

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Bewertung von Substraten hinsichtlich des Gasertrags – vom Labor zur großtechnischen Anlage

Zuwendungsempfänger:

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL)

Förderkennzeichen:

22034614 (DBFZ) und 22015915 (KTBL)

Laufzeit:

01.10.2015 bis 31.01.2019 (DBFZ) bzw. 31.12.2018 (KTBL)

Datum der Veröffentlichung:

16.03.2020

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Bewertung von Substraten hinsichtlich des Gasertrags – vom Labor zur großtechnischen Anlage

Endbericht

Sören Weinrich
Mark Paterson
Ursula Roth

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-112
Fax: +49 (0)341 2434-133

www.dbfz.de
info@dbfz.de

Ansprechpartner: DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Bereich Biochemische Konversionsverfahren

Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Internet: www.dbfz.de

Dr.-Ing. Sören Weinrich

Tel.: +49 (0)341 2434-341
E-Mail: soeren.weinrich@dbfz.de

Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL)
Team Energie, Emissionen und Klimaschutz

Bartningstraße 49
64289 Darmstadt
Internet: www.ktbl.de

Dipl.-Ing. (FH) Mark Paterson

Tel.: +49 (0)6151 7001-234
E-Mail: m.paterson@ktbl.de

Dipl.-Geoökol. Ursula Roth

Tel.: +49 (0)6151 7001-231
E-Mail: u.roth@ktbl.de

Erstelldatum: 16.03.2020

Fördermittelgeber Das Verbundvorhaben (22034614 und 22015915) wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL im Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt.

Gesamtseitenzahl: 75

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	IV
I. Ziele	6
1. Aufgabenstellung	7
2. Stand der Technk.....	11
2.1 Bestimmung des Biogasbildungspotentials	11
2.1.1 Analytische Kenngrößen	11
2.1.2 Batchversuche	20
2.2 Bestimmung des Biogasertrags	22
2.2.1 Massenbilanzierung.....	22
2.2.2 Vereinfachte Reaktionsmodelle	26
3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	27
II. Ergebnisse.....	29
1. Erzielte Ergebnisse	29
1.1 Experimentelle Bestimmung des Biogasbildungspotentials (AP 2)	29
1.2 Stöchiometrische Berechnung des Biogasbildungspotentials (AP1 und 3)	34
1.3 Modellimplementierung und Parameteranpassung (AP 4)	38
1.4 Kontinuierliche Vergärungsversuche im Labormaßstab (AP1 und 5)	46
1.5 Datenerfassung an großtechnischen Biogasanlagen (AP1 und 6)	50
1.6 Veröffentlichung der Projektergebnisse und Methoden (AP7)	56
2. Verwertung.....	60
3. Erkenntnisse von Dritten.....	63
4. Veröffentlichungen	65
5. Literaturverzeichnis	67
Anhang A Teilvorhaben 1: Durchführung der Labor- und Praxisversuche	
Anhang B Teilvorhaben 2: Auswertung der Ringversuche, Erstellung Leitfaden	

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Formelzeichen		Einheit
ADF	Säure-Detergenz-Faser (<i>acid detergent fiber</i>)	[g kg ⁻¹ TS]
ADL	Lignin (<i>acid detergent lignin</i>)	[g kg ⁻¹ TS]
AMPTS	<i>automatic methane potential test system</i>	
BMP	Methanbildungspotential (<i>biomethane potential</i>)	[L CH ₄ kg ⁻¹ oTS]
c _{CO₂}	Kohlenstoffdioxidkonzentration	[L L ⁻¹]
c _{CH₄}	Methankonzentration	[L L ⁻¹]
CL	Cellulose	[g kg ⁻¹ TS]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg O ₂ L ⁻¹]
CV _r	Variationskoeffizient der Wiederholbarkeit	[%]
CV _R	Variationskoeffizient der Vergleichbarkeit	[%]
FOS	Flüchtige organische Säuren	[g L ⁻¹]
FoTS	Fermentierbare organische Trockensubstanz	[% oTS], [g kg ⁻¹ TS]
f _w	stöchiometrischer Wasserbedarf	[g H ₂ O g ⁻¹ FoTS]
f _x	Biomassewachstum	[g X g ⁻¹ FoTS]
H _S	Brennwert	[kJ kg ⁻¹ oTS]
H _{S,CH₄}	Brennwert von Methan	[kJ L ⁻¹ CH ₄]
H _{S,oTS}	Brennwert	[kJ kg ⁻¹ oTS]
HC	Hemicellulose	[g kg ⁻¹ TS]
HRT	Verweilzeit (<i>hydraulic retention time</i>)	[d]
J _{opt}	Zielfunktionswert	
k, k ₁ , k ₂ , k ₃	Reaktionskinetik erster Ordnung	[d ⁻¹]
ṁ _S	Massestrom Substrat	[kg d ⁻¹], [t d ⁻¹]
ṁ _G	Massestrom Gärrest	[kg d ⁻¹], [t d ⁻¹]
ṁ _B	Massestrom Biogas	[kg d ⁻¹], [t d ⁻¹]
m ₁ , m ₂ , m ₃	fermentierbare Massenfraktionen der oTS	[g oTS]
m _X	nicht fermentierbarer Massenfraktion der oTS	[g oTS]
NDF	Neutral-Detergenz-Faser (<i>neutral detergent fiber</i>)	[g kg ⁻¹ TS]
NfE	Stickstofffreie-Extraktstoffe	[g kg ⁻¹ TS]

$\text{NH}_4\text{-N}$	Ammoniumstickstoff	$[\text{g L}^{-1}]$
oTS	organische Trockensubstanz	$[\% \text{ TS}]$
R^2	Bestimmtheitsmaß	$[-]$
t	Zeit	$[\text{d}]$
TS	Trockensubstanz	$[\% \text{ FM}]$
u	Eingangsgröße	
\dot{V}_B	Biogasvolumenstrom	$[\text{L d}^{-1}], [\text{m}^3 \text{ d}^{-1}]$
V_{CH_4}	Methanvolumen	$[\text{L CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}]$
V_{liq}	Aktives Reaktorvolumen, Flüssigphase (<i>liquid</i>)	$[\text{m}^3], [\text{L}]$
XA	Rohasche	$[\text{g kg}^{-1} \text{ TS}]$
XC	Rohkohlenhydrate	$[\text{g kg}^{-1} \text{ TS}]$
XF	Rohfaser	$[\text{g kg}^{-1} \text{ TS}]$
XL	Rohfette	$[\text{g kg}^{-1} \text{ TS}]$
XP	Rohproteine	$[\text{g kg}^{-1} \text{ TS}]$
XS	Rohstärke	$[\text{g kg}^{-1} \text{ TS}]$
y	Messwert (Ausgabegröße)	
\hat{y}	Simulationsergebnis	
Y_{FoTS}	Stöchiometrisches Methanpotential	$[\text{L CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ FoTS}]$
α, β, γ	Fraktionsanteile	$[\text{g FoTS g}^{-1} \text{ oTS}]$
ρ_B	Dichte Biogas	$[\text{kg m}^{-3}]$
η_{FoTS}	Umsatz FoTS	$[\text{kg kg}^{-1} \text{ FoTS}]$
θ	Modellparameter	

I. Ziele

Vor dem Hintergrund der aktuellen energiepolitischen Entwicklungen und des zunehmenden Kostendruckes steigen die Anforderungen an eine präzise und zugleich praxisnahe Bilanzierung, Bewertung und Optimierung des Biogasprozesses. Dies beinhaltet sowohl die detaillierte Charakterisierung und Qualitätsbewertung der individuell eingesetzten Substrate als auch die Effizienzbewertung ihrer verfahrensspezifischen Umsetzung im Fermenter.

In Bezug auf die erzeugte bzw. erzeugbare Menge an Biogas ist dabei zwischen dem maximalen Biogasbildungspotential der einzelnen Substrate und dem Biogasertrag im realen Anlagenbetrieb zu unterscheiden (Abbildung 1). Das substratspezifische Biogasbildungspotential erlaubt Aussagen über die Substratqualität für den Einsatz in einer Biogasanlage, hingegen der tatsächliche Biogasertrag im realen Anlagenbetrieb die Beurteilung der verfahrensspezifischen Effizienz bei unterschiedlichen Verweilzeiten und Betriebsbedingungen ermöglicht. Bis heute ist eine scharfe Trennung der beiden Kenngrößen in den vorhandenen theoretischen und experimentellen Methoden nicht üblich bzw. möglich.



Abbildung 1: Zusammenhang zwischen dem Methanpotential und Methanertrag im realen Anlagenbetrieb

Für die Qualitätsbeurteilung von Substraten und die Effizienzbewertung ihrer verfahrenstechnischen Umsetzung in einer Biogasanlage existieren in der Wissenschaft und Praxis vielfältige Untersuchungsmethoden. Neben stöchiometrischen Berechnungsverfahren auf Basis chemischer Substratanalysen stehen hier experimentelle Laborversuche (Batch oder kontinuierlich) sowie die Messwerte aus großtechnischen Anlagen zur Verfügung [1]. Eine direkte Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Verfahren auf Basis der Trockensubstanz (TS, oTS, FoTS), Futtermittel-, Elementar- oder Brennwertanalyse sowie den Richtwerten der KTBL ist bis heute nicht gegeben. Überschlägige Berechnungen nach Baserga [2] oder die von dem Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL) veröffentlichten Biogaserträge [3, 4] einzelner Substrate können als Richtwerte fungieren. Sie erlauben in den meisten Fällen eine allgemeine Beurteilung unterschiedlicher Substratarten, berücksichtigen aber nicht den Einfluss unterschiedlicher Anlagenkonfigurationen und Betriebsweisen und zeigen somit häufig Abweichungen zu den Ergebnissen der Praxis. Für eine verlässliche und vor allem präzise Auslegung, Effizienz- und Wirtschaftlichkeitsbewertung einer Biogasanlage ist eine aussagekräftige und einheitliche Beurteilung von Substraten und den resultierenden Biogaserträgen unerlässlich.

Ziel des Verbundvorhabens ist es, die unterschiedlichen Verfahren in Ihrer Aussagekraft und Praxistauglichkeit zu beurteilen und hinsichtlich einer einheitlichen bzw. präzisen Methode zur Substrat- und Prozessbewertung weiterzuentwickeln. Hierfür sind die unterschiedlichen theoretischen und analytischen Verfahren für die Bestimmung des maximalen Biogasbildungspotentials praxisrelevanter Substrate mit-

einander zu vergleichen. Auf Basis vereinfachter Reaktionsmodelle lassen sich diese Ergebnisse dann im Rahmen einer Anlagenbilanzierung zur Effizienzbewertung einer Biogasanlage verwenden. Durch die vergleichenden Analysen im Labor-, Technikums- und Praxismaßstab lassen sich die unterschiedlichen Bewertungsverfahren dabei auch hinsichtlich ihrer Skalierbarkeit evaluieren.

Die Projektergebnisse werden abschließend sowohl in einem praxisnahen Leitfaden (DBFZ-Report) als auch in einer benutzerfreundlichen Webanwendung zur Substrat- und Effizienzbewertung von Biogasanlagen veröffentlicht. Das Projekt leistet damit einen wichtigen Beitrag, um einen direkten Vergleich und gezielten bzw. aussagekräftigen Einsatz der vielfältigen Kenngrößen im großtechnischen Anlagenbetrieb zu ermöglichen.

1. Aufgabenstellung

Auf Basis der unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung des Biogasbildungspotentials oder -ertrags lassen sich die konkreten Projektinhalte anhand der einzelnen Arbeitspakete systematisch ableiten (Abbildung 2). So befassen sich die ersten drei Arbeitspakete (AP1 bis AP3) mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Biogasbildungspotential, wohingegen AP3 bis AP6 die Durchführung und Evaluation kontinuierlicher Versuche im Labor- und Praxismaßstab sowie die entsprechende Prozessbilanzierung und praxisnahe Modellierung des Biogasertrags zugrunde liegen.

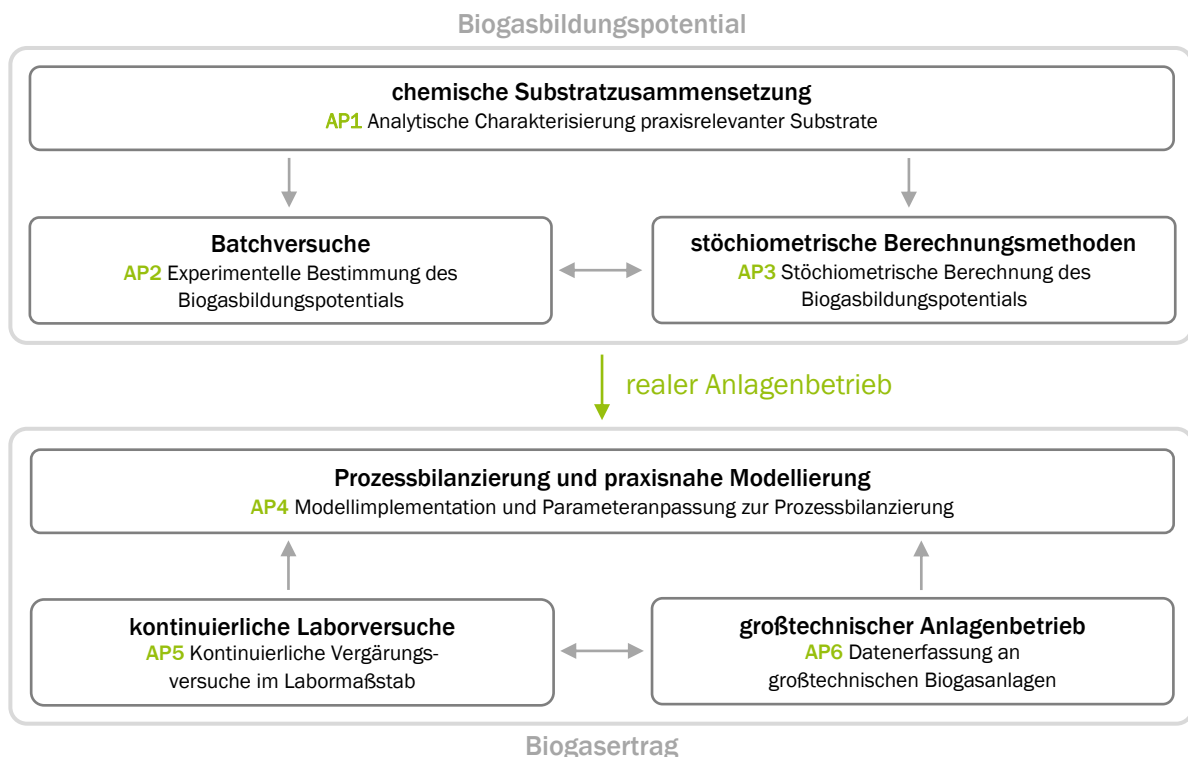
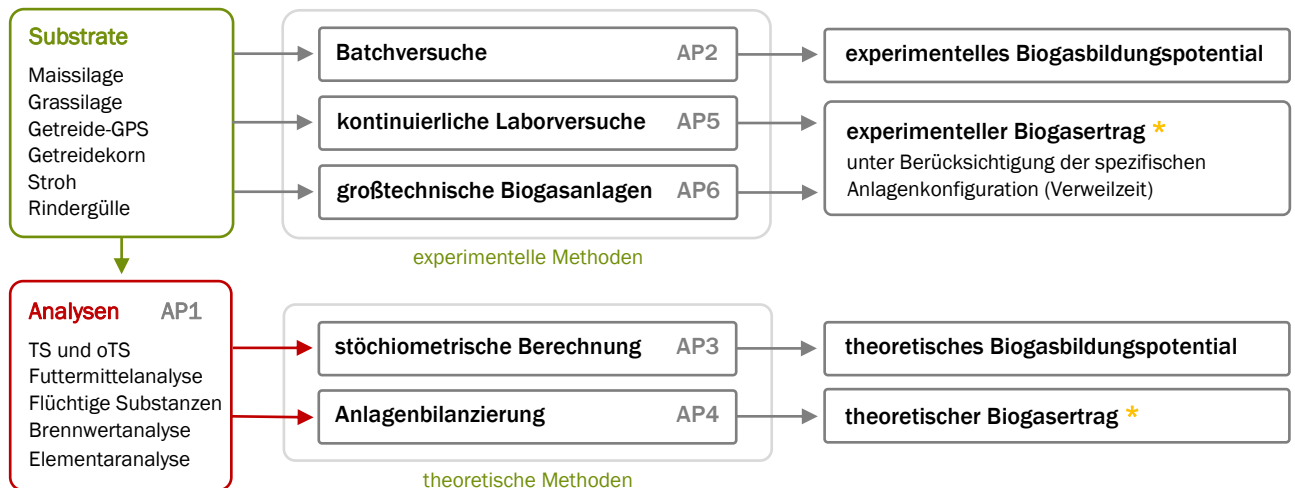


