

# Gärsubstrat-Untersuchung: Bestimmung von Pufferkapazität und FOS/TAC

Institut für Umweltanalytik und  
Wasserwirtschaft

Hopfenwiese 2, 24837 Schleswig

Tel.: 04621 / 22400

<http://www.iul-schleswig.de>

Dipl.-Ing. E.H. Daniel

Dipl.-Chem. J. Baumgartner

**Arbeitsfelder:**

Umweltanalytik

Abwassertechnik

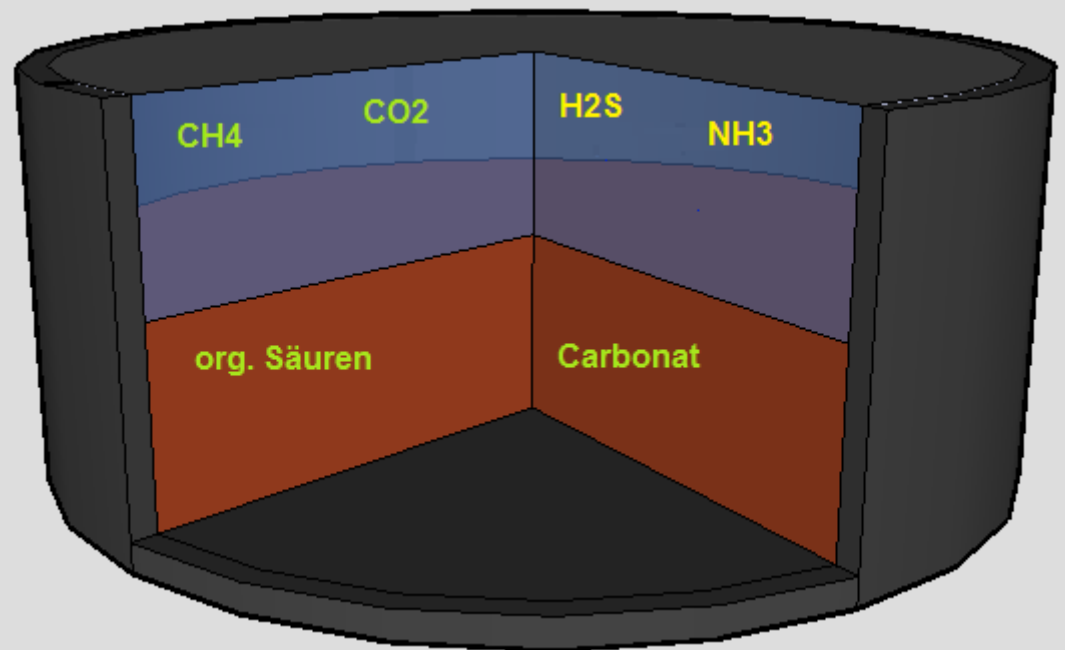
Gewässerschutz

[Nachhaltige Energietechnik](#)

# Gärsubstrat

Das Gärsubstrat in einer Biogasanlage ist ein nährstoffreicher Schlamm, den Mikroorganismen unter Luftabschluss zu Biogas und Kohlendioxid vergären

- Einsatzstoffe in verschiedenen Stufen der Vergärung
- konkurrierende mikrobielle Prozesse
- Prozessketten
- Methanbildung und Nebenprodukte



# Einsendeanalytik

Üblich: Probe des Gärsubstrats nehmen und  
in ein Labor einsenden.

Ausführliche Analytik möglich, aber  
Ergebnisse zeitversetzt

Wieviel Einsendeanalytik ist nötig?

# Was kann ich selbst messen?

Gasstrom: Onlinemessung  
(Methan,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ )

Gärsubstrat: Probenahme  
pH, Temperatur  
Pufferkapazität  
FOS/TAC

# pH-Wert und Puffer

Der pH-Wert ist ein Maß dafür, wie sauer ein Gemisch reagiert. Säure in diesem Sinne ist das vorhandene freie  $H^+$  in der Lösung.

Ein Säure-Base-Puffer ist eine Mischung, die in der Lage ist, freiwerdende Säure ( $H^+$ ) zu binden und damit die Menge an freiem  $H^+$  in etwa konstant zu halten, üblicherweise das Salz einer schwachen Säure.

