenheiten. Die Untersuchungen zur Prozessparametererfassung wurden von der LUFA Nord-West, LUFA Rostock, der Universität Rostock und dem Betreiber vor Ort begleitet. Die Universität Rostock und der Betreiber vor Ort führten an den Versuchstagen eine unabhängige Probenahme durch, wobei die notwendigen Parameter mit mindestens dreifacher Wiederholung analysiert wurden. Die aus den Wiederholungen des Betreibers und der Universität Rostock gebildeten Mittelwerte wurden aufgrund der geringen Streuung von $\leq 2\%$ zu einem Mittelwert zusammengefasst.

In den verschiedenen Versuchsphasen wurden jeweils die in Tabelle 2 untersuchten Prozessparameter und chemische Analysengrößen bestimmt (Burgstaler et al., 2010, 2011).

Tabelle 2:

Untersuchte Prozessparameter und chemische Analysengrößen der Praxisanlagen

Parameter	Einheit	Vorschrift
Biogasausbeute	$l_N \cdot kg^{-1}$	VDI-4630
Biogasqualität	Vol. %, ppm	VDI-4630
Analysegrößen	Einheit	Vorschrift
pH-Wert (Mittelwert)	-	DIN 38404-C5
Trockensubstanzgehalt (TS)	%	DIN 12880
organischer Trockensubstanzgehalt (oTS)	$g \cdot kg^{-1}$ FM	DIN 12879
organische Säuren (Sr)	$g \cdot l^{-1}$	DIN 38414-S19
organische Substanz (oS = oTS + Sr)	$g \cdot kg^{-1}$ FM	DIN 12880/ DIN 12879/ DIN 38414-S19
Alkalinität	$mmol \cdot l^{-1}$	DIN 38409-7
FOS/TAC-Wert	-	VTI-Arbeitsanweisung (2007): Nordmann-Methode
FOS/TAC = flüchtige organische Säuren/ totalen anorganischen Carbonat		

Vorbereitungsphase

In der Vorbereitungsphase, also vor dem eigentlichen Versuchsbeginn, wurden die zu untersuchenden Prozessparameter und die chemische Analysengrößen in den Modulen 1 und 5 erfasst. Die Prozessdaten pH-Wert, organische Säuregehalt (Sr), Alkalinität und FOS/TAC wurden zu diesem Zeitpunkt vom Betreiber erhoben. Die Bestim-

mung der Parameter erfolgte auch hier wie in Tabelle 2 beschrieben nach DIN Vorschriften. Zusätzlich wurden die Gehalte der Spurenelemente Co, Mo, Ni, Se, Cr, Mn, Fe und Zn nach DIN EN ISO 11885-E22 im Gärsubstrat von Modul 5 von der LUFA Rostock bestimmt, um eine Spurenelementunterversorgung als Ursache der Versäuerung in der weiteren Anwendung auszuschließen.

Um die Überfütterung des Moduls 5 vor dem Versuchszeitraum gegenüber dem Modul 1 nachzuweisen, erfolgte eine Auswertung des Betriebstagebuchs zu den verfütterten Inputmaterialien Maissilage und Schweinegülle. Dabei wurde ersichtlich, dass Modul 5 eine erhebliche Variabilität in der täglichen Substratzufuhr von 7 bis 32 $t \cdot d^{-1}$ Maissilage (Mittelwert 22,2 $t \cdot d^{-1}$) mit schwankender Qualität 24 bis 45 % TS und 7 bis 69 $t \cdot d^{-1}$ (Mittelwert 32,3 $t \cdot d^{-1}$) Schweinegülle mit unterschiedlichen hohen Trockensubstanzgehalten von 1 bis 6 % und eine unregelmäßige Zugabe von Getreide und Wasser aufwies.

Versuchsphasen: Akutapplikation, Teilapplikation und kontinuierliche Applikation

Im Vorfeld der Anwendung zur Akutapplikation von Natriumhydrogencarbonat wurden Gärrestproben der Module 1 und 5 hinsichtlich der benötigten Mengen an Natriumhydrogencarbonat untersucht. Dabei wurde ein TAC-Wert von $> 9.000 \text{ mg CaCO}_3 \cdot l^{-1}$ und eine Säurekapazität (Alkalinität) von $> 200 \text{ mmol} \cdot l^{-1}$ als Zielgröße definiert. In Titrationsversuchen mit Gärresten des Moduls 5 wurden die definierten Zielgrößen mittels Applikation von Natriumhydrogencarbonat eingestellt und die Menge an Puffersubstanz bestimmt. Auf dieser Basis konnte die Gesamtmenge in Teilmengen in Form von Pulver (Bicar® Z 0/50) verabreicht werden.

Akutapplikation: Zur Akutapplikation wurden dem Modul 5 am 15. Versuchstag in einer Stoßgabe 5,00 t Natriumhydrogencarbonat (Bicar® Z 0/50) zugegeben.

Teilapplikation: Die zweite Versuchsphase war gekennzeichnet durch eine Dosierung von Natriumhydrogencarbonat in drei Teilgaben zu je 2,33 t am 38., 40. und 42. Versuchstag. Weiterhin erfolgte im Modul 5 vom 5. bis zum 20. Versuchstag eine konstante Substratzufuhr und vom 20. bis zum 51. Versuchstag eine gesteigerte Substratzufuhr mit Silagewechseln. Im Modul 1 (Kontrolle) wurde über die gesamte Versuchsphase vom 5. bis zum 51. Versuchstag dagegen konstant Inputsubstrat zugeführt mit ebenfalls wechselnden Silagen. Die Silagewechsel waren charakterisiert durch schwankende TS-Gehalte von 33 bis 37 % TS, die eine Veränderung der Fütterung bzw. der Raumbelastung und Verweilzeiten nach sich zogen.

kontinuierliche Applikation: In der dritten Versuchsphase wurde Natriumhydrogencarbonat in kleinen konstanten Gaben zu je 125 $kg \cdot d^{-1}$ vom 77. bis zum 125. Ver-

suchstag in das Modul 5 verabreicht. Das Versuchsdesign wurde mit der Akutapplikation zu Beginn gewählt, um das Modul 5 schnellst möglich auf das prozessbiologische Niveau des Moduls 1 zu bringen, damit der wirtschaftliche Schaden gering gehalten wird.

Die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat erfolgte durch Mischung mit dem Futtersubstrat vor Zugabe in den Fermenter. Die Volldurchmischung im Fermenter wurde durch automatische Rührwerke mit einer Rührdauer von 15 Minuten je Stunde gewährleistet.

Zur Beurteilung der Restgas- und Methanpotentiale wurde am 87. Versuchstag (35 Tage nach der letzten Teilapplikation), Gärrest vom Modul 1 und 5 entnommen und eine Restgaspotentialbestimmung nach den Vorgaben der VDI 4630 (2006) durchgeführt.