Abbildung 2: Theoretische und experimentelle Methoden zur Bestimmung des Biogaspotentials und -ertrags

AP1 Analytische Charakterisierung praxisrelevanter Substrate

Im ersten Arbeitspaket sind die Ergebnisse relevanter Analytikmethoden zur Substratcharakterisierung üblicher, landwirtschaftlicher Biogassubstrate zu vergleichen. Dies beinhaltet sowohl die Bewertung der Messunsicherheiten und Bestimmungsgrenzen als auch die Aussagekraft der jeweiligen Methoden in Abhängigkeit der einzelnen Substrate.



* Zusätzlich zum Biogasertrag stehen hier die charakteristischen Prozessgrößen und Gärrestanalysen (oTS, TS, Brennwert, CSB, Elementaranalyse und Restgaspotential) der verwendeten Analysemethoden aus AP1 und AP5 bzw. die theoretischen Bilanzierungsergebnisse aus AP4 zur Verfügung.

Abbildung 3: Schematische Einordnung der relevanten Analysemethoden in Bezug zu den projektspezifischen Arbeitspaketen

Alle verwendeten Substrate bzw. Analysen werden dann entsprechend Abbildung 3 in den weiterführenden Arbeitspaketen (AP2 bis AP6) verwendet. Dabei wird für jeden kontinuierlichen Vergärungsversuch im Labor- und Praxismaßstab ein vollständiger Datensatz aller angewandten Untersuchungsverfahren erhoben, um im stationären Prozesszustand einen vollständigen und aussagekräftigen Vergleich der einzelnen experimentellen und theoretischen Methoden zur Substrat- und Effizienzbewertung von Biogasanlagen zu erhalten

AP2 Experimentelle Bestimmung des Biogasbildungspotentials (Batchversuch)

Die experimentelle Bestimmung des Biogasbildungspotentials aller im Projekt verwendeten Substrate oder Substratkombinationen aus AP1 ist anhand von klassischen Batchversuchen durchzuführen. Dabei sollen die relevanten Einflüsse und Fehlerquellen bei der Durchführung von Batchversuchen gezielt untersucht und quantifiziert werden. Dies beinhaltet sowohl die Auswertung konkreter Unsicherheiten und Fehlerbereiche als auch mögliche Anforderungen oder Handlungsempfehlungen zur Erhöhung der Aussagekraft der Versuchsergebnisse. Zusätzlich zur Bestimmung des Biogasbildungspotentials einzelner Substrate ist der charakteristische Verlauf der Gasproduktion im Batchversuch für die Berechnung substratspezifischer Abbaukinetiken anhand geeigneter Modelle und Identifikationsverfahren in AP4 zu verwenden.

In die Auswertung werden auch die Ergebnisse der vom KTBL gemeinsam mit der VDLUFA NIRS GmbH durchgeführten KTBL/VDLUFA Ringversuche Biogas einbezogen. So sind relevante Merkmale im Versuchsaufbau sowie bei der Versuchsdurchführung mit Hilfe von Fragebögen systematisch zu erfassen und mit den Messergebnissen der einzelnen Labore im Ringversuch (2015 bis 2017) in Bezug zu set-

zen. Auf diese Weise sollen mögliche Einflussfaktoren bei der Ermittlung der Biogas- oder Methanpotentiale bzw. dem Methangehalt identifiziert und mögliche Fehlerquellen bei der Durchführung von Batchtest im Labor aufgezeigt werden. Die KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogas“ wird die zusätzliche Auswertung (einschließlich der Ursachenforschung oder Fehlersuche) unterstützen und das Projekt bzw. Arbeitspaket fachlich begleiten.

AP3 Stöchiometrische Berechnung des Biogasbildungspotentials

Die analytischen Untersuchungsergebnisse aus AP1 sollen mithilfe stöchiometrischer Berechnungsmethoden für die theoretische Bestimmung des Biogasbildungspotentials verwendet werden. Dabei sind sowohl etablierte Verfahren nach Baserga [2], Keymer und Schilcher [5] oder der VDI Richtlinie 4630 [6] als auch aktuelle Untersuchungen auf Basis der FoTS [7–11] oder der Brennwertbestimmung [12, 13] zu berücksichtigen. In Abhängigkeit der Genauigkeit und Aussagekraft der analytischen Messmethoden zur Substratcharakterisierung in AP1 lassen sich die resultierenden Fehlerbereiche und Grenzen der individuellen Berechnungsverfahren des theoretischen Biogasbildungspotentials einzelner Substrate bestimmen. Die Ergebnisse sind dann mit den Messwerten der experimentellen Batchversuche aus AP2 und den allgemeinen Richtwerte der KTBL [3, 4] zu vergleichen.

Ziel des Arbeitspakets ist es, eine vergleichbare Bezugsbasis für die vielfältigen stöchiometrischen Berechnungsverfahren und experimentellen Batchversuche zur Bestimmung des Biogasbildungspotentials einzelner Substrate zu schaffen. Grundsätzlich sollen dabei alle verfügbaren Berechnungsmethoden auf Basis der Trockensubstanz (TS, oTS, FOTS), Futtermittel-, Brennwert- oder Elementaranalyse hinsichtlich einer einheitlichen Auswertung implementiert und für die weitere Verwendung innerhalb der Entwicklung einer browserbasierten Softwareanwendung in AP7 aufgearbeitet werden.

AP4 Modellimplementierung und Parameteranpassung zur Prozessbilanzierung

Für die verfahrensspezifische Berechnung des Biogasertrags sind grundlegende reaktionskinetische Betrachtungen erforderlich. Hierfür sollen die am DBFZ bestehenden Modellstrukturen [14, 15] und Bilanzierungsmethoden [16] für den praxisnahen Einsatz weiter vereinfacht und angepasst werden. Die so entwickelten Modelle sind dann für eine standardisierte Versuchsauswertung oder für die Entwicklung einer anwenderfreundlichen Webanwendung in AP7 zu verwenden.

Weiterhin gilt es, die für die Simulation benötigten kinetischen Konstanten anhand geeigneter Schätzverfahren aus den kontinuierlichen Messdaten der Labor- und Praxisanlagen in AP5 und AP6 zu ermitteln. Entsprechend sind die verfügbaren Verfahren zur Parameteridentifikation hinsichtlich eine aussagekräftigen und praxisnahen Methode zur numerischen Ermittlung kinetischer Modellparameter aus experimentellen Versuchsdaten weiterzuentwickeln.

AP5 Kontinuierliche Vergärungsversuche im Labormaßstab

Für die Validierung der in AP4 entwickelten Bilanzierungsverfahren sollen kontinuierliche Vergärungsversuche im Labormaßstab durchgeführt werden. Dafür werden repräsentative Substrattypen als Mono und Co-Substrat im quasi-stationären Betrieb bei konstanter Raumbelastung eingesetzt. Die resultierenden Versuchsreihen beinhalten dabei neben der Erfassung des spezifischen Biogasertrags und der

jeweiligen Gaszusammensetzung auch die charakteristischen Prozessgrößen zur Bilanzierung und Effizienzbewertung. Die resultierenden Versuchsreihen lassen sich sowohl für die Parameteridentifikation geeigneter kinetischer Konstanten als auch für die Bilanzierung der charakteristischen Prozessgrößen im Biogasprozess verwenden.

Für die weitere Übertragbarkeit der Untersuchungsergebnisse und -methoden sollen die Laborfermenter zudem im direkten Parallelbetrieb zur Datenerfassung an großtechnischen Biogasanlagen in AP6 betrieben werden. Durch die verfahrenstechnischen und reaktionskinetischen Bilanzierungsmethoden in AP4 wird dabei eine differenzierte Analyse möglicher Abweichungen zwischen den Ergebnissen im Labor- und Praxismaßstab ermöglicht.

AP6 Datenerfassung an großtechnischen Biogasanlagen

Dieses Arbeitspaket beinhaltet die Prozessbegleitung und Datenerfassung an großtechnischen Biogasanlagen. Für die Übertragbarkeit bzw. Skalierbarkeit sollen die verwendeten Bilanzierungsmethoden aus AP4 sowohl im Pilotmaßstab an der DBFZ Forschungsbiogasanlage als auch im Praxismaßstab an landwirtschaftlichen Biogasanlagen überprüft werden. Für eine definierte Substratzusammensetzung sollen die unterschiedlichen Anlagen im stationären Zustand bei konstanter Raumbelastung betrieben und beprobt werden. Durch den direkten Parallelbetrieb der kontinuierlichen Laborfermenter in AP5 mit den großtechnischen Biogasanlagen ergeben sich somit jeweils zwei direkt vergleichbare bzw. insgesamt vier Skalierungsstufen (Abbildung 4).

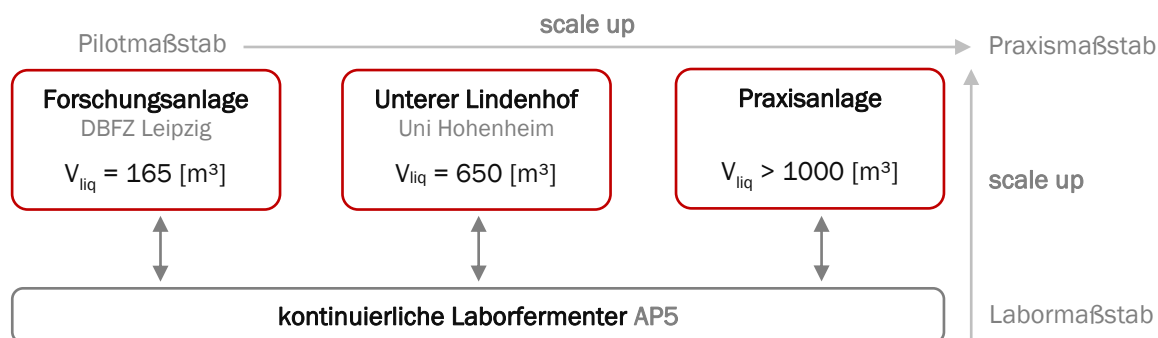


Abbildung 4: Skalierungsstufen der unterschiedlichen Reaktorsysteme vom Labor- zum Praxismaßstab

Sowohl die Forschungsbiogasanlage des DBFZ in Leipzig als auch die Biogasanlage „Unterer Lindenhof“ der Universität Hohenheim zeichnen sich dabei durch eine umfassende Messwerterfassung und intensive Betreuung durch das technische und wissenschaftliche Fachpersonal aus. Somit ist es möglich, alle analytischen und theoretischen Methoden zur Bestimmung des maximalen Biogasbildungspotentials der eingesetzten Substrate sowie die unterschiedlichen Bilanzierungsmethoden zur Berechnung des verfahrensspezifischen Biogasertrags bei einer hohen Messgenauigkeit detailliert zu evaluieren. Abschließend sollen alle verwendeten Methoden unter Praxisbedingungen an einer landwirtschaftlichen Biogasanlage erprobt werden.

AP7 Veröffentlichung der Projektergebnisse und Methoden (Leitfaden und Webanwendung)

Abschließend sind im AP7 alle relevanten Projektergebnisse in einem praxisnahen Leitfaden und einer benutzerfreundlichen Webanwendung zu veröffentlichen. Der Leitfaden beinhaltet die Auswertung und vergleichende Dokumentation aller relevanten experimentellen oder theoretischen Methoden für eine

aussagekräftige und praxisnahe Substrat- und Effizienzbewertung. In Abhängigkeit von den verwendeten Substratarten sind konkrete Handlungsempfehlungen zur Methodenauswahl zu formulieren. Zusätzlich sollen die grundlegenden Berechnungswege und Bilanzgleichungen der verwendeten Rechenmodelle für den praxisnahen Einsatz im Rahmen der Bilanzierung und Effizienzbewertung von großtechnischen Biogasanlagen dokumentiert werden.

Für die konkrete Anwendung und Umsetzung der beschriebenen Bestimmungsverfahren soll weiterhin eine geeignete Webanwendung bereitgestellt werden. Entsprechend sind alle relevanten Methoden für die Bilanzierung zu implementieren, sodass der Benutzer in Abhängigkeit der verfügbaren Messdaten sowohl die zurzeit bestmögliche Abschätzung des maximalen Biogasbildungspotentials der eingesetzten Substrate als auch den tatsächlich zu erwartenden Gasertrag (unter Berücksichtigung der anlagenspezifischen Raumbelastung und Verweilzeit) für die Substrat- und Effizienzbewertung seiner Biogasanlage erhält.