# Was bedeutet eigentlich Pufferkapazität?

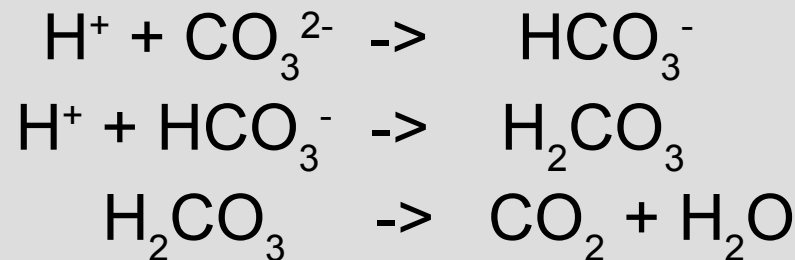
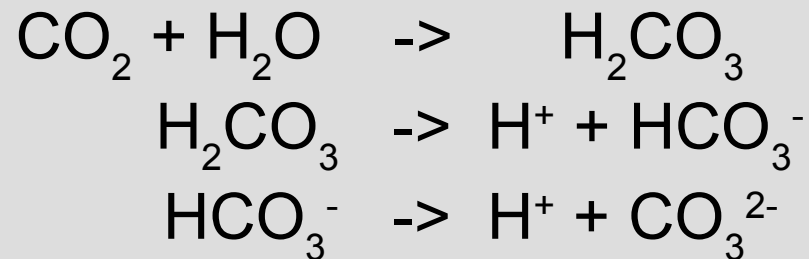
Ein Puffer kann nur eine bestimmte Menge Säure neutralisieren. Die Pufferkapazität beschreibt die maximale Menge an Säure, die gebunden werden kann.

Im Gärsubstrat ist das Bicarbonat (das Salz der Kohlensäure) hauptverantwortlich für die Pufferung der Säure. Es entsteht aus gelöstem  $\text{CO}_2$ , wenn bei der Methanbildung freie Säure verbraucht wird.

(Nicht das  $\text{CO}_2$  im Gasstrom!)

# Der Carbonat-Puffer

Das Salz der Kohlensäure ist für das wichtigste Puffersystem verantwortlich. Je nach Umgebung kann die Kohlensäure Säure abgeben oder aufnehmen:



# Puffer und Säurezunahme

wie reagiert ein  
Puffersystem  
(pH 7,5) mit

**etwas Säure**

-> pH 7,3

(im Rahmen der  
Messgenauigkeit)