Rekonvaleszenzphase

Das Ziel dieser Phase war es, das Modul 5 nach der Verabreichung von Natriumhydrogencarbonat, auf das prozessbiologische Niveau der zu untersuchenden Parameter des Moduls 1 zu bringen. Dies ist erreicht, wenn die Gasmenge und -qualität, die chemischen Prozessparameter und die Raumbelastung dem von Modul 1 entsprechen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Ausgangssituation vor der Applikation mit Natriumhydrogencarbonat

Tabelle 3 zeigt die vom Betreiber gemessenen chemischen Analysegrößen der Module 1 und 5 vor Versuchsbeginn.

Tabelle 3:

Gemessene chemische Analysegrößen des Gärrests der Module 1 und 5 vor dem diskontinuierlichen und kontinuierlichen Einsatz von Natriumhydrogencarbonat

Parameter	Einheit	Modul 1	Modul 5
pH-Wert		7,60	7,00
Säuregehalt (Sr)	g·kg ⁻¹ FM	< 2,00	6,79
Alkalinität	mmol·l ⁻¹	> 200	< 150
FOS/TAC-Wert		0,25	1,49

Alle ausgewählten Prozessparameter von Modul 1 befinden sich im Normalbereich landwirtschaftlicher Biogasanlagen (Gers-Grapperhaus et al., 2009). Modul 5 hingegen hat einen pH-Wert außerhalb des optimalen pH-Wertbereichs von 7,3 bis 7,8 für Aceto- und Methanbakterien (Mähnert, 2007; Spendlin, 1991). Weiterhin sind neben dem niedrigen pH-Wert von 7,0 auch der erhöhte Säure-

gehalt von 6,79 g·kg⁻¹ FM, ausgelöst durch die erhöhte Zufuhr an organischer Substanz, ein sicheres Indiz dafür, dass sich der Biogasprozess aufgrund eines Ungleichgewichts zwischen Säureproduzenten und Säurekonsumenten im Stresszustand befindet (Oechsner und Lemmer, 2007; Lahav und Morgan, 2004; Pullammanappallil et al., 2001; Switzenbaum et al., 1990; Boone et al., 1980; McCarty, 1964). Als Richtwerte für einen stabilen Fermentationsprozess gelten Säuregehalte von $\leq 4,0$ g Sr·kg⁻¹ FM (Effenberger und Lebuhn, 2008) sowie Alkalinitätswerte von 250 bis 500 mmol·l⁻¹ (Kaiser et al., 2007). Anhand des FOS/TAC-Wertes können potentielle Störungen und das Umkippen der Fermenterbiologie frühzeitig erkannt werden. Somit dienen die FOS/TAC-Verhältnisse der Beurteilung des Gärprozesses und sind bei Werten von über 0,8 als deutlich instabil einzuschätzen (Effenberger und Lebuhn, 2008). Sie kennzeichnen damit im Modul 5 mit Werten von 1,5 einen gestörten Vergärungsprozess. Aufgrund dieser prozessbiologischen Probleme, hervorgerufen durch Managementfehler die nachweislich aus einer Überfütterung resultierten, wurde Modul 5 zu Beginn der Untersuchung für den Einsatz von Natriumhydrogencarbonat ausgewählt.

Historische Daten, die rückwirkend vom Betreiber zur Verfügung gestellt wurden, zeigten die auftretenden prozessbiologischen Probleme einer Versäuerung in diesem Modul bereits im Monat vor Versuchsbeginn an (Abbildung 1).

Die FOS-Werte, als Maß für den Anteil der im Biogasprozess enthaltenden flüchtigen organischen Säuren (Essigsäureäquivalente), liegen dabei auf einem sehr hohen Niveau mit Spitzen bei 7.000 mg·l⁻¹ Fermenterinhalt. Empfohlene Richtwerte sollten sich nach Scherer (2008) aus Umweltgründen (Geruchs- und Emissionsproblemen bei einer offenen Lagerung der Gärreste) unter 3.000 mg·l⁻¹ Fermenterinhalt einstellen. Nach Weiland und Rieger (2006) sind auch höhere Werte möglich, dürfen aber FOS-Werte von > 6.000 mg·l⁻¹ Fermenterinhalt nicht überschreiten. Die TAC-Werte, als Maß der alkalischen Pufferkapazität in Form des totalen anorganischen Carbonatanteils, sinken im Verlauf zum Ende des Vormonats bis auf unter 5.000 mg CaCO₃·l⁻¹ ab und sind als sehr kritisch zu werten (Scherer, 2008; Iza, 2007). Diese Daten weisen eindeutig auf eine Versäuerung des Fermenters hin. Eine Spurenelementunter- bzw. überdosierung kann durch die Erfassung der Mikronährstoffe im Vorfeld der Applikation von Natriumhydrogencarbonat ausgeschlossen werden (SOLVAY, Europäisches Patent: 10162425.2 - 1521). In Tabelle 4 sind dazu die erfassten Spurenelemente in Anteil je Trockenmasse bzw. Frischmasse Gärrest dargestellt. Deren Bestimmung erfolgte nach DIN EN ISO 11885-E 22.