2. Stand der Technik

2.1 Bestimmung des Biogasbildungspotentials

Grundsätzlich existieren zahlreiche Methoden, um die Eignung der vielfältigen Substrate anhand des Biogasbildungspotentials (oder vergleichbarer Kenngrößen/Potentiale) für den Einsatz in einer Biogasanlage zu beschreiben. Neben den unterschiedlichen Berechnungsverfahren auf Basis von chemischen Substratanalysen stehen insbesondere die Ergebnisse aus diskontinuierlichen Laborversuchen (Batchversuche) zur Substratbewertung zur Verfügung.

2.1.1 Analytische Kenngrößen

Für eine aussagekräftige Substratcharakterisierung sind die eingesetzten Substrate hinsichtlich ihrer Eignung zur Methanproduktion in einer Biogasanlage zu bewerten. Grundsätzlich gilt es, die analytischen Laboranalysen in einen direkten Zusammenhang mit dem unter anaeroben Bedingungen verfügbaren Energiepotential der Substratmischung zu bringen. In der praxisnahen Wissenschaft bzw. Anwendung haben sich dabei drei Kenngrößen etabliert:

Fermentierbare organische Trockensubstanz (FoTS)

Zur Substratcharakterisierung wird üblicherweise der Gehalt an organischer Trockensubstanz bestimmt. Dabei bestehen die unterschiedlichen Substrate jedoch nicht nur aus fermentierbaren organischen Bestandteilen, sondern enthalten neben Asche und Wasser auch nicht abbaubare organische Komponenten (Abbildung 5). Als Grundlage für eine realitätsnahe Berechnung des Methanpotentials ist der Gehalt an fermentierbarer organischer Trockensubstanz (FoTS) zu bestimmen.

Biogas- oder Methanbildungspotential

Für einen direkten Abgleich zur gemessenen (oder berechneten) Methanproduktion im großtechnischen Anlagenbetrieb wird üblicherweise das Methanpotential (*biomethane potential*, BMP) zur energetischen Bewertung von Substraten ausgewiesen. Neben der experimentellen Bestimmung anhand von geeigneten Laborversuchen sind Verfahren auf Basis der Futtermittelanalyse, dem chemischen Sauerstoffbedarf oder der Elementaranalyse bekannt, um das Methanpotential der eingesetzten Substrate zu bestimmen.

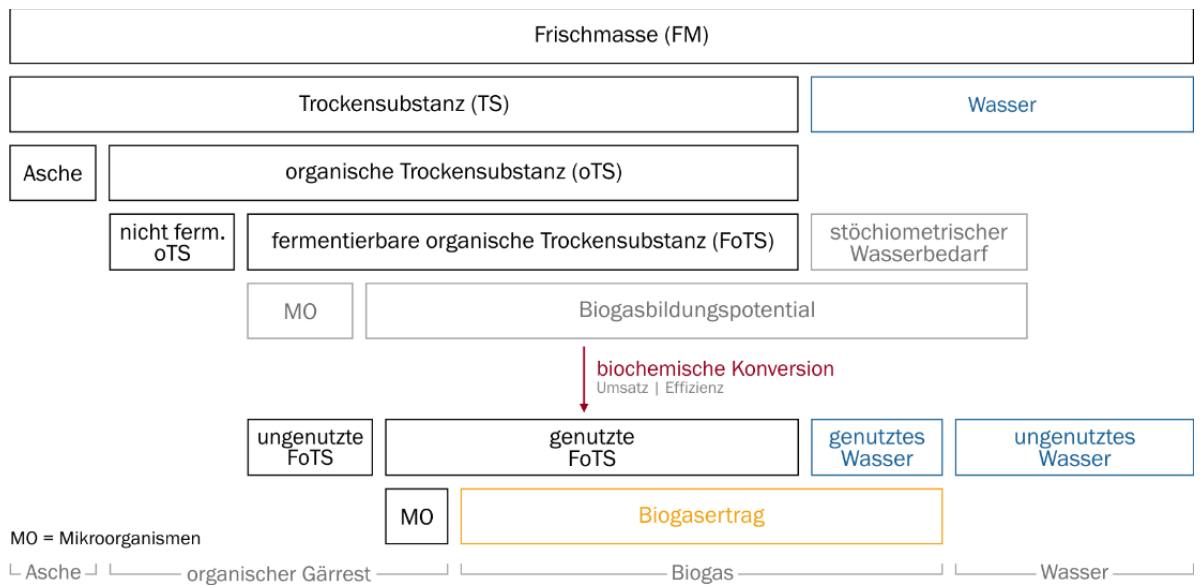


Abbildung 5: Umsatz der charakteristischen Substratbestandteile im Biogasprozess

Brennwert

Im Rahmen der energetischen Anlagenbewertung hat sich der Brennwert als Kenngröße zur Substrat- und Effizienzbewertung etabliert. Dabei ist eine Anwendung hier nur sinnvoll, wenn der gemessene Brennwert der Probe auf die fermentierbaren Substratbestandteile korrigiert wird, um eine realitätsnahe Abschätzung der verfügbaren Energiemenge im anaeroben Biogasprozess zu erhalten.

Vergleichbarkeit charakteristischer Kenngrößen zur Substratbewertung

Anhand des stöchiometrischen Methanpotentials und dem charakteristischen Brennwert von Methan, lassen sich die drei unterschiedlichen Kenngrößen zur Substratbewertung direkt ineinander umrechnen und somit für eine einheitliche und vergleichende Auswertung auf Basis der FoTS, des spezifischen Biogasbildungspotentials oder Brennwertes verwenden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Vergleichbarkeit unterschiedlicher Bezugsgrößen zur Substratcharakterisierung an Biogasanlagen ^{a,b}

		Zielgröße		
		FoTS [% oTS]	Methanpotential [L CH ₄ kg ⁻¹ oTS]	Brennwert [kJ kg ⁻¹ oTS]
Einganggröße	FoTS [% oTS]		$\frac{\text{FoTS} \cdot Y_{\text{FoTS}}}{100}$	$\frac{\text{FoTS} \cdot Y_{\text{FoTS}} \cdot H_{\text{S,CH}_4}}{100}$
	Methanpotential [L CH ₄ kg ⁻¹ oTS]	$\frac{V_{\text{CH}_4}}{Y_{\text{FoTS}}} \cdot 100$		$V_{\text{CH}_4} \cdot H_{\text{S,CH}_4}$
	Brennwert [kJ kg ⁻¹ oTS]	$\frac{H_{\text{S}} \cdot 100}{H_{\text{S,CH}_4} \cdot Y_{\text{FoTS}}}$	$\frac{H_{\text{S}}}{H_{\text{S,CH}_4}}$	

a) Stöchiometrisches Methanpotential Y_{FoTS} mit 420 L CH₄ kg⁻¹ FoTS für Halm- und Körnerfrüchte nach Weißbach [9]

b) Brennwert von Methan $H_{\text{S,CH}_4}$ mit 39,80 kJ L⁻¹ CH₄ nach Hahne [17]

Um somit vom Gehalt an FoTS auf das Biogasbildungspotential der eingesetzten Substrate zu schließen wird die Kenntnis des stöchiometrischen Biogasbildungspotentials in L Biogas oder Methan je kg FoTS vorausgesetzt. Grundsätzlich ist das Biogasbildungspotential der fermentierbaren Nährstoffe über die Zusammensetzung bzw. Dichte des Biogases sowie über den zusätzlichen Wassereinbau und die Bildung mikrobieller Biomasse definiert (Gleichung 1 und Abbildung 5).

$$Y_{\text{FoTS}} = \frac{(1 - f_x + f_w)}{\rho_B} \quad \text{mit} \quad \rho_B = \frac{c_{\text{CH}_4} \cdot 16 + c_{\text{CO}_2} \cdot 44}{22,414} \quad \text{Gleichung 1}$$

Unter der Annahme, dass 5% der umgesetzten FoTS für bakterielle Wachstums- bzw. Erhaltungsprozesse benötigt werden, ergibt sich auf Basis detaillierter stöchiometrischer Untersuchungen von Weißbach für Halm- und Körnerfrüchte im Mittel ein Biogasbildungspotential von 809 L Biogas bzw. 420 L kg⁻¹ FoTS [9]. Der zusätzliche Wasserbedarf konnte bei einem stöchiometrischen Methangehalt des Biogases von 52 % mit 11,25 % der umgesetzten FoTS ermittelt werden [16]. In Abhängigkeit von der nährstoffspezifischen Zusammensetzung der verwendeten Substrate ist das stöchiometrische Biogasbildungspotential unter Umständen anhand der grundlegenden Reaktionsgleichungen in Tabelle 4 individuell zu bestimmen (wie beispielsweise bei industriellen Reststoffen oder kommunalen Abfällen).

Organische Trockensubstanz

Der substratspezifische Gehalt an (organischer) Trockensubstanz wird anhand standardisierter Methoden bestimmt [1] und dient in der großtechnischen Anlagenpraxis als wichtige Kenngröße zur Qualitätsbewertung von Substraten. Bei einem hohen Anteil an flüchtigen organischen Substratbestandteilen, was beispielsweise für alle Silagen zutrifft, ist der Trockensubstanzgehalt der zugeführten Substrate auf die bei der TS-Bestimmung eintretenden Verluste an diesen Stoffen nach Weißbach und Strubelt [18–20] zu korrigieren.

Anhand der organischen Trockensubstanz lassen sich relative Qualitätsschwanken unterschiedlicher Substratchargen bewerten oder aber mithilfe von praxisnahen Richtwerten zur Abschätzung der zu erwartenden Gaserträge verwenden.

KTBL-Richtwerte

Mit den im Jahr 2005 erstmals vom KTBL veröffentlichten Richtwerten [21] wurde ein einheitlicher Standard zur praxisnahen Abschätzung der Gaserträge in landwirtschaftlichen Biogasanlagen auf Basis des bekannten Wissens bereitgestellt. Die zuletzt in 2015 publizierten Gaserträge und die im Rahmen der begleitenden Expertengruppe abgestimmten Richtwerte [3] basieren auf einer umfassenden Datenerhebung aus dem Jahr 2009 mit insgesamt 1.386 Datensätzen von unterschiedlichen Laboren aus Wissenschaft und Praxis. Basis für die statistische Auswertung bilden Batchversuche mit Einzelsubstraten im mesophilen Temperaturbereich, die entsprechend der gängigen Methodenvorschrift durchgeführt wurden. Kontinuierliche Gärversuche wurden hingegen nicht mit einbezogen, da diese meist mit anderen Zielstellungen (wie beispielsweise der Untersuchung der Prozessstabilität) betrieben wurden.

Bei der Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Gärversuchen zeigte sich jedoch, dass mitunter große und aus den vorliegenden Daten nicht begründbare Unterschiede zwischen den Einzelergebnissen vorlagen. Gleichzeitig variierte die Anzahl der auswertbaren Einzelversuche je Labor und Substratart teilweise erheblich. In Anbetracht dieser Faktoren und auch aufgrund der zum Teil geringen Anzahl von Gärversuchen mit der gleichen Substratart sind die entsprechenden Ergebnisse der statistischen Auswertung unterschiedlich gut abgesichert. Zusätzlich können Batchversuche von Substraten mit sehr niedrigen Trockensubstanzgehalten für eine Reihe von Silagen nicht auf die üblichen Praxisbedingungen übertragen werden. Daher hat sich die KTBL-Arbeitsgruppe „Biogaserträge“ 2010 zur Veröffentlichung von zusätzlichen Gasausbeuten entschlossen [3, 4]. Diese basieren neben den Laborergebnissen auf Ergebnissen von Rechenmodellen, Experteneinschätzungen sowie auf Erfahrungen aus der großtechnischen Anlagenpraxis.

Grundsätzlich wird der Biogasertrag in der großtechnischen Anlagenpraxis durch verfahrenstechnische Betriebsparameter und die konkrete Anlagentechnik (wie beispielsweise durch die Verweilzeit, Raumbelastung, Durchmischung oder Prozessstabilität) erheblich beeinflusst. Je nach Substrat variieren zudem die Zusammensetzung und Inhaltsstoffe mitunter sehr stark. Dies gilt insbesondere für heterogene Substrate wie Wirtschaftsdünger oder Bioabfall. Bei Silagen hingegen spielen Reifestadium sowie Alter und Qualität (Ligningehalt) der Silage eine entscheidende Rolle. Die KTBL-Gaserträge und -ausbeuten [4] sind dementsprechend als Richtwerte zu verstehen, welche in Abhängigkeit von der konkreten Prozessführung und Substratqualität im kontinuierlichen Anlagenbetrieb sowohl unter- als auch überschritten werden können.

Ein Vergleich der tatsächlichen Substratausnutzung von 1.854 untersuchten Biogasanlagen mit den theoretischen Ertragswerten gemäß der KTBL-Richtwerte (KTBL-Gaserträge aus Batchversuchen) zeigt, dass im Durchschnitt aller betrachteten Biogasanlagen und eingesetzten Substrate die KTBL-Richtwerte überwiegend erreicht werden (Abbildung 6). Für rund 54 % der Anlagen befindet sich die Substratausnutzung in einer Spanne von ± 10 % zum Richtwert und für 82 % aller betrachteten Anlagen sogar im Bereich von ± 20 %.

Entsprechend der zuvor verwendeten Definition (Abbildung 1) sind die vom KTBL publizierten Gaserträge aus Laborversuchen mit dem experimentell ermittelten Biogasbildungspotential der Substrate gleichzusetzen, hingegen die KTBL-Richtwerte für die Gasausbeuten (die durch eine Expertengruppe abgestimmt sind) im kontinuierlichen Anlagenbetrieb zu verwenden sind.