**viel Säure**

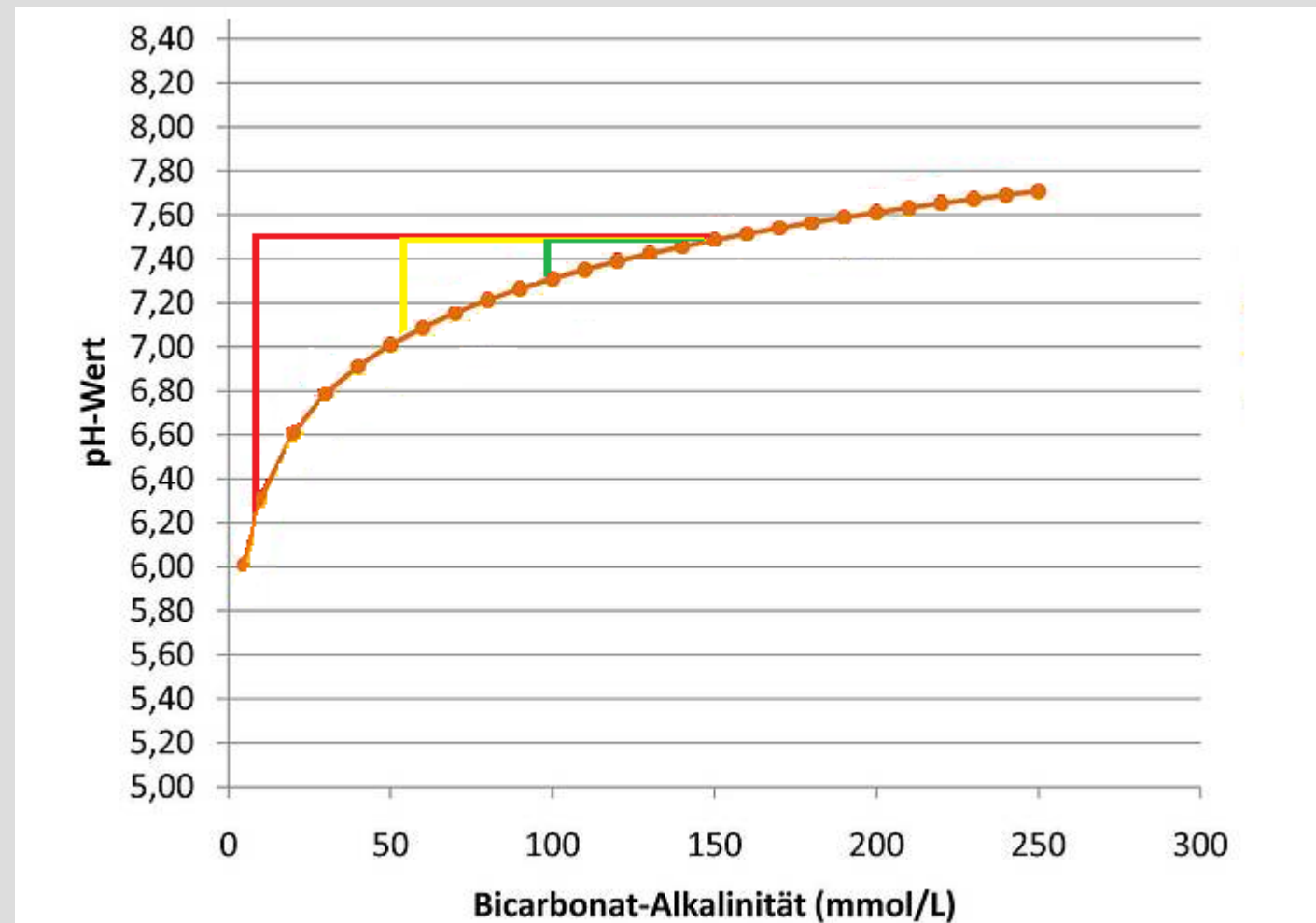
-> pH 7,0

(merkbarer Ausschlag)

**zu viel Säure**

-> pH 6,2

(erheblicher Ausreißer)





# Anorganischer Kohlenstoff?

Auch wenn das  $\text{CO}_2$  im Gärsubstrat aus einem biologischen Prozess kommt, wird es nach der Umsetzung zum Bicarbonat (ein Salz) als anorganisches Carbonat und damit als anorganischer Kohlenstoff bezeichnet.

Daher auch die Bezeichnung  
TAC: Total Anorganisches C (Kohlenstoff)

# praktische Messung

Messung der Pufferkapazität  
mit dem BiogasPro



# Ablauf der Messung

1. Abmessen der Probe im Messbecher (200 ml)
2. Befüllen des Reaktionsgefäß mit Probe und Wasser
3. Abmessen der Säure in der Zugabeflasche
4. Zugabe der Säure ins Reaktionsgefäß
5. gelegentlich schütteln
6. Ergebnis ablesen



# Messergebnis

Die ausgetriebene Menge  $\text{CO}_2$  ist direkt die maximale Menge Säure ( $\text{H}^+$ ), die durch den Carbonatpuffer gebunden werden kann.

# Säurebildung und -abbau

## Säurebildende Prozesse

Hydrolyse

Acidogenese  
(organische Säuren)

Acetogenese  
(Essigsäure-Aufbau)

schnell  
bevorzugen saures  
Milieu

## Säureabbauende Prozesse

Methanbildung

langsam  
neutrales Milieu

Im Gärsubstrat wird das Ausgangsmaterial in mehreren Stufen vergoren. Dabei gibt es schnelle Säure-bildende und langsamere Säure-abbauende (Methan-bildende) Prozesse

# Organische Säuren

FOS:

(mit Wasserdampf) flüchtige organische Säuren  
angegeben als g/l Essigsäureäquivalent

Nahrungsgrundlage für die Methanbildner

ein Maß für die Säurereste (Salze),  
kein direkter Zusammenhang mit pH!

# FOS/TAC

Bei einem im Gleichgewicht arbeitenden Reaktor werden die Umsetzung des gefütterten NaWaRo in FOS und der Abbau der FOS zu Methan etwa gleich schnell erfolgen.