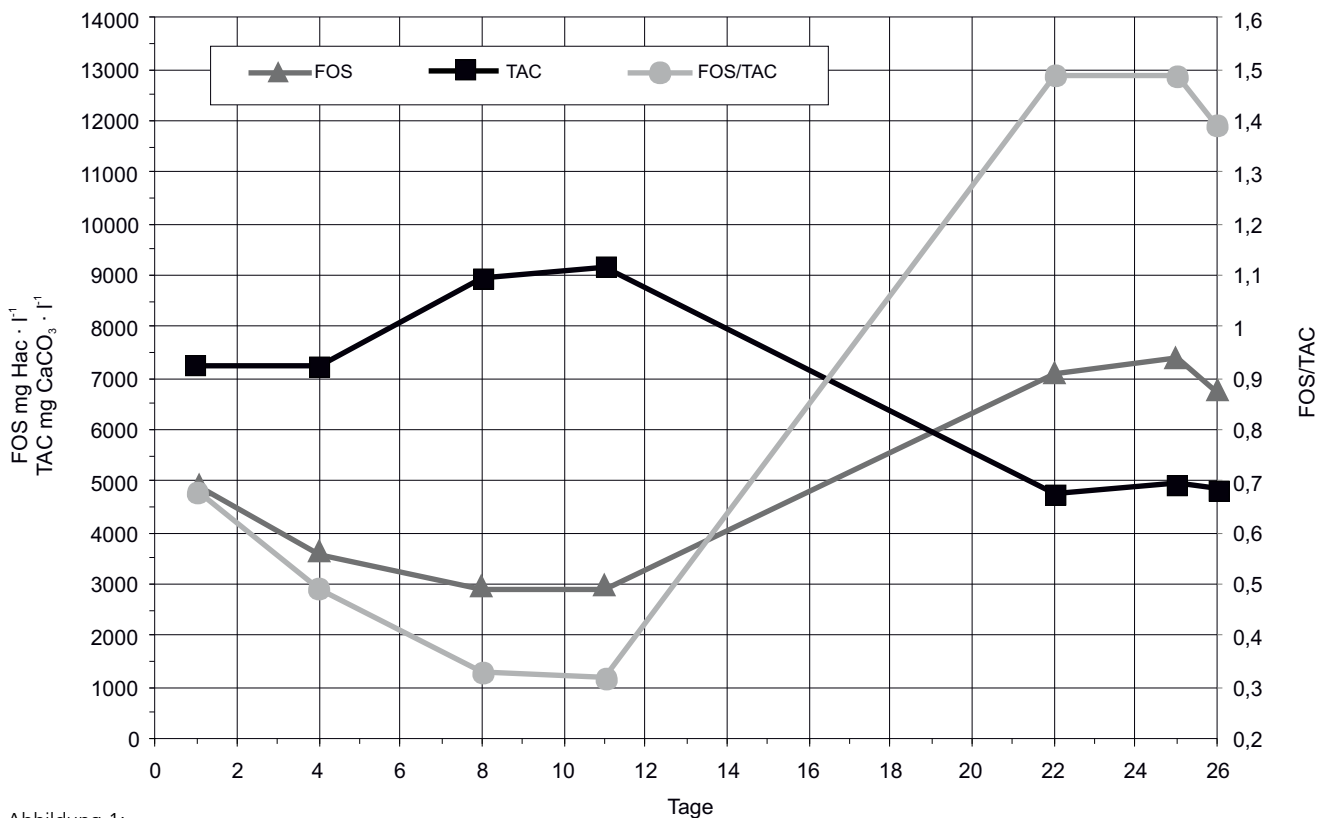


Abbildung 1:

Zeitliche Entwicklung der Prozessparameter FOS, TAC und FOS/TAC im Modul 5 vor Versuchsbeginn (FOS in mg·l⁻¹ Essigsäureäquivalente, TAC in mg CaCO₃·l⁻¹)

Tabelle 4:

Spurenelementgehalte je Trockenmasse bzw. Frischmasse Gärrest

Spurenelemente	mg·kg ⁻¹ TM	mg·kg ⁻¹ FM
Kobalt (Co)	1,67	0,09
Molybdän (Mo)	2,00	0,10
Nickel (Ni)	3,29	0,17
Selen (Se)	1,77	0,09
Chrom (Cr)	4,52	0,23
Mangan (Mn)	322,09	16,43
Eisen (Fe)	2322,00	118,42
Zink (Zn)	198,90	10,14

Versuchsphasen mit Akut-, Teil- und kontinuierlicher Applikation und anschließende Rekonvaleszenzphase

In der Tabelle 5 sind die Analysenergebnisse und Prozessparameter für Modul 1 und 5 vom 15. bis 131. Versuchstag dargestellt. Modul 1 erhielt keine Natriumhydrogencarbonatapplikation, während Modul 5 mit drei Versuchsphasen, Akut-, Teil- und kontinuierlicher Applikation und anschließender Rekonvaleszenzphase, behandelt wurde.

Im Modul 1 liegt der pH-Wert zwischen 7,47 und 7,73, und befindet sich damit durchgängig im optimalen Bereich für Methanbakterien (Mähnert, 2007; Spendlin, 1991). Der niedrige pH-Wert (7,0) von Modul 5 zu Versuchsbeginn konnte durch die Akutapplikation von 5,00 t Natriumhydrogencarbonat auf 7,43 bis 7,48 zum 15. und 36. Versuchstag angehoben werden. In der zweiten Versuchsphase mit drei Teilapplikationen von jeweils 2,33 t Natriumhydrogencarbonat stieg der pH-Wert bis auf 7,62 an. In der Versuchsphase mit kontinuierlicher Applikation von täglich 125 kg Natriumhydrogencarbonat vom 77. bis 125. Versuchstag wurden pH-Werte von 7,50 erfasst. Die Rekonvaleszenzphase mit einem pH-Wert von 7,77 am 131. Versuchstag beendete den Praxisversuch. Der pH-Wertbereich des Moduls 5 lag somit nach den Applikationen von Natriumhydrogencarbonat zwischen 7,43 bis 7,77 und erreicht damit an allen Versuchstagen das Niveau des Moduls 1 (siehe Tabelle 5) was als optimal einzustufen ist (Mähnert, 2007; Böhnke et al., 1993; Spendlin, 1991).

Die Trockensubstanzgehalte mit 5,90 bis 7,86 % TS des Moduls 1 befinden sich in einem typischen Bereich einer Nassvergärung mit 5 bis 15 % TS (Burgstaler, 2007; Böhnke et al., 1993). Im Modul 5 sind die Trockensubstanzgehalte mit 5,0 bis 5,6 % TS zu Beginn niedriger als im Modul 1. Ursache dafür sind die starke Variabilität der eingesetz-

Tabelle 5:

Analysenergebnisse und Prozessparameter für Modul 1 ohne Applikation und Modul 5 mit Akut-, Teil- und kontinuierlicher Applikation von Natriumhydrogencarbonat und anschließender Rekonvaleszenzphase (15. bis 131. Versuchstag)

Parameter	Einheit	Modul 1 - Kontrollfermenter						Modul 5 - Versuchsfermenter					
		15	36	49	70	105	131	15	36	49	70	105	131
Versuchszeit	d	15	36	49	70	105	131	15	36	49	70	105	131
pH-Wert		7,47	7,66	7,60	7,61	7,55	7,73	7,43	7,48	7,48	7,62	7,50	7,77
TS-Gehalt	% TS ₁₀₅	5,90	6,90	6,06	6,80	6,30	7,86	5,00	5,60	5,51	6,52	6,54	7,71
oS	g·kg ⁻¹ FM	52,14	61,36	51,93	58,61	52,97	67,56	44,79	50,29	47,64	57,34	55,77	68,68
Sr	g·kg ⁻¹ FM	2,78	1,83	1,82	1,68	2,05	1,96	2,66	3,03	3,47	2,59	2,58	3,10
FOS/TAC-Wert		0,33	0,23	0,24	0,23	0,26	0,23	0,36	0,40	0,42	0,33	0,28	0,37
TAC-Wert	mg CaCO ₃ ·l ⁻¹	9236	9854	9809	9890	9868	10118	7145	7933	9131	9305	10079	10307
Alkalinität	mmol·l ⁻¹	225	230	235	230	239	229	177	198	227	228	244	229
Biogasausbeute	Nm ³ ·kg ⁻¹ oS	0,454	0,449	0,479	0,482	0,472	0,507	0,464	0,355	0,427	0,502	0,473	0,556
Raumbelastung*	g oS·l ⁻¹ ·d ⁻¹	5,31			5,26			4,82			5,26		