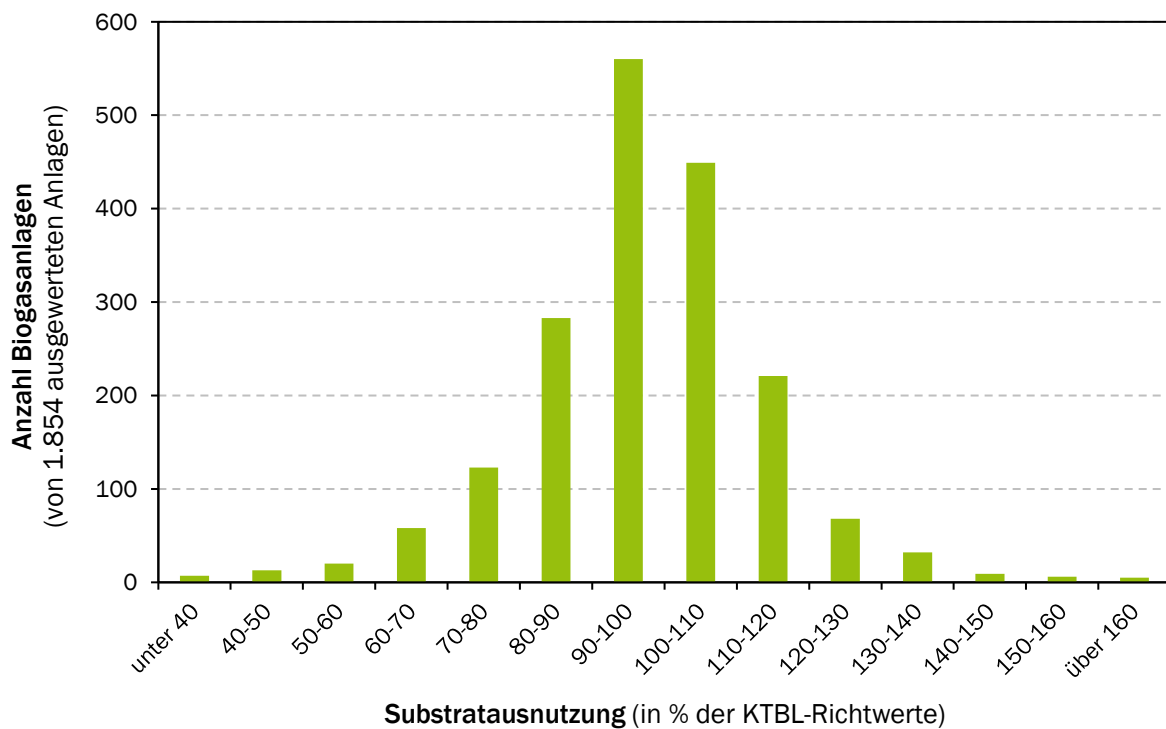


Abbildung 6: Relative Substratausnutzung von 1.854 untersuchten Biogasanlagen bezogen auf KTBL-Richtwerte [4]

Fermentierbare organische Trockensubstanz

Die fermentierbare organische Trockensubstanz (FoTS) definiert die unter anaeroben Bedingungen tatsächlich abbaubare Trockensubstanz (Abbildung 5). Da für die stoffliche Umwandlung (Biogas- oder Methanbildung) der eingesetzten Substrate ebenfalls nur die tatsächlich fermentierbaren Inhaltsstoffe Verwendung finden, ist die Abschätzung der nicht-abbaubaren Substratbestandteile eine Voraussetzung für eine belastbare Substratcharakterisierung oder Effizienzbewertung [7]. Anhand des stöchiometrischen Biogaspotentials lässt sich dann auf das resultierende Biogaspotential der Substrate schließen (Tabelle 1). Dabei fehlen bis heute standardisierte Methoden, um den (nicht-)fermentierbaren Anteil beliebiger Substrate direkt im Praxisbetrieb analytisch zu bestimmen.

Für ausgewählte Substrattypen kann die FoTS in erster Näherung anhand der Methode von Weißbach berechnet werden. Zusätzlich lässt sich die maximale FoTS über den Ligningehalt der eingesetzten Substrate bestimmen.

Berechnung der FoTS nach Weißbach

Auf der Basis umfangreicher Versuchsserien zur energetischen Futterbewertung für die Tierernährung wurde eine Methode zur Berechnung der FoTS in nachwachsenden Rohstoffen entwickelt [7]. Der Anteil an oTS, der unter anaeroben Bedingungen mikrobiell nutzbar ist, wird dabei anhand der Ergebnisse einer chemischen Laboranalyse geschätzt. Dazu dienen substratspezifische Schätzggleichungen, die im einfachsten Falle bei den pflanzlichen Biomassen die zwei Laborparameter Rohaschegehalt (XA) und Rohfasergehalt (XF), bei den tierischen Exkrementen nur XA als unabhängige Variablen enthalten (Tabelle 2).

Tabelle 2: Schätzgleichungen für die FoTS in g je kg TS nach Weißbach [7, 8, 10, 11]

Getreide und Getreidekornsilagen	
Weizen und Roggen	$FoTS = 990 - XA - 1,89 \cdot XF$
Gerste und Hafer	$FoTS = 991 - XA - 1,38 \cdot XF$
Getreide insgesamt	$FoTS = 991 - XA - 1,53 \cdot XF$
Maisganzpflanzen, Lieschkolben und Maiskorn sowie daraus hergestellte Silagen	
	$FoTS = 984 - XA - 0,47 \cdot XF - 0,00104 \cdot XF^2$
Getreideganzpflanzensilage	
Weizen und Triticale	$FoTS = 982 - XA - 0,53 \cdot XF - 0,00102 \cdot XF^2$
Roggen	$FoTS = 983 - XA - 0,82 \cdot XF - 0,00022 \cdot XF^2$
Gerste	$FoTS = 981 - XA - 0,81 \cdot XF - 0,00006 \cdot XF^2$
Andere Grünfütterarten sowie daraus hergestellte Silagen	
Grünroggen	$FoTS = 975 - XA + 0,23 \cdot XF - 0,00230 \cdot XF^2$
Grünhafer	$FoTS = 976 - XA + 0,30 \cdot XF - 0,00297 \cdot XF^2$
Luzerne	$FoTS = 971 - XA - 0,41 \cdot XF - 0,00101 \cdot XF^2$
Gras, intensive Nutzung	$FoTS = 969 - XA + 0,26 \cdot XF - 0,00300 \cdot XF^2$
Zuckerrüben und Zuckerrübensilage	
	$FoTS = 991 - XA - 0,70 \cdot XF$
Tierische Exkrememente	
Rinder- und Schweingülle	$FoTS = 0,50 \cdot (1000 - XA)$
Hühnertrockenkot	$FoTS = 0,76 \cdot (1000 - XA)$

Berechnung der FoTS anhand des Ligningehalts

Für eine alternative Abschätzung lässt sich die FoTS anhand des Ligningehalts bestimmen. Dabei ist die FoTS hier direkt über die oTS abzüglich des Ligningehalts ($FoTS = oTS - ADL$) definiert. Unter der Annahme, dass das untersuchte Substrat außer Lignin nur fermentierbare organische Substratbestandteile beinhaltet, lässt sich so ein höchst möglicher (maximaler) FoTS-Gehalt bestimmen.

Futtermittelanalyse:

Die chemische Substratzusammensetzung bei der Vergärung von Energiepflanzen und landwirtschaftlichen Reststoffen wird häufig anhand Futtermittelanalyse [6] bestimmt. So charakterisiert die Weender Futtermittelanalyse [1, 22, 23] die vielfältigen Substrate anhand der unterschiedlichen Zusammensetzung an Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten. Anhand der erweiterten Futtermittelanalyse nach van Soest [1, 24] wird zudem eine differenzierte Beschreibung der unterschiedlichen Strukturkohlenhydrate (Gerüstsubstanzen wie Cellulose, Hemicellulose oder Lignin) ermöglicht (Abbildung 7).

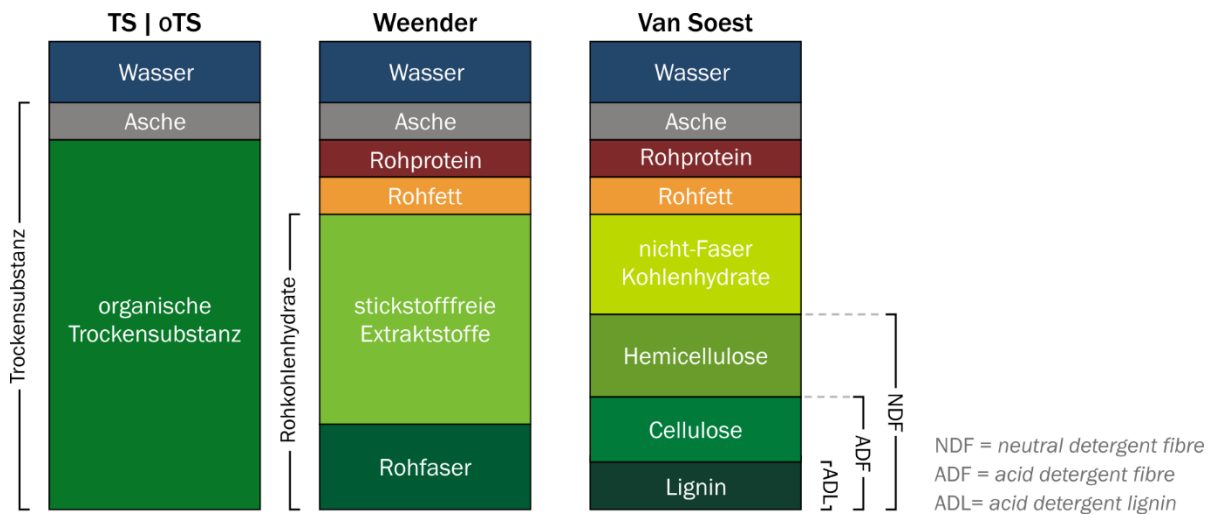


Abbildung 7: Charakteristische Nährstofffraktion der Weender Futtermittelanalytik (und der Erweiterung nach van Soest)

Dabei lässt sich anhand der Nährstoffverteilung auch auf das Biogas- oder Methanpotential der eingesetzten Substrate schließen. Grundsätzlich stehen dabei zwei Varianten auf Basis der nährstoffspezifischen Biogasbildungspotentiale der fermentierbaren Nährstoffe sowie der Verwendung von substratspezifischen Regressionsmodellen zur Verfügung.

Biogaspotentiale der fermentierbaren Nährstoffe

Zur Bestimmung der Biogaspotentiale werden im ersten Schritt die fermentierbaren Bestandteile der einzelnen Rohnährstoffe bestimmt. Üblicherweise wird die Fermentierbarkeit mit der am Tier gemessenen scheinbaren Verdaulichkeit der Rohnährstoffe gleichgesetzt. Für die Abschätzung der substratspezifischen Verdauungsquotienten existieren von der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft (DLG) oder dem Deutschen Landwirtschaftsverlag (DLV) umfangreiche Tabellenwerke. Methoden zur Bestimmung der nährstoffspezifischen Fermentierbarkeit (oder dem stöchiometrischen Biogas- oder Methanbildungspotential) von unbekanntem Rest- und Abfallstoffen sind bis heute nicht bekannt.

Im zweiten Schritt lassen sich nun die fermentierbaren Nährstoffe mit dem stöchiometrischen Biogas oder Methanpotential von Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten multiplizieren, um auf das vollständige Potential der untersuchten Substrate zu schließen. Für die nährstoffspezifischen Methanpotentiale sind auf Basis von stöchiometrischen Untersuchungen Werte nach Baserga [2], VDI Richtlinie 4630 [6] oder Weißbach bekannt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Stöchiometrische Biogas- oder Methanbildungspotentiale der fermentierbaren Nährstoffe

	Kohlenhydrate			Proteine			Fette		
	Biogas		Methan	Biogas		Methan	Biogas		Methan
	[L kg ⁻¹]	[L kg ⁻¹]	[%]	[L kg ⁻¹]	[L kg ⁻¹]	[%]	[L kg ⁻¹]	[L kg ⁻¹]	[%]
Baserga [2]	790	395	50,0	700	497	71,0	1250	850	68,0
VDI 4630 ^{a)} [6]	690	345	50,0	730	525	50,0	1279	639	72,0
Weißbach ^{b)} [9]	792	402	50,8	785	401	51,1	1350	958	71,0

a) einschließlich 8 % Substratbedarf für mikrobielle Wachstumsprozesse

b) einschließlich 5 % Substratbedarf für mikrobielle Wachstumsprozesse

Die einschlägigen Berechnungsvorschriften zur stöchiometrischen Bestimmung des Biogasbildungspotentials anhand der Futtermittelanalytik bestehen somit immer aus einer Kombination der angewandten Methoden zur Bestimmung der fermentierbaren Substratbestandteile und des nährstoffspezifischen Biogas- oder Methanbildungspotentials. Gemeinsam mit den Methoden zur praxisnahen Berechnung der FoTS wurden auf Basis der Futtermittelanalyse und unter Berücksichtigung der Fermentierbarkeit vier unterschiedliche Berechnungsverfahren im Rahmen der Projektbearbeitung evaluiert (Tabelle 4).

Tabelle 4: Berechnungsmethoden zur Bestimmung des Biogasbildungspotentials unter Berücksichtigung der Fermentierbarkeit

Methode	fermentierbare Substratbestandteile	nährstoffspezifische Biogasbildungspotentiale
FMA	Keymer und Schilcher [5]	DLG Futterwerttabellen [25]
	VDI 4630 [6]	DLG Futterwerttabellen [25]
FoTS	Weißbach [7, 8, 10, 11]	Weißbach [7, 8, 10, 11]
	Lignin	FoTS = oTS - ADL

FMA = Futtermittelanalyse, FoTS = fermentierbare organische Trockensubstanz, oTS = organische Trockensubstanz und ADL = Säure-Detergenz-Lignin (*acid detergent lignin*)

Substratspezifische Regressionsmodelle

Für die Berechnung des Biogas- oder Methanbildungspotentials lassen sich geeignete (multivariate und lineare) Regressionsmodelle ausgewählter Substrattypen nutzen (Tabelle 5). Hierbei wird ein funktionaler Zusammenhang zwischen den charakteristischen Nährstofffraktionen aus der Futtermittelanalyse und dem gemessenen Biogas- oder Methanbildungspotential aus labortechnischen Batchversuchen unterstellt. Die verfügbaren Modellansätze unterscheiden sich entsprechend in den berechneten Biogaskomponenten, den benötigten Kenngrößen der Futtermittelanalyse und den zur Modellerstellung und -validierung verwendeten Substraten. Dabei besitzen insbesondere die Strukturkohlenhydrate (Cellulose, Hemicellulose oder Lignin) der erweiterten Futtermittelanalyse nach van Soest [1] häufig einen signifikanten Einfluss auf das Berechnungsergebnis.