# Ansatz FOS/TAC-Messung

Bei der FOS/TAC-Titration wird sowohl die Karbonat-Pufferkapazität als auch die Menge der flüchtigen organischen Säuren bestimmt.

Durch die automatisierte Titration spart man Zeit und vermeidet Messfehler, die selbst erfahrenen Laboranten bei manueller Titration unterlaufen.





# Vorbereitung der Messung

1. Gerät in Betriebsbereitschaft setzen
2. Entfernung der Grobstoffe durch ein Sieb
3. Einwiegen von genau 5g des gesiebten Gärsubstrats in das Becherglas
4. Zugabe von genau 15g Wasser
5. Autotitrator starten



# Wozu eigentlich messen?

Eine Vielzahl an Biogasanlagen wird ohne regelmäßige Eigenüberwachung des Gärsubstrats betrieben.

Eigene Messungen können helfen, Probleme im Gärsubstrat frühzeitig zu erkennen und durch Anpassung der Fütterung in den Griff zu kriegen.

Solange keine Probleme auftreten, werden sich die Messwerte allerdings nur brav wiederholen.

Das gilt aber auch für die Einsendeanalytik!

Mit der Eigenüberwachung erzeugt man sich Warnwerte.

# Warnstufe Grün

Eine Anlage im normalen Betriebszustand

pH 7,8

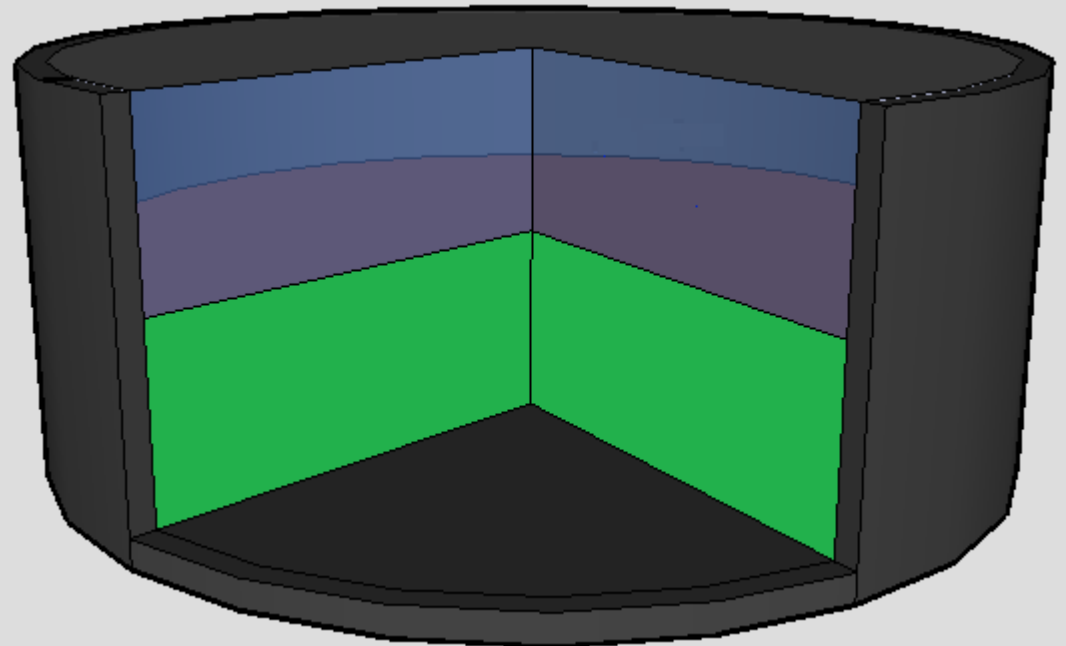
PK (vol) 470 ml CO<sub>2</sub>/ 200ml

TAC 9,08 g/kg

FOS 2,10 g/kg

FOS/TAC 0,23

PK (vol): Pufferkapazität volumetrisch



# Warnstufe Gelb

Erstes Stadium der Übersäuerung:  
FOS steigt an, TAC sinkt leicht, pH kaum  
verändert