TS-Gehalt = Trockensubstanzgehalt, oS = organische Substanz, Sr = organische Säuren, FOS/TAC = flüchtige organische Säuren/ totalen anorganischen Carbonat
Raumbelastung* im Mittel vom 15. bis zum 36. Versuchstag und im Mittel vom 36. bis zum 131. Versuchstag

ten Substrate im Vormonat des eigentlichen Versuches. Durch den erhöhten Eintrag der Schweinegülle kam es zu einer Verdünnung des Fermenterinhalt und damit zu geringeren Trockensubstanzgehalten gegenüber dem Modul 1. Daneben wird deutlich, dass zum 131. Versuchstag in der Rekonvaleszenzphase der Trockensubstanzgehalt, gegenüber den anderen Versuchstagen, angestiegen ist. Grund dafür war der hohe Trockensubstanzgehalt der verfütterten Maissilage zum Versuchsende. Beide Module erreichen dennoch über die gesamte Versuchsdauer normale Bereiche einer Nassfermentation (Burgstaler, 2007; Böhnke et al., 1993).

Die Gehalte an organischer Substanz im Modul 1 schwanken zwischen 52,14 und 67,56 g oS·kg⁻¹ FM mit dem höchsten Wert zum Ende des Versuchs. Ab dem 36. Versuchstag liegen die Werte im empfohlenen Bereich von > 54 g oS·kg⁻¹ FM (Hölker, 2008). Die organischen Substanzgehalte des Moduls 5 befinden sich vom 15. bis zum 49. Versuchstag mit Werten von 45 bis 50 g oS·kg⁻¹ FM auf einem niedrigeren Niveau als Modul 1 und unterhalb eines typischen Bereichs (Hölker, 2008). Erwartungsgemäß wirkte sich die stark angepasste Fütterung zum „Hochfahren“ des Moduls 5 auch auf die Höhe der organischen Substanzgehalte aus. Vom 70. bis zum 131. Versuchstag befinden sich beide Module auf einem einheitlichem Niveau.

Die Säuregehalte vom Modul 1 erreichen ihren Höchstwert zu Beginn der Untersuchung am 15. Versuchstag mit 2,78 g Sr·kg⁻¹ FM und pendeln sich danach zwischen 1,68 bis 2,05 g Sr·kg⁻¹ FM ein. Nach Hölker (2008) sollte der Gehalt 3,5 g Sr·kg⁻¹ FM und nach Iza (2007) und Scherer

(2007) sogar 3,0 g Sr·kg⁻¹ FM nicht übersteigen. Die sehr hohen Säuregehalte des Moduls 5 vor dem Einsatz von Natriumhydrogencarbonat erreichte Spitzen bis zu 7 g Sr·kg⁻¹ FM. Nach der Akutapplikation und stark reduzierten Fütterung am 15. Versuchstag liegen die Säuregehalte bei 2,66 g Sr·kg⁻¹ FM und bestätigen damit die Wirksamkeit von Natriumhydrogencarbonat für eine Akutapplikation. Sie steigen durch die beginnende Wiederbefütterung des Moduls 5 am 36. bis zum 49. Versuchstag von 3,03 bis 3,47 g Sr·kg⁻¹ FM wieder geringfügig an und erreichten damit einen Höchstwert. Die positiven Auswirkungen der Teilapplikationen und der sich anschließenden kontinuierlichen Applikation zeigt sich in Messwerten um 2,6 g Sr·kg⁻¹ FM. Am Ende des Versuches (131. VT) liegen leicht höhere Säuregehalte von 3,10 g Sr·kg⁻¹ FM vor. Dennoch wird mit der Applikation von Natriumhydrogencarbonat an fast allen Versuchstagen ein zulässiger Bereich für einen stabilen Gärprozess und eine effektive Biogasproduktion erreicht (Effenberger und Lebuhn, 2008). Kritisch für den Fermentationsprozess sind hingegen schlagartige und abrupte Säureanreicherungen innerhalb kurzer Zeitabstände (Hoffmann, 2008). Aufgrund des langen Versuchszeitraumes und der geringen Schwankungsbreite der organischen Säuregehalte innerhalb der 116 Versuchstage kann dies jedoch ausgeschlossen werden. Die Anreicherungen vom 36. bis zum 49. Versuchstag resultieren aus der starken Wiederbefütterung mittels Maissilage gegenüber den geringer werdenden Gülle- und Rezirkulatmengen.

FOS/TAC-Werte, als Verhältnis der flüchtigen organischen Fettsäuren zum totalen anorganischen Carbonat-

gehalt, dienen hauptsächlich der Beurteilung der Langzeitentwicklung in Fermentern. Im Modul 1 deuten die FOS/TAC-Werte mit 0,33 bis 0,23 auf ein intaktes Verhältnis, wie von Voß et al. (2009), Kaiser et al. (2007), Weiland und Rieger (2006) und Wiese und König (2006) beschrieben mit 0,15 bis 0,45, hin. Im Modul 5 sank durch die Applikation von Natriumhydrogencarbonat mit angepasster Fütterung der FOS/TAC-Wert von 1,00 auf 0,36 ab. Der leichte Anstieg der FOS/TAC-Werte vom 36. bis zum 49. Versuchstag auf 0,40 resultiert aus der schon beschriebenen Wiederbefütterung mit steigenden Maismengen im Modul 5. Danach wurden durchgängig FOS/TAC-Werte von 0,28 und 0,37 im optimalen Bereich erfasst (Voß et al., 2009).

Die definierte Zielgröße, innerhalb der Versuchsphase mit einem angestrebten TAC-Wert von $> 9.000 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$, wurde am 131. Versuchstag mit $10.307 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$ erreicht und ist als günstig für die Milieubedingungen einzustufen (Hölker, 2008).

Die Alkalinitätswerte des Moduls 1 schwanken während der 116-tägigen Versuchsdauer zwischen 225 bis 239 $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Im Modul 5 hingegen konnten die wesentlich niedrigeren Alkalinitätswerte von 177 bis 198 $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ zu Beginn durch die Applikation von Natriumhydrogencarbonat auf die Zielgröße von $> 200 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ mit 227 bis 244 $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ angehoben werden. Damit befinden sich beide Fermenter nach Meinung von Kaiser et al. (2007) auf einem etwas zu niedrigen Niveau, während Kottmair (2010) diesen Bereich als unproblematisch und stabil für den Biogasprozess einstuft.