Tabelle 5: Substratspezifische Regressionsmodelle zur Bestimmung des Biogas- oder Methanbildungspotentials

Quelle	Gasphase	Kenngrößen	Substrate
Amon et al. 2006 [26]	CH ₄	XP, XL, XF, NfE	Energiepflanzen (Mais und Getreide) und Gras
Amon et al. 2007 [27]	CH ₄	XP, XL, CL, HC	Mais
Dandikas et al. 2014 [28]	Biogas CH ₄	HC, ADL	Energiepflanzen (Getreide, Mais, Kartoffeln, Zuckerrübe, Sonnenblumen und Triticale)
Dandikas et al. 2015 [29]	Biogas CH ₄	CP, HC, ADL	Gras und Leguminosen
Gunaseelan 2006 [30]	CH ₄	XC, ADL, ADF, N, XA	Obst, Gemüse, Bioabfall, Sorghum und Napiergras
Kaiser 2007 [31]	Biogas CH ₄	XP, XL, XF, NfE zusätzlich HC, CL, ADL	Energiepflanzen (Mais, Zuckerrübe und Erbsen), Stroh, Hanf, Gras und Miscanthus
Rath et al. 2013 [32]	Biogas	XL, HC, SU, ADL	Mais

Stoffel und Köhler 2012 [33]	CH ₄	ADL, XS	Mais
Thomsen et al. 2014 [34]	CH ₄	CL, HC, ADL	Lignocellulosehaltige Biomasse
Triolo et al. 2011 [35]	CH ₄	CL, ADL, ADF, NDF	Energiepflanzen und Gülle

XA = Rohasche, XP = Rohprotein, XL = Rohfett, XF = Rohfaser, XC = Rohkohlenhydrate, NfE = Stickstofffreie-Extraktstoffe, CL = Cellulose, HC = Hemicellulose, XS = Rohstärke, ADF = Säure-Detergenz-Faser (*acid detergent fiber*), ADL = Säure-Detergenz-Lignin (*acid detergent lignin*), NDF = Neutral-Detergenz-Faser (*neutral detergent fiber*), SU = Zucker und N = Stickstoff

Elementaranalyse

Auf Basis vereinfachter Reaktionsgleichungen lässt sich das stöchiometrische Gaspotential (Methan und Kohlenstoffdioxid) durch die elementare Substratzusammensetzung an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmen (Tabelle 6). Entsprechend müssen die Summenformeln (C_aH_bO_c oder C_aH_bO_cN_dS_e) der betrachteten Substrate bzw. vergärbaren Substratbestandteile bekannt sein. Grundsätzlich lassen sich somit die Gärprodukte bei vollständigem Umsatz der fermentierbaren Nährstoffe anhand der Reaktionsgleichungen (Bruttostöchiometrie) von Buswell und Müller [36] oder Boyle [37] berechnen (Gleichung 2 und Gleichung 3). Um zusätzlich den Anteil der gebildeten Bakterienbiomasse abzubilden, lässt sich die Stöchiometrie in Anlehnung an McCarty [38] zudem durch die empirische Summenformel C₅H₇O₂N der mikrobiellen Biomasse erweitern (Gleichung 4).

Tabelle 6: Vereinfachte Reaktionsgleichungen zur stöchiometrischen Berechnung des Biogas- und Methanpotentials

Buswell und Müller [36]	
$C_aH_bO_c + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right)H_2O \rightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4}\right)CO_2 + \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4}\right)CH_4$	Gleichung 2
Boyle [37]	
$C_aH_bO_cN_dS_e + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2}\right)H_2O \rightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4}\right)CO_2$ $+ \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4}\right)CH_4 + dNH_3 + eH_2S$	Gleichung 3
McCarty [38] und Boyle [37]	
$C_aH_bO_cN_d + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} - 3\alpha\right)H_2O \rightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} - \frac{5\alpha}{2}\right)CO_2$ $+ \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{5\alpha}{2}\right)CH_4 + (d - \alpha)NH_3 + \alpha C_5H_7O_2N$	Gleichung 4

Grundsätzlich sind die einzelnen Reaktionsgleichungen nur auf die anaerob abbaubaren Inhaltsstoffe – wie beispielsweise polymeren Hexosen [C₆H₁₀O₅]_n oder Pentosen [C₅H₈O₄]_n – der eingesetzten Substrate zu beziehen. Da bei der Elementaranalyse von komplexen landwirtschaftlichen Substraten und Reststoffen keine Unterscheidung zwischen organischem oder fermentierbarem Kohlenstoff erfolgt, ist eine zusätzliche Korrektur des berechneten Gasbildungspotentials durch einen Fermentationsquotienten erforderlich. Auch der Substratbedarf für mikrobielle Wachstumsprozesse ist bei der Berechnung nach Buswell und Müller (Gleichung 2) oder Boyle (Gleichung 3) zusätzlich zu berücksichtigen.

Brennwert

Der Brennwert definiert die chemische gebundene Energie eines Brennstoffes, welche bei der Verbrennung und abschließenden Abkühlung (einschließlich Kondensation bei 25 °C) freigesetzt wird [39]. Um eine aussagekräftige Substratbewertung an Biogasanlagen zu ermöglichen, ist der Brennwert dabei ebenfalls auf den anaerob nutzbaren Energieanteil zu beschränken. Auf Basis eines Fermentationsquotienten wird der gemessene Brennwert dabei anhand des Energiepotenzials der nicht abbaubaren Organik korrigiert [13]. So lässt sich die abbaubare oTS beispielsweise über den Ligningehalt bestimmen und folgerichtig durch den spezifischen Brennwert von Lignin mit maximal 25,6 MJ kg⁻¹ [40–42] vom vollständigen Brennwert der Probe subtrahieren. Zusätzlich ist auch die Energiemenge für mikrobielles Wachstum zu berücksichtigen.

Grundsätzlich lässt sich der resultierende Brennwert der eingesetzten Substrate somit direkt zur energetischen Substrat- oder Effizienzbewertung verwenden oder aber anhand des Brennwertes von Methan (39,80 kJ L⁻¹ CH₄) in ein entsprechendes Methanpotential umrechnen (Tabelle 1). Dabei sind bis heute keine präzisen Daten zur Fermentierbarkeit oder dem Brennwert nicht fermentierbarer Substratbestandteile vielfältiger Substrate und Reststoffe bekannt.

2.1.2 Batchversuche

Neben einzelnen Analysenverfahren werden üblicherweise Ergebnisse aus diskontinuierlichen Vergärungsversuchen (Batchversuche) zur Charakterisierung der eingesetzten Substrate verwendet [6]. Batchversuche werden in unterschiedlichen Versuchsaufbauten im Maßstab von 0,1 bis 30 L Reaktoren durchgeführt. Zur Versuchsdurchführung ist ein gasdichter und temperierter Reaktor mit geeigneter Meß- und Versuchstechnik zur Gaserfassung und Durchmischung (und ggf. Methangehaltsmessung) erforderlich (Abbildung 8).

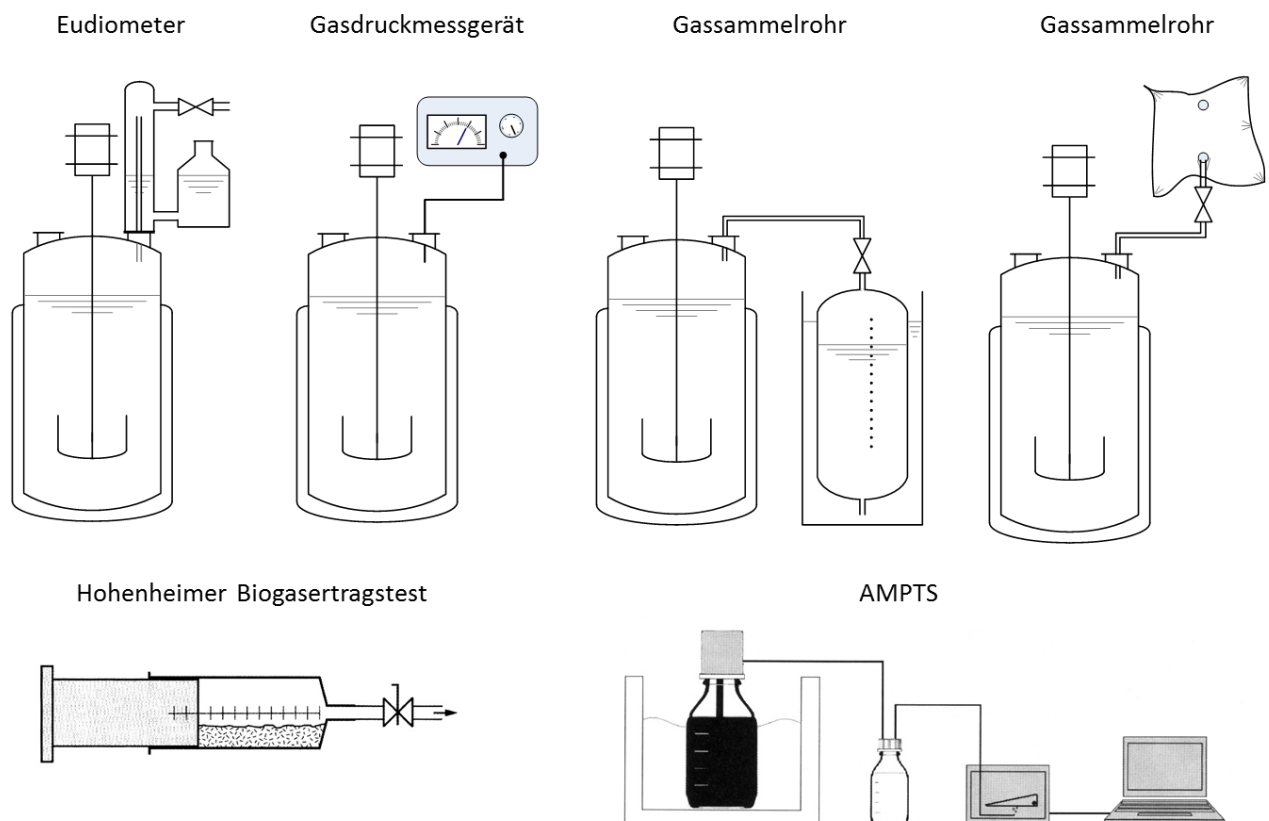
Grundsätzlich wird das zu untersuchende Substrat gemeinsam mit geeignetem Impfmateriale (Inokulum) unter anaeroben Bedingungen zu Biogas abgebaut. In einer zusätzlichen Nullprobe wird ausschließlich die Gasbildung des Inokulums gemessen. Durch Differenzbildung zwischen Substrat- und Nullversuch lässt sich dann die substratspezifische Biogas- bzw. Methanproduktion ermitteln. Dabei wird der Endwert aus Batchversuchen häufig mit dem Biogasbildungspotential der eingesetzten Substrate gleichgesetzt. Inwieweit der experimentelle Endwert im Batchversuch tatsächlich das maximale Methanpotential der jeweiligen Substrate repräsentiert oder nur einen individuellen Methanertrag darstellt, ist bis heute nicht abschließend geklärt [43–45].

Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus Batchversuchen zu gewährleisten sind die Anforderungen der einschlägigen Richtlinien und Methodenvorschriften [6, 46–49] bei der Versuchsdurchführung einzuhalten. Insbesondere die

- Vorbehandlung und Lagerung der eingesetzten Substrate
- Herkunft, Vorbehandlung und Lagerung des verwendeten Inokulums
- Bestimmung der analytischen Kenngrößen (TS, oTS sowie TS-Korrektur)
- Messtechnik zur Gasvolumen- und -konzentrationsmessung
- Durchmischung, aktives Reaktionsvolumen und Temperatur

- Versuchsansatz (Inokulum-Substrat-Verhältnis)
- Abbruch- und Qualitätskriterien ausgewählter Richtlinien
- Datenverarbeitung und Berechnungen (Normierung der Gasproduktion)

besitzen mitunter einen erheblichen Einfluss auf das Versuchsergebnis und sind (soweit möglich) anhand der entsprechenden Vorgaben in den Methodenvorschriften zu berücksichtigen. Trotz der Einhaltung verfügbarer Richtlinien können die zahlreichen Einflussfaktoren, vielfältige Messtechnik und die Verwendung von biologisch aktiven Medien (Inokula) bei gleichem Probenmaterial zu Abweichungen zwischen einzelnen Laboren bzw. unterschiedlichen Versuchsansätzen führen.



Quellen: Abbildung oben: Mark Paterson (KTBL); Abbildung unten links: Helfrich und Oechsner [50]; Abbildung unten rechts: Bioprocess Control (*Automatic Methane Potential Test System, AMPTS*) aus der VDI-Richtlinie 4630 [6]

Abbildung 8: Typische Versuchssysteme zur Durchführung von diskontinuierlichen Vergärungsversuchen (Batchtestes)

Aktuelle Untersuchungen im Rahmen praxisnaher Forschung [43, 51, 52] als auch nationale und internationale Ringversuche [53–61] liefern dabei wichtige Anhaltspunkte, um die bestehenden Methodenvorschriften hinsichtlich einer präzisen und standardisierbaren Versuchsdurchführung zu verbessern. Um eine systematische, laborübergreifende Qualitätsverbesserung der Biogaslabore bei der Bestimmung der Gaserträge in Batchversuchen zu erreichen, sah sich auch das KTBL zusammen mit der VDLUFA früh dazu veranlasst, regelmäßig Ringversuche für die Bestimmung von Gaserträgen in Batchversuchen anzubieten, um aus den Abweichungen zwischen den Laboren die Ursachen der Messunsicherheiten erkennen und beseitigen zu können.

KTBL/VDLUFAs Ringversuch Biogas

Ringversuche spielen bei der Qualitätsüberwachung von Laboren eine zentrale Rolle, da sie den Laboren die Möglichkeit bieten, ihre Leistungsfähigkeit zu prüfen und objektiv darzustellen. Denn die tatsächliche analytische Leistung eines Labors kann am besten im Vergleich mit anderen Laboratorien überprüft werden. Dafür erhalten die teilnehmenden Labore zur gleichen Zeit identische Proben, die sie nach einheitlichen Methoden wie im jeweiligen Labor üblich analysieren. Anhand der anschließenden Ringversuchsauswertung lassen sich Aussagen über die Messgenauigkeit der Labore treffen.

In Deutschland haben sich die VDI-Richtlinie 4630 [6] und die VDLUFAs Methodenbeschreibung [46] etabliert, um die Versuchsdurchführung von Gärtests in den Laboren anzugleichen und um verlässliche Ergebnisse zu erzielen. Trotz der etablierten Methodenvorschriften ist es für die Labore unabdingbar, sich regelmäßig einem laborübergreifenden Vergleich zu stellen um ihre Leistungsfähigkeit zu prüfen und objektiv darzustellen. Die Teilnahme am Ringversuch dient dem Labor als Qualitätssicherungsmaßnahme und den nachfragenden Stellen als vertrauensbildende Maßnahme.

Das Ziel der KTBL/VDLUFAs Ringversuche Biogas ist im Wesentlichen, die übergreifende Qualitätssicherung der Biogaslabore bei der experimentellen Bestimmung der Biogasbildungspotentiale oder auch des Restgaspotentials mittels diskontinuierlicher Laborversuche (Batchtests). Dazu werden mögliche Einflussfaktoren und Ursachen der Abweichungen in den Messergebnissen analysiert, um so die Messgenauigkeit der Biogaslabore zu erhöhen. Dadurch wird eine bessere Vergleichbarkeit und höhere Genauigkeit der Ergebnisse von Gärversuchen erreicht. Mit der Reduzierung der Analysefehler und der damit einhergehenden Verbesserung der Datenqualität steigt auch die Qualität der Datenbasis für die KTBL-Richtwerte [3, 4] und die Akzeptanz der Richtwerte in der Praxis.