pH 7,6

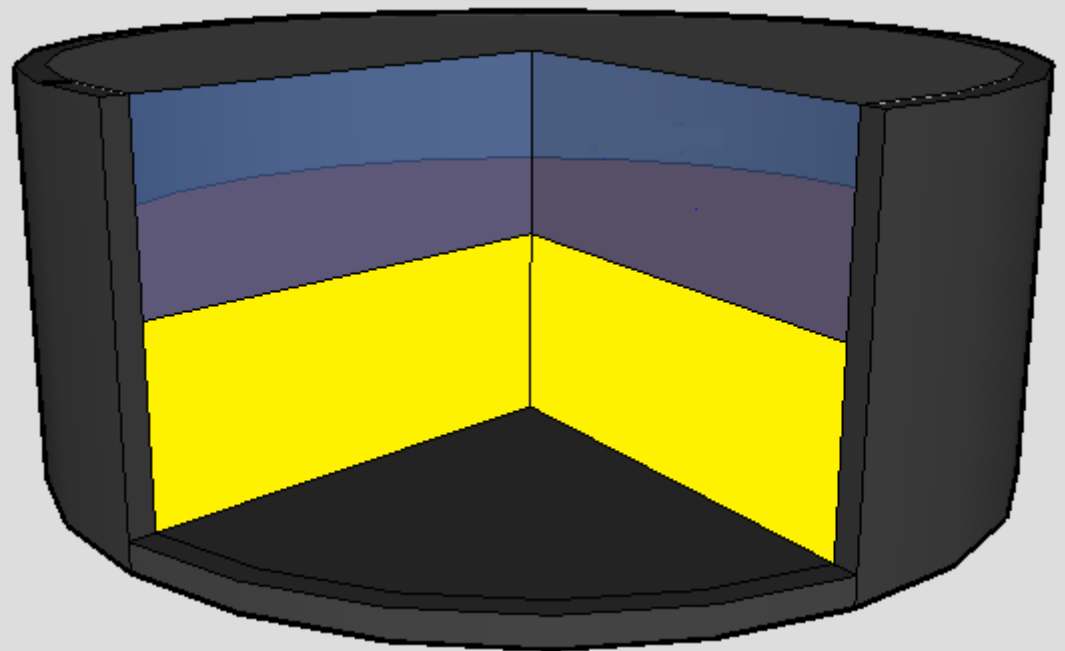
PK (vol) 420 ml CO<sub>2</sub> / 200 ml

TAC 8,37 g/kg

FOS 3,30 g/kg

FOS/TAC 0,39

PK (vol): Pufferkapazität volumetrisch



# Warnstufe Orange

FOS deutlich erhöht, TAC deutlich erniedrigt,  
pH fällt etwas ab

pH 7,0

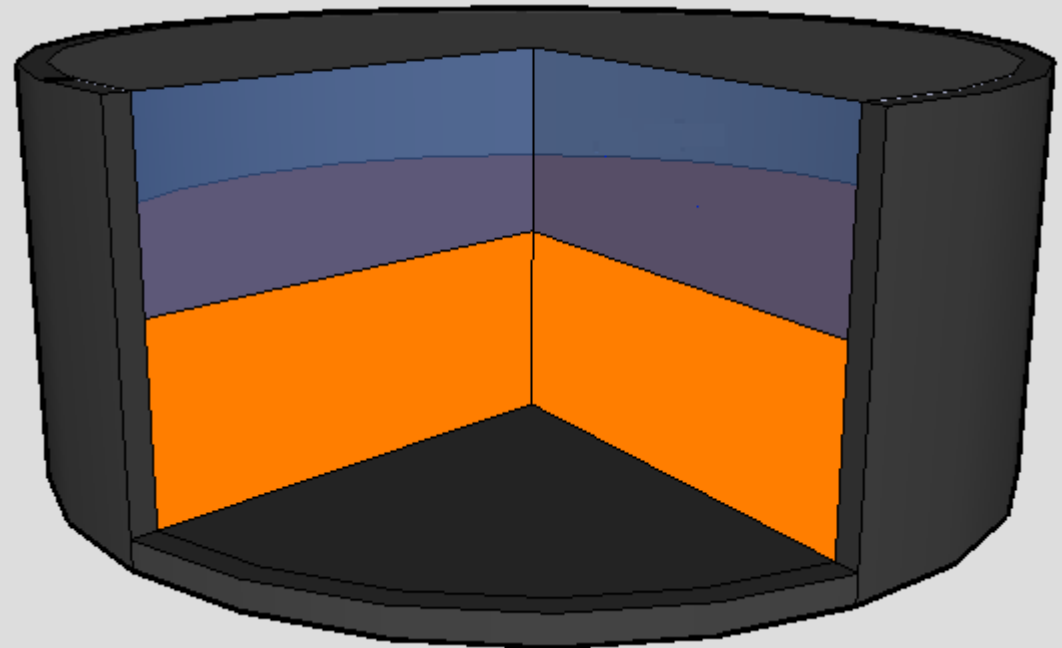
PK (vol) 350 ml CO<sub>2</sub> / 200 ml

TAC 6,8 g/kg

FOS 4,8 g/kg

FOS/TAC 0,71

PK (vol): Pufferkapazität volumetrisch



# Warnstufe Rot

Anlage stark übersäuert, Pufferkapazität fast aufgebraucht, deutlicher pH-Ausschlag