Die mittlere Raumbelastung des Moduls 1 betrug für den 15. bis 36. Versuchstag $5,31 \text{ g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, danach wurde eine mittlere Raumbelastung von $5,26 \text{ g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ bis zum Versuchsende im Fermenter eingestellt. Modul 5 zeigte ein ähnliches Verhalten, geringere Werte mit $4,82 \text{ g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ zu Beginn aufgrund der Anfahrphase mit ansteigender Befütterung und anschließend eine mittlere Raumbelastung von $5,26 \text{ g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

Aufgrund der hohen Raumbelastung zu Beginn und der damit stärkeren Belastung des biologischen Milieus, fallen zunächst auch die Biogasausbeuten des Moduls 1 vom 15. bis zum 36. Versuchstag mit $0,454$ bis $0,449 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oS}$ niedriger aus. Einen ähnlichen Abfall zeigt auch Modul 5, der jedoch bedingt ist durch die schnelle Verstoffwechslung der vorliegenden angereicherten Säuren, ausgelöst durch die Überfütterung vor dem 15. Versuchstag. Ab dem 49. Versuchstag nehmen die Biogasausbeuten jedoch in beiden Modulen wieder zu und erreichen Endwerte von $0,507$ bzw. $0,556 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oS}$ der Module 1 bzw. 5. Ähnliche Werte werden auch von vergleichbaren Anlagen des Biogas Messprogramms (Gemmeke et al., 2009) erreicht. Die Biogasausbeuten des Moduls 5 liegen ab dem 70. Versuchstag über denen des Moduls 1 und beweisen

nochmals die schon in den vorangegangenen kontinuierlichen Laborversuchen (Burgstaler et al., 2010, 2011) nachgewiesenen positiven Effekte bei optimal angepasster Dosierung von Natriumhydrogencarbonat (Scherer, 2008; Raposo et al., 2006; Kasali et al., 1989; Brovko und Chen, 1977; Barber, 1978).

Die durchschnittliche Verweilzeit im Versuchszeitraum des Moduls 1 liegt bei 58 Tagen ohne Rezirkulat, während sie rund 55 Tage ohne Rezirkulat für Modul 5 beträgt. Die niedrigere gemittelte Verweilzeit des Moduls 5 gegenüber dem Modul 1 resultiert aus dem vermehrten Einsatz von Schweinegülle im Anfahrprozess.

In dem Modul 5 wurden insgesamt 18 t Natriumhydrogencarbonat während der Versuchsphasen mit Akut-, Teil- und kontinuierlicher Applikation verabreicht. Dabei wurden die in den kontinuierlichen Laborversuchen von Burgstaler et al., (2010, 2011) gewonnenen Erkenntnisse zur Akutwirksamkeit von Natriumhydrogencarbonat (Akutapplikation) bei einer bestehenden Versäuerung sowie zur Leistungsförderung und Effizienzverbesserung des Biogasprozesses bei einer Teil- und kontinuierlichen Applikation auf einer Praxisanlage nachgewiesen. Erkenntnisse aus anderen Arbeiten wie z. B. von Scherer (2008), Raposo et al. (2006) und Kasali et al. (1989) konnten nicht herangezogen werden, da sich diese nur auf diskontinuierliche Versuche bezogen und keine Rückschlüsse auf die zu verwendenden Mengen von Natriumhydrogencarbonat abgeleitet werden konnten.

Die Biogasmengen und -qualitäten des Moduls 1 während der Versuchsphasen vom 15. bis 139. Versuchstag sind in Abbildung 2 dargestellt. Der Verlauf der normierten Biogasausbeute schwankt innerhalb dieses Zeitraumes zwischen 5.500 bis 6.500 Nm^3 je Tag. Die Methangehalte bewegen sich von 45 bis 53 Vol.% und die Kohlendioxidgehalte liegen in einem Bereich von 47 bis 54 Vol.%.

Abbildung 3 zeigt ebenfalls die erfassten Biogasmengen und -qualitäten des Moduls 5 während der Versuchsphasen vom 15. bis 139. Versuchstag. In beiden Modulen sind die Methan- und Kohlendioxidgehalte relativ einheitlich. Der mittlere Methangehalt während der Versuchsphasen lag bei 49,8 Vol.% für Modul 1 und bei 49,2 Vol.% für Modul 5, mit einem Schwankungsbereich von 45 bis 53 Vol.% bei beiden Modulen. Die mittleren Kohlendioxidgehalte befanden sich zwischen 49,9 bzw. 50,3 Vol.% für Modul 1 bzw. 5, auch hier mit nur geringen Schwankungen von 47 bis 54 Vol.%. Im Gegensatz zu bisherigen Laboruntersuchungen (Burgstaler et al., 2010; Kasali et al., 1989; Brovko und Chen, 1977) konnten keine durchschnittlich höheren Methanqualitäten im Modul 5 erfasst werden.

Die normierten Biogasausbeuten der beiden Module zu Beginn der Versuchsphasen weisen Unterschiede auf. Der Verlauf der normierten Biogasausbeute von Modul 1