2.2 Bestimmung des Biogasertrags

Grundsätzlich ermöglicht der Vergleich zwischen dem substratspezifischen Biogasbildungspotential und dem tatsächlichen Biogasertrag im realen Anlagenbetrieb eine direkte Effizienzbewertung der Gärstrecke. Entsprechend den unterschiedlichen Verfahren zur Berechnung des maximalen Biogasbildungspotentials stehen nun auf Basis der verfügbaren Mess- und Bilanzierungsmethoden auch vielfältige Möglichkeiten zur experimentellen oder theoretischen Bestimmung des verfahrensspezifischen Biogasertrags zur Verfügung.

2.2.1 Massenbilanzierung

Für die Entwicklung und den effizienten Betrieb von Biogasanlagen ist die Kenntnis des Abbauverhaltens der einzelnen Substrate bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen von entscheidender Bedeutung. Dabei bietet die Massenbilanzierung zusammen mit der Erfassung prozessbegleitender Messwerte und Laboranalysen vielfältige Möglichkeiten für eine realitätsnahe Anlagenauslegung und kontinuierliche Effizienzbewertung der Gärstrecke [16].

Bei der Biogasgewinnung ist es üblich, den Abbaugrad der oTS zu berechnen. Dieser ist gemäß der VDI-Richtlinie 4630 als die „auf den Ausgangsgehalt des Substrats bezogene Verminderung der Konzentration an organischer Substanz durch anaeroben Abbau“ [6] definiert. Der erzielte Abbaugrad ist jedoch sowohl von der Qualität der Substrate als auch von der Effizienz ihrer verfahrenstechnischen Ausnut-

zung abhängig. Eine Bilanzrechnung als Mittel der Effizienzkontrolle von Anlagekonzepten und Anlagenbetrieb ist deshalb nur dann sinnvoll, wenn die mit den jeweiligen Substraten potentiell mögliche Biogasproduktion als Maßstab dient. Wirkungsgrad der Fermentation und stöchiometrisches Gasbildungspotential müssen deshalb auf die unter anaeroben Bedingungen tatsächlich mikrobiell abbaubaren Substratbestandteile bezogen werden [62].

Methoden zur Massenbilanzierung einer Biogasanlage [16]

Um eine vollständige Massenbilanz erstellen zu können, ist zu Beginn ein definierter Bilanzraum festzulegen (Abbildung 9). Im jeweiligen Anwendungsfall ist es dabei möglich, die Systemgrenze auf das gesamte Anlagenkonzept einschließlich mehrerer Fermenterestufen und zusätzlicher Aggregate zur Substrat-, Gärrest- oder Biogasaufbereitung zu erweitern. Findet eine Gärrestrückführung statt, ist es unter Umständen sinnvoll, die Rückführung innerhalb der Systemgrenze zu belassen, um somit das Rezirkulat nicht zusätzlich bilanzieren zu müssen.

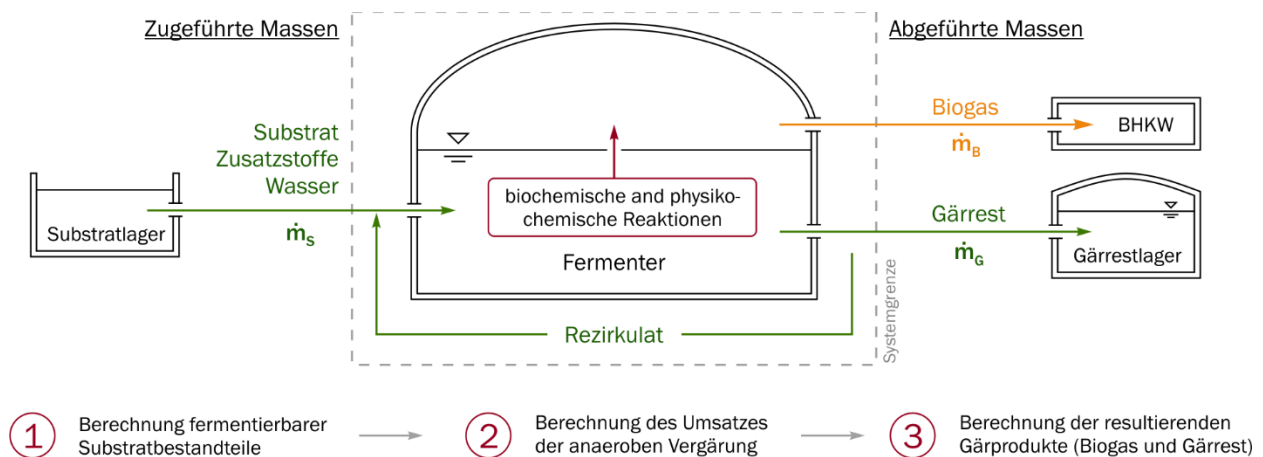


Abbildung 9: Systematische Vorgehensweise zur Massenbilanzierung einer Biogasanlage [16]

Die dem System zugeführten Massen beinhalten in der Regel die eingesetzten Substrate sowie zusätzliche Additive (Spurenelemente, Enzyme oder Präparate zur H₂S-Bindung) und Wasser. Das gebildete Biogas und der Gärrest verlassen den Prozess als abgeführte Massen. Im stationären Betrieb eines kontinuierlich betriebenen Fermenters ergibt sich die allgemeine Massenbilanz entlang der Systemgrenze entsprechend der hier verwendeten Symbolik (siehe Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen) damit wie folgt:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_S - \dot{m}_G - \dot{m}_B = 0 \quad \text{mit} \quad \dot{m}_B = \frac{\dot{V}_B}{\rho_B} \quad \text{Gleichung 5}$$

Die zugeführte Substratmischung – einschließlich möglicher Zusatzstoffe und Prozesswassermengen – wird als bekannt vorausgesetzt. Ausgehend von den fermentierbaren Substratbestandteilen der zugeführten Frischmassen (FM), lässt sich unter Nutzung der vorhandenen Messdaten über den jeweiligen Umsatz im Fermenter auf die resultierenden Mengen und die Eigenschaften der Gärprodukte schließen.

① Berechnung fermentierbarer Substratbestandteile

Eine belastbare Charakterisierung der zugeführten Substrate ist die Voraussetzung für eine aussagekräftige Massenbilanzierung einer Biogasanlage. Grundsätzlich lässt sich die FoTS anhand der verfügbaren Methoden von Weißbach [7, 8, 10, 11] oder über den Ligningehalt (Kapitel 2.1.1) direkt berechnen. Zusätzlich kann die FoTS auch auf Basis der Futtermittelanalyse durch Summierung der einzelnen Nährstofffraktionen an fermentierbaren Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten bestimmt werden. Auch eine entsprechende Umrechnung des Methanpotentials oder korrigierten Brennwertes [13] kann zur Approximation der fermentierbaren Substratbestandteile (FoTS) verwendet werden (Tabelle 1).

② Berechnung des Umsatzes der anaeroben Vergärung

In chemischen Reaktionstechnik wird der Umsatz über das Verhältnis der umgesetzten Stoffmenge zur eingesetzten Stoffmenge bestimmt und bezieht sich folglich nur auf die potentiell umsetzbaren Reaktanten [63]. In diesem Sinne lässt sich der Begriff Umsatz auch auf die FoTS für die Bilanzierung und Effizienzbewertung bei der anaeroben Vergärung im Biogasprozess verwenden. Grundsätzlich existieren in Abhängigkeit von den verfügbaren Messdaten unterschiedliche Möglichkeiten, den Umsatz zu berechnen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Möglichkeiten zur Berechnung des Umsatzes der FoTS im anaeroben Biogasprozess [16]

Biogas und Restgasmessung	
<u>Biogasertrag:</u> $\eta_{\text{FoTS}} = \frac{\dot{V}_B}{\dot{m}_S \cdot \text{TS}_S \cdot \text{FoTS}_S \cdot Y_{\text{FoTS}}}$	Gleichung 6
<u>Restgaspotential:</u> $\eta_{\text{FoTS}} = \frac{\text{TS}_S \cdot \text{FoTS}_S \cdot Y_{\text{FoTS}} - Y_G}{\text{TS}_S \cdot \text{FoTS}_S \cdot Y_{\text{FoTS}} \cdot (1 - Y_G \cdot \rho_B)}$	Gleichung 7
Reaktionskinetik	
$\eta_{\text{FoTS}} = \frac{k \cdot \text{HRT}}{1 + k \cdot \text{HRT}}$	Gleichung 8
Gärrestanalyse (oTS und TS)	
<u>organischer Trockensubstanzgehalt:</u> $\eta_{\text{FoTS}} = \frac{1}{\text{FoTS}_S \cdot (1 - f_x)} \cdot \left(1 - \frac{1 - \text{oTS}_S}{1 - \text{oTS}_G}\right)$	Gleichung 9
<u>Trockensubstanzgehalt:</u> $\eta_{\text{FoTS}} = \frac{1}{\text{FoTS}_S \cdot [1 - f_x - \text{TS}_G \cdot (1 - f_x + f_w)]} \cdot \left(1 - \frac{\text{TS}_G}{\text{TS}_S}\right)$	Gleichung 10

η_{FoTS} = Umsatz FoTS [-], \dot{V}_B = Biogasvolumenstrom [$\text{m}^3 \text{d}^{-1}$], \dot{m}_S = Massenstrom Substrat [kg d^{-1}], TS_S = Trockensubstanzgehalt Substrat [$\text{kg TS kg}^{-1} \text{FM}$], FoTS_S = fermentierbarer organischer Trockensubstanzgehalt Substrat [$\text{kg FoTS kg}^{-1} \text{TS}$], Y_{FoTS} = stöchiometrisches Biogasbildungspotential FoTS [$\text{L kg}^{-1} \text{FoTS}$], Y_G = Restgaspotential [$\text{L kg}^{-1} \text{FM}$], ρ_B = Dichte Biogas [kg m^{-3}],

k = Reaktionskonstante erster Ordnung [d⁻¹], HRT = Verweilzeit [d], oTS_G = organischer Trockensubstanzgehalt Gärrest [kg oTS kg⁻¹ TS], TS_G = Trockensubstanzgehalt Gärrest [kg TS kg⁻¹ FM], oTS_S = organischer Trockensubstanzgehalt Substrat [kg oTS kg⁻¹ TS], TS_S = Trockensubstanzgehalt Substrat [kg TS kg⁻¹ FM], f_x = Substratbedarf für mikrobielles Wachstums [kg X kg⁻¹ FoTS], f_w = stöchiometrischer Wasserbedarf [kg H₂O kg⁻¹ FoTS]

In Bezug auf Umsatzberechnung der gesamten Gärstrecke ist es dabei ausreichend, die zu- und abgeführten Massenströme der Gesamtanlage zu betrachten, sodass auch umfangreiche Anlagenkonzepte mit einer Vielzahl an Fermenterstufen anhand der Analyse der zugeführten FoTS und der resultierenden Masse und Zusammensetzung im Gärrestlager oder der aggregierten Gasproduktion (bzw. Stromproduktion) aller Fermenter bilanziert werden können.

③ Berechnung der resultierenden Gärprodukte (Biogas- und Gärrest)

In Abhängigkeit von den fermentierbaren Substratbestandteilen und deren spezifischem Umsatz lassen sich die resultierenden Mengen und charakteristischen Eigenschaften der erzeugten Fermentationsprodukte (Biogas und Gärrest) anhand der Bilanzierung der eingesetzten Massenströme eindeutig bestimmen [16] und in einem praxisnahen Kalkulationsschema darstellen (Abbildung 10).

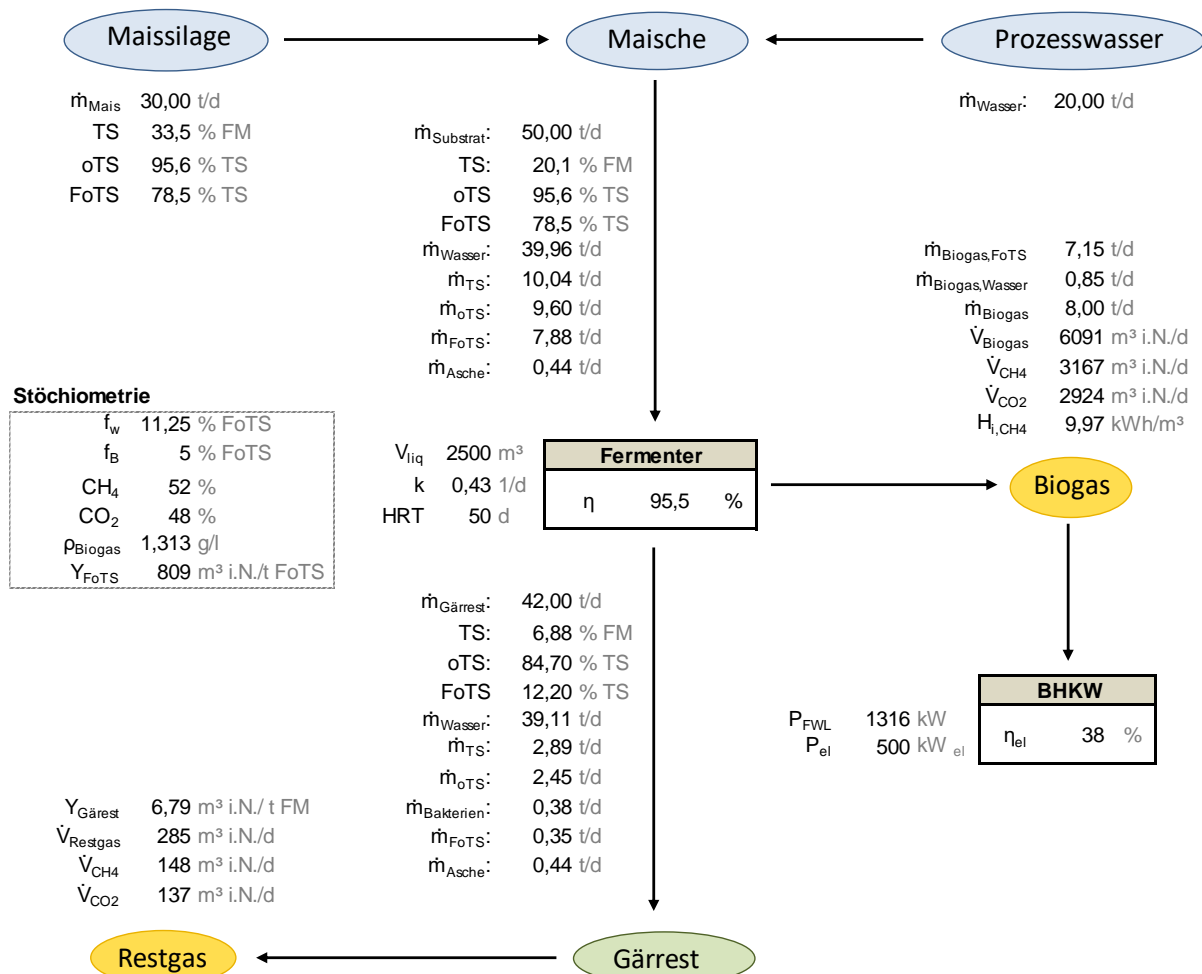


Abbildung 10: Praxisnahe Massenbilanzierung am Beispiel der Monofermentation von Maissilage [16]

2.2.2 Vereinfachte Reaktionsmodelle

Seit Ende der 60er Jahre sind eine Vielzahl dynamischer Modelle zur Berechnung unterschiedlicher Kenngrößen der anaeroben Biogasproduktion entwickelt worden [15]. Die verschiedenen Modellansätze unterscheiden sich dabei stark in der Anzahl der modellierten Zustandsgrößen und Prozessstufen [64, 65]. Einfache Modelle sind mitunter stark an den jeweiligen Prozesszustand gebunden und lassen sich nur begrenzt auf abweichende Substrate oder Betriebsbedingungen übertragen. Komplexe Modelle – wie beispielsweise das Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) [66] – sind häufig strukturell nicht identifizierbar [67] und können bis heute nicht automatisiert an Praxisanlagen eingesetzt werden, da gewöhnlich nur ein Bruchteil der für die Modellanpassung notwendigen Messdaten in der erforderlichen Quantität und Qualität vorhanden ist [68, 69].