pH 5,6

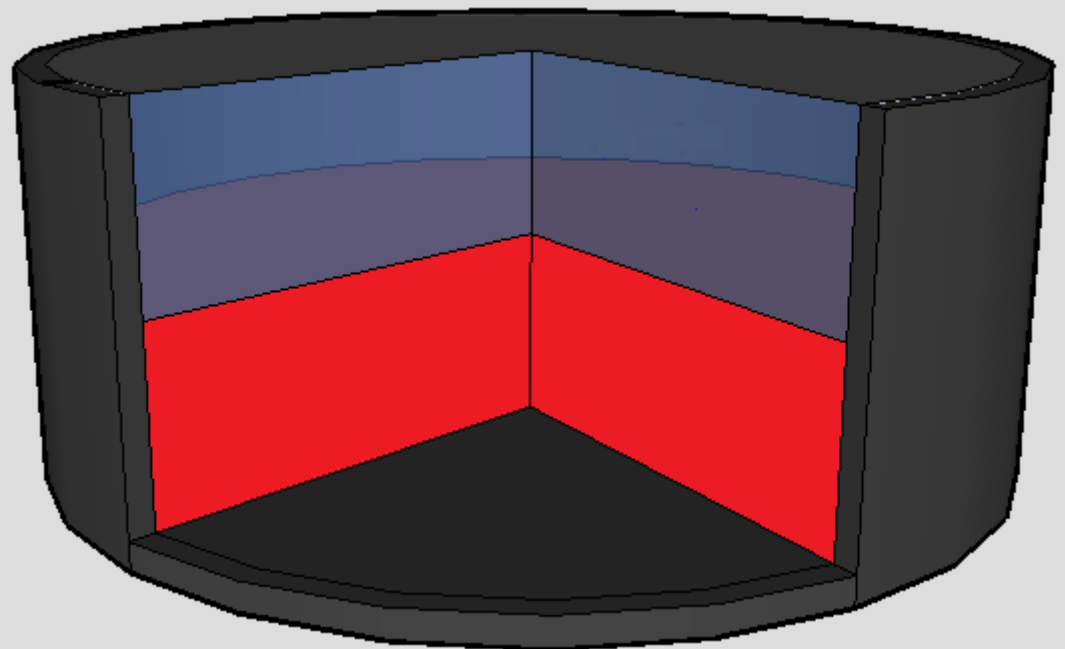
PK (vol) 190 ml CO<sub>2</sub> / 200 ml

TAC 3,8 g/kg

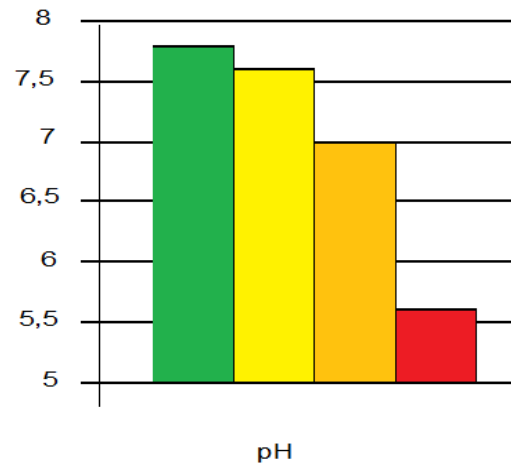
FOS 7,3 g/kg

FOS/TAC 1,92

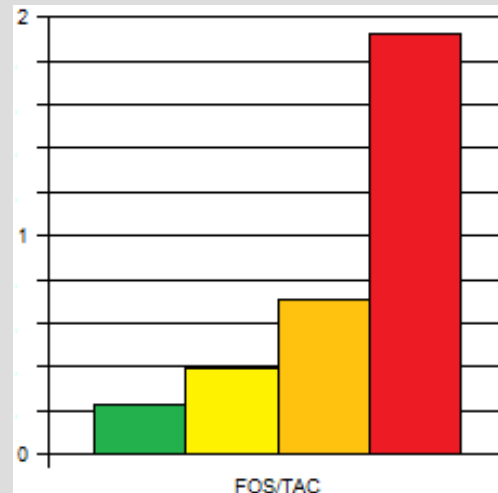
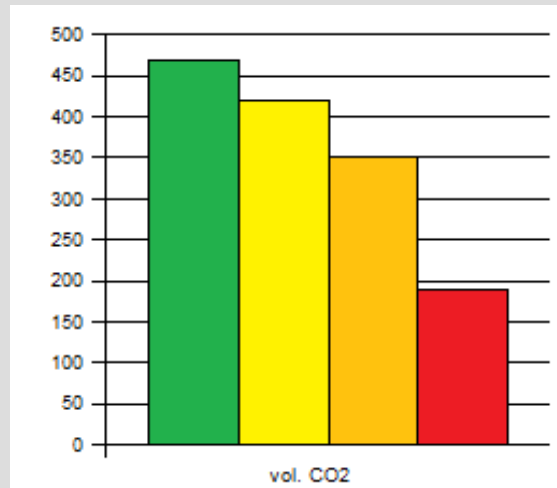