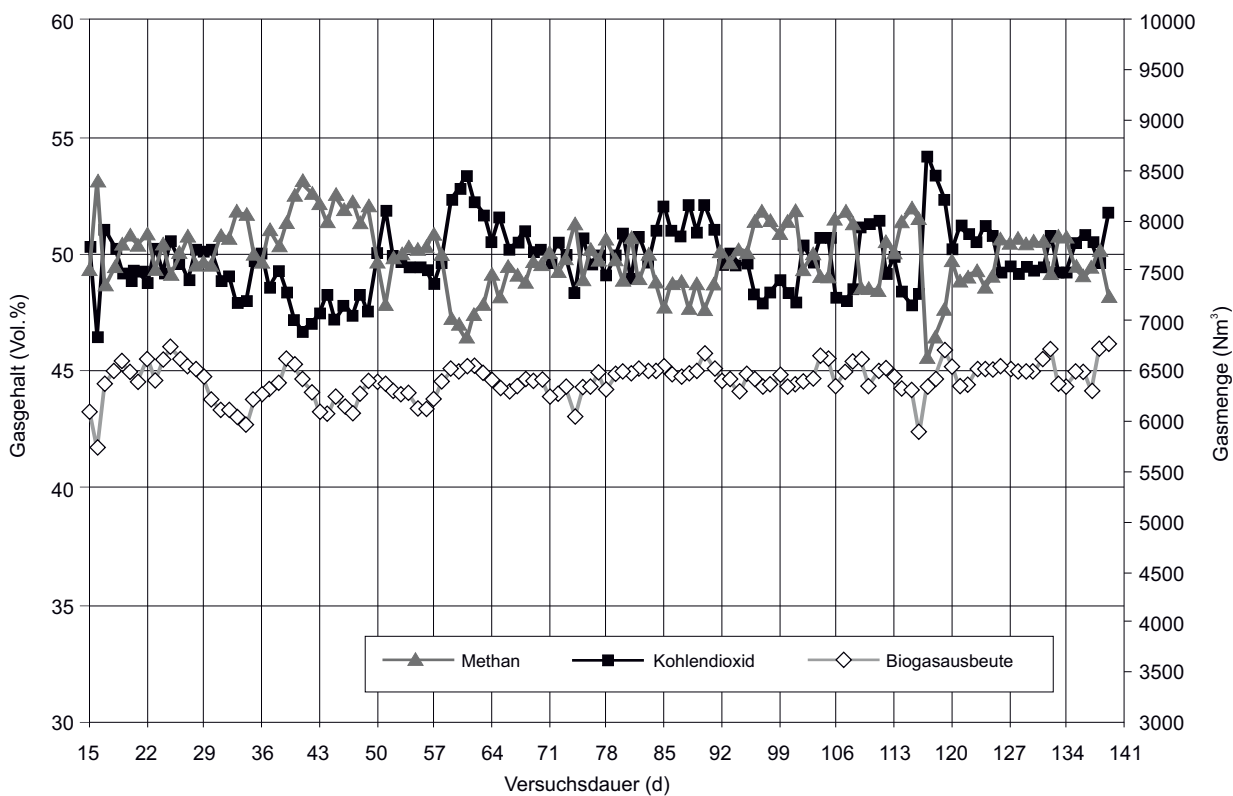


Abbildung 2:
Biogasmengen und -qualitäten des Moduls 1 während der Versuchsphasen (15. bis 139. Versuchstag)

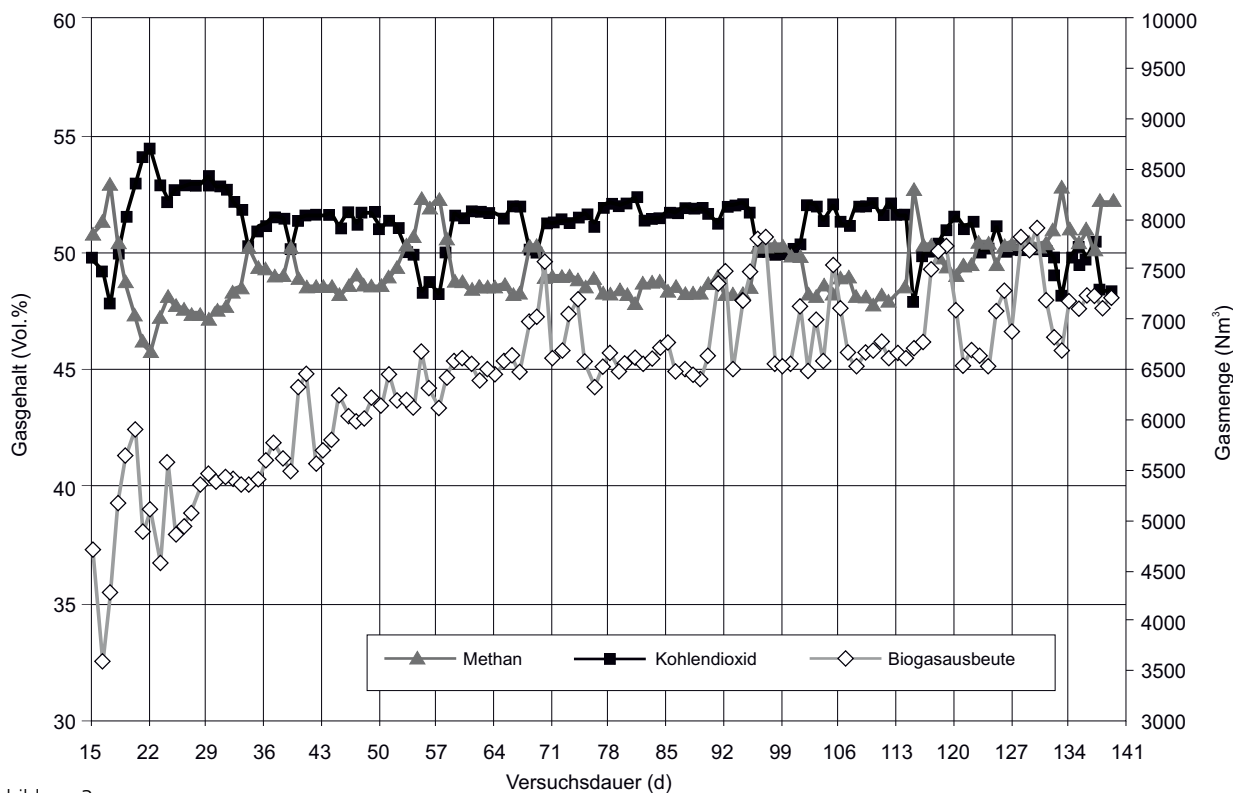


Abbildung 3:
Biogasmengen und -qualitäten des Moduls 5 während der Versuchsphasen (15. bis 139. Versuchstag)

variierte innerhalb des gesamten Versuchszeitraums zwischen 5.500 bis 6.500 Nm³·d⁻¹ mit einem Mittel von 6.404 Nm³·d⁻¹. Hingegen befindet sich die normierte Biogasausbeute von Modul 5 vom 15. bis zum 50. Versuchstag auf einem niedrigeren Niveau, erreicht aber ausgehend vom 51. Versuchstag höhere Biogasausbeuten als das Modul 1 mit einem durchschnittlichen Mehrertrag von 115 m³·d⁻¹. Die geringeren normierten Gasausbeuten bis zum 50. Versuchstag lassen sich durch die geringere Raumbelastung in der Anfahrphase des Moduls 5 gegenüber dem Modul 1 erklären. Im Mittel erreicht Modul 5 sogar eine höhere Biogasausbeute mit 6.519 Nm³·d⁻¹. Die erzielten Biogasausbeuten des Moduls 5 befinden sich auf einem hohen Niveau und im Bereich vergleichbarer Anlagen (Gemmeke et al., 2009). Sie erlauben damit eine positive Kosten- und Nutzenbilanz für den landwirtschaftlichen Betreiber der Biogasanlage.

In der Tabelle 6 sind die gebildeten Restgas- und die Methanpotentiale der Fermenter vom 87. Versuchstag dargestellt.