Obwohl bereits detailliertes Wissen und langjährige Erfahrung in der mathematischen Modellierung [64, 64, 70] und Prozessüberwachung [71, 72] der anaeroben Fermentation existiert, lassen sich modellbasierte Zustandsbeobachter oder Regelungsverfahren aufgrund der komplexen Modellstrukturen und der individuellen Anpassung zur Parameteridentifikation oder Substratcharakterisierung nicht standardisiert an landwirtschaftlichen Biogasanlagen einsetzen. Untersuchungen zur Simulation der Vergärung typischer Energiepflanzen und Wirtschaftsdünger beschränken sich üblicherweise auf den wissenschaftlichen Einsatz des etablierten ADM1 und bieten für die robuste Anwendung im großtechnischen Anlagenbetrieb keine praxisnahen Handlungsansätze [15]. Zusätzlich sind aktuelle Veröffentlichungen zur Simulation und Prozessführung von Biogasanlagen [73–77] auf Basis des zweistufigen Modells von Bernard et al. [78] bekannt.

Im Rahmen der Substrat- oder Effizienzbewertung ermöglichen einstufige Modellstrukturen und Bruttobilanzen die kinetische Auswertung von diskontinuierlichen Vergärungsversuchen [79, 80] oder eine allgemeine Massenbilanzierung im stationären Betriebszustand (siehe Kapitel 2.2.1). So lassen sich auf Basis einer Reaktion erster Ordnung ein- oder zweistufige Prozessmodelle mit unterschiedlich schnell abbaubaren Substratfraktionen zur Simulation von Batchversuchen verwenden (Abbildung 11). Dabei werden entsprechend vereinfachte Reaktionsmodelle jedoch nur selten zur Simulation kontinuierlich bzw. dynamisch betriebener Biogasreaktoren verwendet.

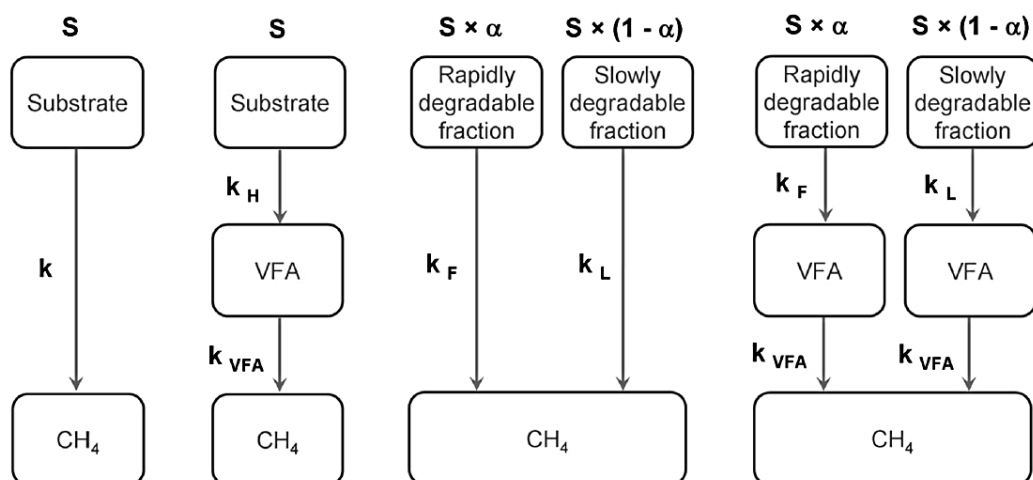


Abbildung 11: Vereinfachte Reaktionsmodelle zur Simulation von Batchversuchen [79]

Im Vergleich zu den etablierten Modellansätzen zeigen aktuelle Untersuchungen deutlich, dass auch vereinfachte Modellstrukturen die entscheidenden Umwandschritte beinhalten und somit für die derzeitige Messwerterfassung an Praxisanlagen klare Vorteile besitzen [14, 15]. Für die praxisnahe Simulation des Biogasertrags werden neben dem Biogasbildungspotential (Kapitel 2.1) dabei auch die charakteristischen Abbaukinetiken der einzelnen Substrate- bzw. Substratbestandteile benötigt. Grundsätzlich existieren in der klassischen Reaktions- und Verfahrenstechnik zahlreiche Methoden, um kinetische Modellparameter anhand von aussagekräftigen Versuchsdaten (Batch oder kontinuierlich) zu identifizieren [15, 81, 82]. In der großtechnischen Biogaspraxis kommen diese Verfahren bis heute jedoch nur selten zum Einsatz, sodass substratspezifischen Reaktionskonstanten in erster Näherung lediglich anhand von Batchversuchen bestimmt werden [79, 83, 84]. Dabei ist die Übertragbarkeit der im Labormaßstab gewonnen kinetischen Kenngrößen auf den realen Prozesszustand einer kontinuierlich betriebenen Labor- oder Praxisanlage bisher noch nicht im Detail nachgewiesen worden.

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Arbeiten im Verbundvorhaben fanden in enger Abstimmung zwischen den beteiligten Projektpartnern DBFZ und KTBL statt. Schwerpunkt der Zusammenarbeit war die Planung und Auswertung der KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas. Ziel war es, mögliche Einflussfaktoren bei der Durchführung von Batchversuchen zu identifizieren, um somit die Aussagekraft und Präzision der Versuchsergebnisse der teilnehmenden Labore zu erhöhen und die Ursachen bei stark abweichenden Messergebnissen zu ermitteln. Bei der Identifizierung auffälliger Labore (Jahrgänge 2013 bis 2016) sowie bei der Erstellung der Auswertungsberichte der jeweiligen Ringversuchsjahrgänge war Dr. Peter Tillmann von der VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH als Projektpartner der KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas maßgeblich beteiligt.

KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuche Biogaserträge“

Die Projektpartner wurden in den Arbeitspaketen 2 und 7 von den Mitgliedern der KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuche Biogas“ unterstützt. Die KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogaserträge“ begleitet seit Beginn der KTBL/VDLUFA-Ringversuche im Jahre 2006 die Durchführung, die fachliche Diskussion der Ergebnisse sowie die praxisnahe Ursachenforschung. Die Arbeitsgruppe setzt sich aus acht Expertinnen und Experten aus Wissenschaft und Praxis mit fundierten Laborkenntnissen zusammen (Tabelle 8).

Tabelle 8: Mitglieder der KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogaserträge“

Mitglied	Einrichtung
Dr. Manfred Bischoff	LUFA Nord-West
Florian Ebertseder	Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft
Dr. Christiane Herrmann	Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e.V.
Gabriele Meißauer	Schmack Biogas Service GmbH
Dr. Hans Oechsner (Vorsitzender)	Universität Hohenheim
Dr. Susanne Ohl	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Dr.-Ing. Jürgen Pröter	Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH
Dr. Peter Tillmann	VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH

Gemeinsam mit Arbeitsgruppe war es möglich, projektspezifische Fragestellungen im Rahmen der Ringversuche zu untersuchen. So wurden während der Projektlaufzeit ausgewählte Substratproben im Ringversuch eingesetzt oder die Inhalte und Auswertung der versuchsbegleitenden Fragenbögen ausführlich diskutiert und weiterentwickelt. Zusätzlich waren die Mitglieder der Arbeitsgruppe bei der Erstellung des praxisnahen Leitfadens im Kapitel zur Methodenbeschreibung und Bewertung der Aussagekraft von Batchversuchen als Lektoren tätig.

Universität Hohenheim

Im Rahmen der Versuchsdurchführung an der Biogasanlage „Unterer Lindenhof“ fand eine enge Zusammenarbeit des DBFZ mit der Universität Hohenheim statt. Entsprechend der in einem Unterauftrag vereinbarten Leistungen zum Anlagenbetrieb wurden die konkreten Versuchsbedingungen sowie die erforderliche Datenerfassung gemeinsam mit den wissenschaftlichen Mitarbeitern der Universität Hohenheim geplant und durchgeführt. Auch die Probenahme und -lagerung sowie der Probenversand erfolgte in enger Abstimmung mit dem DBFZ, um eine ausreichend detaillierte und belastbare Datengrundlage für die weiterführende Auswertung (Massenbilanzierung) zu gewährleisten.

Institut für angewandte Informatik e.V. (InfAI)

Die Webanwendung zur Substrat- und Effizienzbewertung an Biogasanlagen (Arbeitspaket) wurde vom DBFZ in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für angewandte Informatik (InfAI) der Universität Leipzig entwickelt. Auf Basis der projektspezifischen Anforderungen wurde gemeinsam die Struktur der Webanwendung entworfen. Anhand der ausführlichen Dokumentation der erforderlichen Berechnungsgleichungen durch das DBFZ erfolgte die konkrete Implementierung in einem Unterauftrag durch das InfAI. Abschließend wurden alle erforderlichen Programmdateien sowie die anwendungsspezifische Dokumentation zur Integration der Webanwendung auf die Webseite des DBFZ übergeben.

Biogasmessprogramm III

Im Rahmen der Projektbearbeitung im dritten Biogasmessprogramm (BiMePro3, FNR/BMEL, FKZ 22403515) wurden bei der Messdatenerfassung und der daraus resultierenden Anlagenbewertung zum Teil ähnliche Fragestellungen wie im vorliegenden Verbundvorhaben bearbeitet. Entsprechend konnten die entwickelten Methoden zur Effizienzbewertung oder Massenbilanzierung auch im Biogasmessprogramm diskutiert und angewendet werden. Ergebnisse zur Vergleichbarkeit von Laboranalysen unterschiedlicher Forschungseinrichtungen aus dem Biogasmessprogramm wurden als wertvolle Hinweise zu möglichen Messunsicherheit im vorliegenden Projekt genutzt. Für die Bilanzierung einer großtechnischen Praxisanlage (AP6) wurde zudem eine Biogasanlage aus dem Biogasmessprogramm ausgewählt, welche durch zusätzliche Beprobung und Analysen auch im Rahmen des vorliegenden Vorhabens ausgewertet werden konnte.

II. Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

Im Folgenden werden die zentralen Ergebnisse des Forschungsvorhabens anhand der einzelnen Arbeitspakete beschrieben und diskutiert. Da einzelne Analyseergebnisse von Substraten oder Gärmedien ohne einen Bezug zu einem bestimmten Berechnungsverfahren zur Substrat- und Effizienzbewertung wenig Aussagekraft besitzen, wird das erste Arbeitspaket zur analytische Charakterisierung praxisrelevanter Substrate (AP1) nur in Verbindung mit den entsprechenden Methoden zur stöchiometrischen Berechnung des Biogasbildungspotentials (AP3) oder der Prozessbilanzierung kontinuierlicher Labor- und Praxisversuche (AP4 bis 6) ausgewertet. Grundsätzlich wird neben der eigentlichen Laboranalyse das Untersuchungsergebnis erheblich von der Probenahme und Probenaufbereitung beeinflusst. Im Vergleich zur Genauigkeit der einzelnen Analyseverfahren besitzt die Repräsentativität der Probennahme, -lagerung und -aufbereitung dabei mitunter einen viel größeren Einfluss auf das resultierende Ergebnis der Substrat- oder Effizienzbewertung als die Analyse selbst. Entsprechend wurden insbesondere die einzelnen Laborergebnisse im KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas für eine repräsentative Darstellung der üblichen Messunsicherheiten in der Biogaspraxis verwendet. In diesem Sinne wurde auch im praxisnahen Leitfaden (AP7) ein Kapitel zur Probenahme (und Laborauswahl) ergänzt.

1.1 Experimentelle Bestimmung des Biogasbildungspotentials (AP 2)

Einflussfaktoren von Batchversuchen

Neben der versuchsbegleitenden Durchführung von Batchversuchen zur Bewertung des experimentellen Biogasbildungspotentials der in kontinuierlichen Labor- und Praxisversuchen (AP 5 und 6) eingesetzten Substrate, wurden ausgewählte Einflussfaktoren von Batchversuchen exemplarisch am DBFZ untersucht. Dabei stand sowohl der Ursprung des Inokulums als auch der verwendete Versuchsaufbau im Vordergrund der Untersuchungen (Abbildung 12).