PK (vol): Pufferkapazität volumetrisch



# Warnstufen im Vergleich

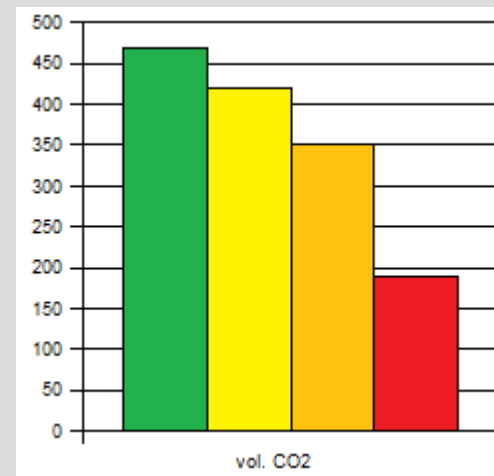
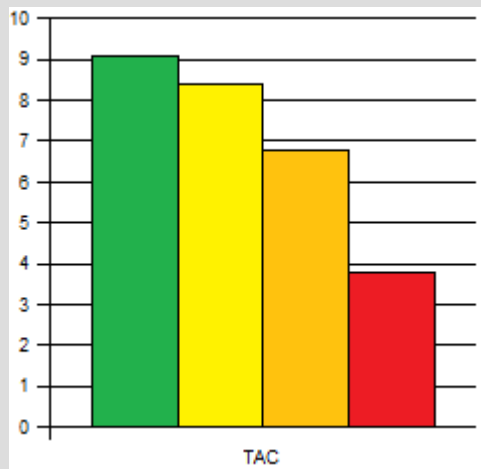


pH reagiert am trägsten  
Pufferkapazität gibt deutlichere  
Aussage  
FOS/TAC sehr empfindlich