Tabelle 6:

Restgas- und Methanpotentiale vom Modul 1 und 5 am 87. Versuchstag

Proben	Restgas-potential (l _N ·kg ⁻¹ ·FM)	Methan-potential (l _N ·kg ⁻¹ ·FM)	Methan-potential (l _N ·kg ⁻¹ ·oS)	Methan-anteil (Vol. %)
Modul 1	10,24	5,87	104,65	57,4
Modul 5	5,90	3,49	80,76	59,1

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Restgaspotentiale (l_N·kg⁻¹ FM bzw. l_N·kg⁻¹ oS) bezogen auf die Frischmasse bzw. organische Substanz der einzelnen Fermenter-inhalte voneinander. Das höchste Restgaspotential besitzt das Modul 1 und das geringste Modul 5. Entsprechend dem Restgaspotential wurde das höchste Methanpotential (5,9 l_N·kg⁻¹ FM) bei dem Modul 1 und das niedrigste beim Modul 5 (3,5 l_N·kg⁻¹ FM) ermittelt. Alle Werte befinden sich weit unter denen des Biogas Messprogramms (Gemmeke et al., 2009), die ein durchschnittliches Methanpotential von 9,5 l_N·kg⁻¹ FM ausweisen. Die Methanpotentiale des Moduls 1 mit 105 l_N·kg⁻¹ oS und des Moduls 5 mit 81 l_N·kg⁻¹ oS, sind damit deutlich niedriger als die Angaben des Biogas Messprogramms (Gemmeke et al., 2009) mit im Mittel 130 l_N·kg⁻¹ oTS. Das geringere Restgas- und Methanpotential des Moduls 5 gegenüber dem Modul 1 ist ein weiteres Indiz für einen bedarfsgerechten Einsatz von Natriumhydrogencarbonat und spricht für einen effizienteren Biogasprozess. Dennoch kann von den beschriebenen praktischen Bedingungen eine Beeinflussung der chemischen Analyse- und Prozessparameter durch den

erhöhten Einsatz von Schweinegülle im Modul 5 nicht ausgeschlossen werden. Trotzdem lassen die Ergebnisse eindeutig die positiven Wirkungen von Natriumhydrogencarbonat erkennen.

Der Methananteil in Volumenprozent ergibt sich aus dem Quotienten der Biogas- und Methanmenge. Der Vergleich der beiden Fermenter zeigt, dass das Modul 1 mit 57,4 Vol. % die geringere und das Modul 5 mit 59,1 Vol. % die höhere Methanqualität besitzt. Beide Methangehalte liegen eng beieinander und sind in Bezug auf typische Bereiche für Biogasanlagen als normal einzustufen (Leschber und Loll, 1996; Eder et al., 2007; Weiland, 2003).

In der abschließenden Rekonvaleszenzphase vom 125. bis zum 139. Versuchstag wurde im Modul 5 ein annähernd gleiches prozessbiologisches Niveau eingestellt wie im Modul 1. Die gebildeten Gasqualitäten, chemischen Prozessparameter und Raumbelastungen des Moduls 5 entsprachen dem Modul 1, übertrafen aber die Erwartungen des Moduls 5 im Bezug auf die generierten Biogasmengen um 1,8 % pro Tag gegenüber dem Modul 1.

Damit konnten in dem mit Natriumhydrogencarbonat versetzten Fermenter höhere Biogasausbeuten nachgewiesen werden. Innerhalb von knapp einem Monat wurde der Biogasprozess des versäuerten Fermenters auf das Niveau der Kontrolle angehoben. Jedoch konnten dabei keine durchschnittlich höheren Methanqualitäten erfasst werden.

4 Schlussfolgerung

Eine Versäuerung von Biogasfermentern ausgelöst durch eine Überfütterung führt zur erheblichen wirtschaftlichen Schäden. Natriumhydrogencarbonat kann nachweislich den pH-Wert anheben und damit einen versäuerten Fermenterinhalt effizient abpuffern und führt zu einer Stabilisierung der Prozessbiologie. Aufgrund der basischen Wirkung von Natriumhydrogencarbonat erfolgt eine Milieuverbesserung für die methanogenen Bakterien.

Die Untersuchungen bei der Anwendung an einer Praxisanlage haben gezeigt, dass Natriumhydrogencarbonat als Prozesshilfsstoff bei einer starken Versäuerung in Form einer bedarfsgerechten einmaligen Gabe (Akutapplikation) eingesetzt werden kann. Daneben konnte bei schwankenden Substratqualitäten des eingesetzten Inputsubstrates sowie bei zeitweisen hohen Raumbelastungen (Stoßbelastungen), bei Substratwechsel, im Anfahr- und Hochfahrmodus die positive Wirkung von Natriumhydrogencarbonat in Form von größeren Teilapplikationen nachgewiesen werden. Weiterhin eignet sich Natriumhydrogencarbonat als Präventionsmittel und Leistungsförderer bei kontinuierlicher Applikation zur Optimierung des Biogasprozesses. Um eine bedarfsgerechte Dosierung von Natriumhydrogencarbonat zu ermöglichen, muss eine sorgfältige Analyse des Prozesses im Hinblick auf die varia-

blen Prozessparameter und Analysedaten (Substratart und -menge, Verweilzeiten, Raumbelastungen, Gasmenge und Gasqualität) durchgeführt werden. Parallel dazu müssen im Labor bestimmte mikrobiologisch, chemisch relevante Prozesswerte erfasst und abgeglichen werden. Auf Grundlage dieser Analysedaten kann eine exakte Applikation von Natriumhydrogencarbonat erfolgen.

Generell ist damit der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat eine praktikable Variante um Prozessstörung durch Versäuerungen zu vermeiden. Da Natriumhydrogencarbonat relativ günstig verfügbar ist, stellt es eine preiswerte Alternative zum kompletten Herunterfahren von versäuerten Biogasanlagen dar.

Zu berücksichtigen ist zudem, dass der Praxisversuch beim Einsatz von Natriumhydrogencarbonat im Gärrest zu einem verringerten Restgaspotential und somit zur einer Reduzierung von klimarelevanten Treibhausgasen führt. Dies ist besonders für die weitere Verwendung in der Landwirtschaft von Vorteil, aufgrund von reduzierten Emissionen und einer Erhöhung des pH-Wertes im Boden.