# Vergleich TAC und volumetrische Pufferkapazität

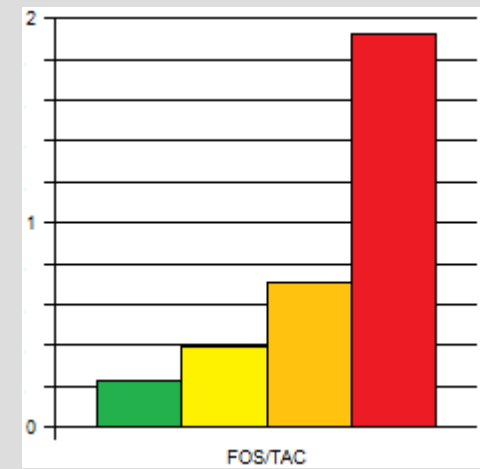
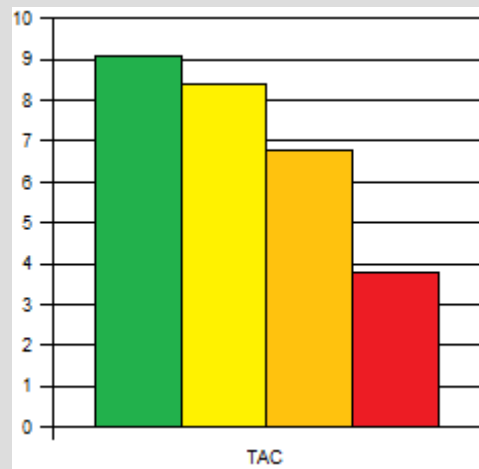
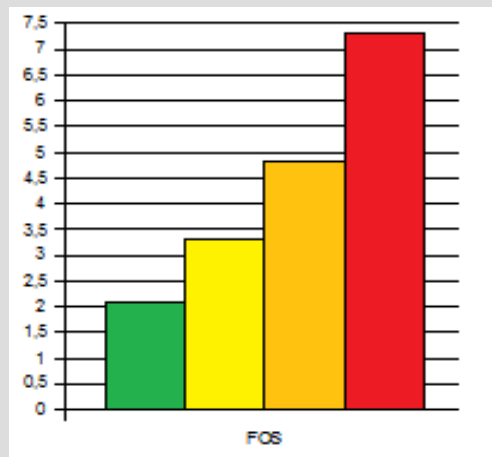
Der titrierte TAC und die volumetrische Pufferkapazität liefern zwar unterschiedliche Zahlen, aber gleichlaufende Veränderungen:





# FOS, TAC und FOS/TAC

Der FOS/TAC ist das Verhältnis der organischen Säuren zur Pufferkapazität. Steigt der FOS bei gleichzeitiger Abnahme des TAC, potenziert sich die Veränderung:



# Welche Warnung brauche ich?

Wann greift welcher Warnwert?

Gasmenge/Zusammensetzung:

kaum Aussage über den Zustand des Gärsubstrats

pH:

wichtige betriebliche Kenngröße, aber als Warnwert viel zu träge

Pufferkapazität bzw TAC:

das Maß für die Prozess-Stabilität

FOS/TAC:

sehr empfindlich, reagiert schon auf Fütterung, durch den FOS eine zusätzliche Aussage zum Zustand der Anlage

# Wie oft soll ich messen?

Solange kein Grund zur Annahme besteht, dass die Anlage unrund läuft, kann ich meine normalen Messintervalle einhalten.

Durch eigene Messung der Pufferkapazität oder des FOS/TAC kann der Rhythmus der Einsendeanalysen im Normalbetrieb herabgesetzt werden (Einsparung!).

Besteht ein Verdacht auf eine Störung, sollten zuerst die Eigenmessungen häufiger erfolgen. Wenn diese eine nachteilige Veränderung anzeigen, sollte eingeschickt werden.

In jedem Fall sorgt die Eigenüberwachung für mehr Betriebssicherheit und bessere Einsicht in den Gärprozess und hilft bei der Optimierung.

# Kosten für Geräte und Betrieb

## BiogasPro

Anschaffung 800,00 € zzgl. MWSt.

Verbrauchsmaterial:

5% Salzsäure

ggf. Chemikalien für Ammoniumbestimmung

## FOS/TAC 2000

Anschaffung 2000,00 € zzgl. MWSt.

Verbrauchsmaterial:

Maßanalytische Säure

Kalibrier- und Aufbewahrungslösungen

# praktischer Versuch FOS/TAC

Was ist inzwischen passiert?

Die Titration ist erst einmal zum Umschlagspunkt für die organischen Säuren gelaufen - bei einem pH-Wert von 5 ändert sich der pH schon bei Zugabe kleinster Mengen Säure sehr schnell.

Von diesem Umschlagspunkt wurde dann weitertitriert zum Umschlagspunkt für das Hydrogencarbonat bei einem pH von 4,3.

Aus dem Säureverbrauch zu den beiden Punkten wird der Gehalt an FOS und an TAC sowie der Quotient der beiden Werte, der FOS/TAC, berechnet.

# Weiterführende Informationen

<http://www.iul-schleswig.de>

(unser Flyer zum Download und weitere Links)

Wir danken für Ihre Aufmerksamkeit!