Literatur

- Barber NR (1978) Lime and soda bicarbonate treatment increases sludge digester efficiency. *J Environ Sci* 21:28-30
- Boone DR, Chynoweth DP, Mah RA, Smith PH, Wilkie AC (1980) Terminal reactions in the anaerobic digestion of animal waste. *Appl Environ Microbiol* 43:57-64
- Böhnke B, Bischofsberger W, Seyfried C-F (eds) (1993) *Anaerobtechnik : Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm*. Berlin : Springer, 837 p
- Brovko N, Chen KY (1977) Optimizing gas production, methane content, and buffer capacity in digester operation. *Water Sewage Works* 124(7):54-57
- Burgstaler J (2007) Beschreibung der Versuchsbiogasanlage und wichtiger Prozessparameter : Bericht zum agrarökologischen Komplexseminar an der Universität Rostock 2007, 25 p (unpubl)
- Burgstaler J, Blumenthal J, Wiedow D, Godlinski F, Kanswohl N (2010) Möglichkeit zur pH-Wertregulation versäuerter Biogasfermenter und die Auswirkungen auf die Biogasausbeute. *Landbauforsch* 60(4):213-220
- Burgstaler J, Wiedow D, Godlinski F, Kanswohl N (2011) Verminderung des Restgaspotentials und gasförmiger Emissionen aus Gärresten der Biogasproduktion. *Landbauforsch* 61(2):127-140
- Eder B, Schulz H, Krieg A (2007) *Biogas-Praxis: Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit, Staufen/Freiburg* : Ökobuch Verl, 236 p
- Effenberger M, Lebhun M (2008) *Biologie der Methangärung : die Belastungsgrenzen erkennen*. Mais special (2):2-7
- Gemmeke B, Rieger C, Weiland P, Schröder J (2009) *Biogas-Messprogramm II : 61 Biogasanlagen im Vergleich*. Gülzow : FNR, 168 p
- Gers-Grappnerhaus C, Hoffstede U, Maciejczyk M, Mitterleitner H, Oechsner H, Reinhold G, Schüsseler P, Weiland P, Welsch W (2009) *Schwachstellen an Biogasanlagen verstehen und vermeiden*. Darmstadt : KTBL, 56 p, KTBL-Heft 84
- Hoffmann J (2008) *Stabilisierung der Pufferkapazität von landwirtschaftlichen Biogasanlagen durch Kalkzugabe*. Bonn : Univ, 81 p, Diplomarbeit
- Hölker U (2008) *Gerüchteküche schließen : Datenauswertung von über 1000 Biogasanlagen durch die Bioreact GmbH*. *Biogas Journal* (4):22-29
- Iza J (2007) Simple low cost control technique for anaerobic reactors. In: Moletta H (ed) *Workshop "Anaerobic digestion in mountain area (and in isolated rural zones)"* : June 5-7 2007, Chambery (France)
- Kaiser F, Metzner T, Effenberger M, Gronauer A (2007) *Sicherung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Freising-Weihenstephan : LfL, 14 p, LfL-Information
- Kasali GB, Senior E, Watson-Craik IA (1989) Sodium bicarbonate effects on the anaerobic digestion of refuse. *J Chem Technol Biotechnol* 45(4):279-289
- Kottmair A (2010) *Inline-Analyse der Bicarbonatkonzentration in Faulschlamm : eine innovative Methode zur Überwachung der Prozessbiologie in Biogasanlagen*. In: *Biogas 3. Innovationskongress* : 17. und 18. Juni 2010, Zentrum für Umweltkommunikation der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) Osnabrück ; Tagungsband. Hildesheim : Profair Consult, pp 67-72
- KTBL (2009) *Faustzahlen Biogas*. Darmstadt : KTBL, 240 p
- Lahav O, Morgan BE (2004) *Titration methodologies for monitoring of anaerobic digestion in developing countries : a review*. *J Chem Technol Biotechnol* 79(12):1331-1341
- Leschber R, Loll U (1996) *Klärschlamm*. Berlin : Ernst, 729 p
- Mähnert P (2007) *Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle*. Berlin : Humboldt-Univ, 168 p
- McCarty PL (1964) *Anaerobic waste treatment fundamentals : part 1-4, chemistry and microbiology, environmental requirements, toxic materials and their control, process design*. *Public works* 95(9-12):91-126
- Oechsner H, Lemmer A (2007) *Biogas : Vorlesungsunterlagen M 41 252, SS 2007, Agrartechnik / Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen, Universität Hohenheim*
- Pesta G, Meyer-Pittroff R (2002) *Kofermentate : so vermeiden Sie Fütterungsfehler*. In: Amon T (ed) *Biogas : Strom aus Gülle und Biomasse*. Münster : Landwirtschaftsverl, pp 78-80
- Pesta G, Grepmeier M, Meyer-Pittroff R (2004) *Die Inline/Online Gasanalyse : ein zuverlässiges Instrument zur Optimierung der mikrobiologischen Entschwefelung und der Prozessführung bei Biogasanlagen*. In: Rutschmann C (ed) *13. Symposium „Energie aus Biomasse : Biogas, Flüssigkraftstoffe, Festbrennstoffe“*, 25. und 26. November 2004, Kloster Banz. Regensburg : OTTI, pp 183-188
- Pullammanappallil PC, Chynoweth DP, Lyberatos G, Svoronos S (2001) *Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid*. *Biores Technol* 78:165-169
- Raposo F, Banks CJ, Siegert I, Heaven S, Borja R (2006) *Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests*. *Process Biochem* 41(6):1444-1450
- Sander HH (2009) *Die Bedeutung der „Erneuerbare Energien in Norddeutschland“* [online]. Zu finden in <http://www.umwelt.niedersachsen.de/live/live.php?navigation_id=2180&article_id=9051&psmand=10> [zitiert am 09.11.2011]
- Scherer P (2007) *Operating analytics of biogas plants to improve efficiency and to ensure process stability*. In: FNBB (ed) *Progress in biogas : biogas production from agricultural biomass and organic residues*. Kirchberg/Jagst : FNBB, pp 77-84
- Scherer P (2008) *Bestimmung der Abbauraten von Biogasanlagen* [online]. Zu finden in <http://eti-brandenburg.de/fileadmin/eti_upload/downloads2008/06_Scherer.pdf> [zitiert am 21.10.2010]
- Schüsseler P (2011) *Stand der Förderarbeit der FNR zum Thema Hilfsmittel : offene Fragen*. *Gülzower Fachgespr* 35:7-15
- Spendlin HH (1991) *Untersuchung zur frühzeitigen Initiierung der Methanbildung bei festen Abfallstoffen*. Bonn : *Economica*, 192 p, *Hamburger Ber : Abfallwirtschaft* 4
- SOLVAY SA, Univ Rostock (2010) *Use of sodium bicarbonate in biogas : process for producing biogas ; EP 10162425.2-1521*. München : *Europ Patentorganisation*
- Switzenbaum MS, Gomez EG, Hickey RF (1990) *Monitoring of the anaerobic methane fermentation process*. *Enzyme Microb Technol* 12(10):722-730
- Voß E, Weichgrebe D, Rosenwinkel HH (2009) *FOS/TAC Herleitung, Methodik, Anwendung und Aussagekraft*. In: *Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009, 02.-04.2009 in Erding*. Freising, pp 675-682
- Weiland P (2003) *Notwendigkeit der Biogasaufbereitung, Ansprüche einzelner Nutzungsrouten und Stand der Technik*. *Gülzower Fachgespr* 21:7-23
- Weiland P, Rieger C (2006) *Prozessstörungen frühzeitig erkennen*. *Biogas-Journal* (4):18-20
- Wiese J, König R (2006) *Prozessbegleitende Fermenterüberwachung auf Biogasanlagen* [online]. Zu finden in <http://www.hach-lange.de/shop/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/14782554/type/pdf/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/NmRAQU5PagkuR3DXpN5YJs9WJ0/M/on4QQtQ> [zitiert am 09.11.2011]