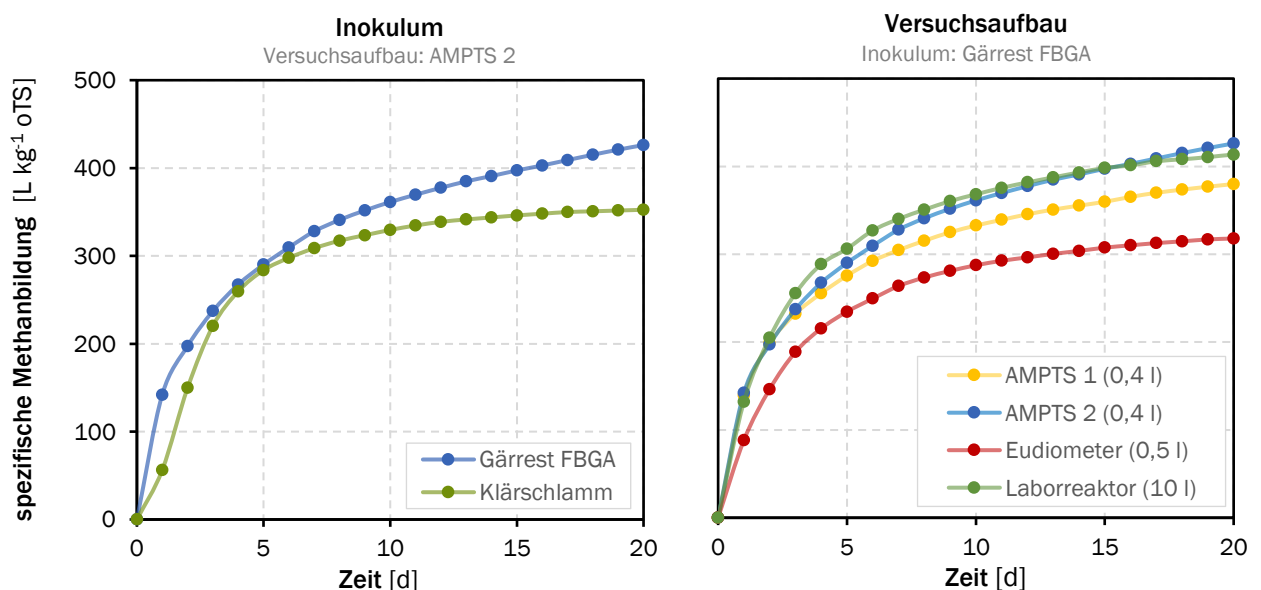


Abbildung 12: Einflussfaktoren (Inokulum und Versuchsaufbau) bei Batchversuchen

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass selbst in einem einzelnen Labor bei der Verwendung unterschiedlicher Inokula oder Versuchsaufbauten mit erheblichen Abweichungen und Streuungen der Versuchsergebnisse zu rechnen ist. Ein an das Substrat (Maissilage) angepasstes Inokulum (Gärrest FBGA: Monovergärung von Maissilage) ermöglicht dabei einen besseren Abbau als ein prozessfremdes Inokulum (Klärschlamm). Die Wahl des Inokulums besitzt dabei einen erheblichen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit und den experimentellen Endwert der kumulativen Methanbildung. Auch die am DBFZ vorhandenen Versuchsaufbauten (AMPTS, Eudiometer oder Laborreaktoren) mit den entsprechend unterschiedlichen Reaktionsvolumina (0,4 bis 10 L) weisen im experimentellen Endwert einen Unterschied von bis zu 100 L Methan kg^{-1} oTS auf. Dabei sind sowohl die sehr niedrigen Gaspotentiale der Eudiometermessungen als auch die vergleichsweise hohen Methanpotentiale (> 420 L kg^{-1} oTS) anhand des AMPTS II kritisch zu hinterfragen.

Die Ergebnisse der KTBL/VDLUFA Ringversuche Biogas bestätigen die vielfältigen Einflussfaktoren und Messunsicherheiten bei der Durchführung von Batchversuchen. So muss selbst bei standardisierten und homogenen Referenzsubstraten – wie beispielsweise mikrokristalliner Cellulose – weiterhin mit deutlichen Abweichungen zwischen den teilnehmenden Laboren gerechnet werden (Abbildung 13).

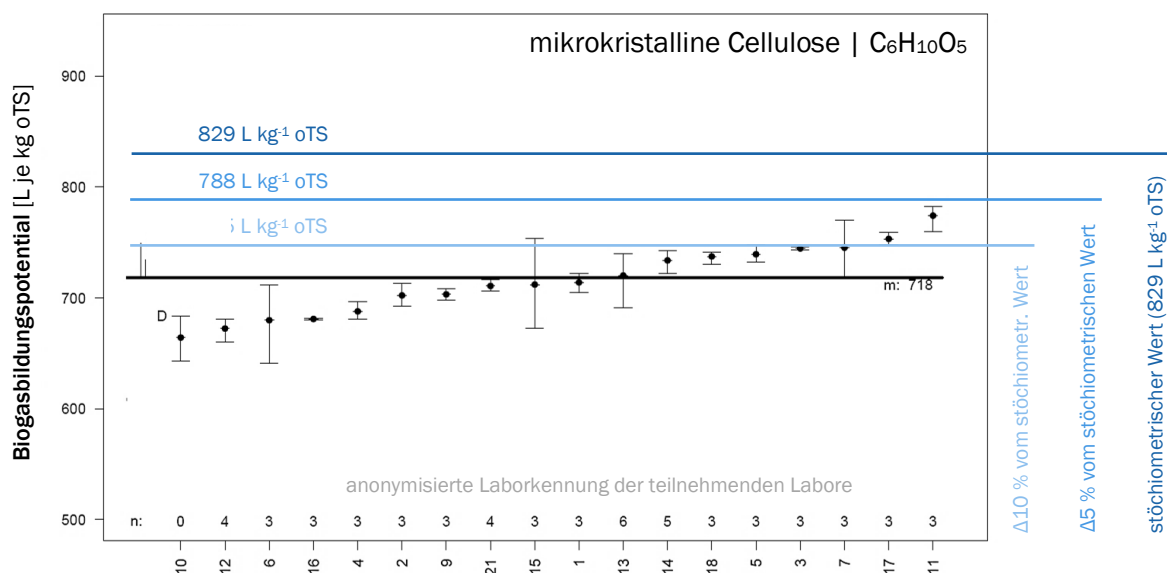


Abbildung 13: Auswertung des KTBL/VDLUFA Ringversuchs Biogas 2016 [59] hinsichtlich des Gaspotentials von Cellulose

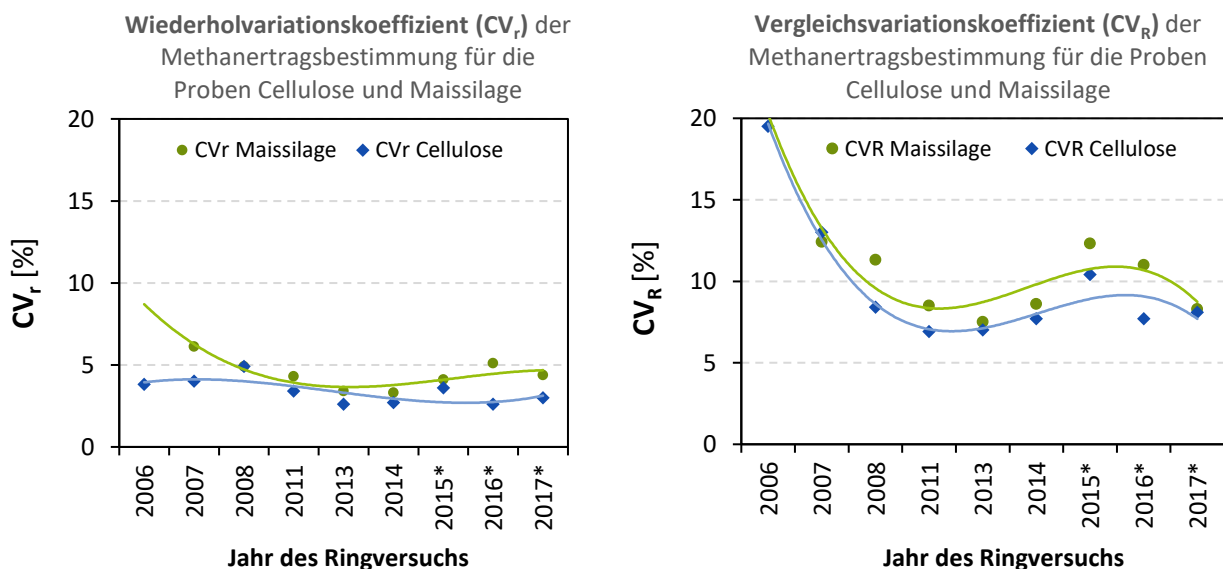
Dabei wird deutlich, dass der Mittelwert der Teilnehmer (718 L kg^{-1} oTS) nicht auch zwangsläufig den wahren Wert des Biogasbildungspotentials definiert. So lässt sich für mikrokristalline Cellulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) durch stöchiometrische Berechnungen ein Biogasbildungspotential von 829 L kg^{-1} oTS bestimmen. Unter Berücksichtigung eines Substratbedarfs von 5 bzw. bis zu 10 % für mikrobielle Wachstumsprozesse lässt sich damit ein Zielwert von 788 bzw. 745 L kg^{-1} oTS berechnen. Entsprechend lassen sich die mitunter stark abweichenden Versuchsergebnisse der einzelnen Labore nur durch großzügige Toleranzen – wie beispielsweise mit den Qualitätsvorgaben der VDI 4630 ($\pm 10\%$ von 746 L kg^{-1} oTS) – bestätigen. Auf Basis der vorherigen Untersuchungen wurde ab 2016 der theoretische Rechenwert von 745 L Biogas bzw. 372 L Methan kg^{-1} oTS als „wahrer Wert“ im KTBL/VDLUFA Ringversuch definiert.

KTBL/VDLUFA Ringversuche Biogas

In den vergangenen Jahren wurden umfangreiche Erfahrungen bei der Bestimmung der Methanpotentiale aus verschiedenen organischen Substraten erarbeitet und es gibt eine Reihe von Veröffentlichungen zur Vorgehensweise. Für die Durchführung im Labor haben sich die VDI-Richtlinie 4630 [6] und die VDLUFA-Methodenbeschreibung [46] etabliert, um die Versuchsdurchführung anzugleichen und um bei der Durchführung von Gärtests verlässliche Ergebnisse zu erzielen.

Ergebnisse vergangener Ringversuche

Seit 2006 werden vom Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL) zusammen mit der VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH (VDLUFA) Ringversuche für Biogaslabore durchgeführt, an denen inzwischen jährlich zwischen 20 und 30 Labore teilnehmen. Diese Labore beachten die vorgegebenen Richtlinien weitestgehend, sie arbeiten aber häufig mit unterschiedlichen Apparaturen, was auch zulässig ist. Die ersten Erkenntnisse aus der Betrachtung der Ringversuchsdaten von 2006 bis 2017 zeigen, dass sich die Analyseergebnisse über die Jahre der Ringversuche bei der Bestimmung der Biogas- bzw. Methanausbeute, trotz steigender Anforderungen an die Messungen, wechselnder Labore unter den Teilnehmern und variierender Teilnehmerzahl über die Jahre, zum Teil deutlich verbessern konnten [51]. Das zeigt besonders deutlich die Entwicklung der Wiederholvariationskoeffizienten (CV_r ; Beschreibung der Genauigkeit der Werte innerhalb des Labors) und Vergleichsvariationskoeffizienten (CV_R ; Beschreibung der Präzision zwischen den Laboren) für mikrokristalline Cellulose (Referenzstandard) und Maissilageproben aus dem Ringversuch Biogas (Abbildung 14).



* Änderung der Zielsetzung des Ringversuchs von der Prüfung der Umsetzung der VDLUFA-Methode (mit Plausibilitätskontrolle der eingehenden Labordaten) hin zur Qualitätsbeurteilung der Labore (ohne Plausibilitätskontrolle der eingehenden Labordaten).

Abbildung 14: Entwicklung des Variationskoeffizienten beim KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas (Jahrgänge 2006 bis 2017)

Zu Beginn der Ringversuche lag der CV_R -Wert des Methanertrages zwischen den Laboren bei 19,5 %. Durch den Vergleich des Versuchsaufbaus und der Ergebnisse wurde deutlich, dass die Abweichungen nicht auf die Art und Größe der jeweiligen Versuchseinrichtungen zurückzuführen sind. Vielmehr spielte die Vorgehensweise bei der Datenerfassung, die Genauigkeit von Methanmessgeräten, deren regelmäßige Kalibrierung, die rechnerische Auswertung unter Berücksichtigung der Bezugsgrößen für Normbedingungen und die Wasserdampfkorrektur bei Abweichungen eine deutliche Rolle [52]. Inzwischen lie-

gen die CV_R -Werte für den Methanertrag für Cellulose bei rund 8 %. Die Genauigkeit innerhalb des Labors (CV_L -Wert) konnte in den Jahren der Ringversuchsdurchgänge für den Methanertrag auf unter 3 % reduziert werden. Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Methanertragsbestimmung von Maissilage zeigt sich ein etwas anderes Bild. Der Wiederholvariationskoeffizient (CV_L) der Labore konnte von anfänglich über 6 % auf nun rund 4 % verbessert werden. Auch bei der Maissilage lagen die CV_R -Werte anfänglich sehr hoch (bei ca. 12 %), die Streuung konnte über die Jahre des Ringversuchs auf rund 8 % reduziert werden. Bei einem derartigen Substrat spielen mögliche natürliche Qualitätsunterschiede zwischen den Anbaujahren, der Einfluss der Zerkleinerungstechnik und der Einfluss der Silierung eine Rolle. Auch die Homogenität der Probe hat einen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Ringversuchsauswertungen der vergangenen Jahre, da die Maissilage unzerkleinert an die Labore verschickt wird und diese für den Ringversuch nach den im jeweiligen Labor üblichen Verfahren vorbereitet wird. Aus diesem Grund sind grundsätzlich höhere als auch stärker schwankende CV_R -Werte für die Maissilage im Vergleich zur Cellulose plausibel.

Es lässt sich anhand der Betrachtung der Ringversuch-Auswertung der bisherigen Durchgänge klar erkennen, dass sich die Teilnahme an Ringversuchen positiv auf die analytische Leistung der Labore auswirkt. Es zeigte sich aber auch, dass es unerlässlich ist, dass die grundlegenden Bedingungen der Richtlinien eingehalten werden, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Dies sind die Auswahl und Qualität des Inokulums, die passenden Mischungsverhältnisse aus Testsubstrat und Inokulum, gasdichte Versuchsaapparaturen, regelmäßig kalibrierte Messgeräte und eine korrekte Datenerfassung und Auswertung der Gaserträge.

Vor diesem Hintergrund und der Tatsache, dass die Auswertung des Ringversuchs nach anerkannten Qualitätsrichtlinien erstellt wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Analysewerte der Ringversuche eine ausreichend solide Datenlage für das vorliegende Verbundvorhaben darstellen. Entgegen der Darstellung für die Ringversuchsauswertung wurden für die Betrachtung im Forschungsvorhaben die Ausreißerwerte zur Identifizierung von Einflussgrößen und Fehlerquellen in die Datengrundlage wieder aufgenommen.

Auswertung der ringversuchsbegleitenden Fragebögen

Weniger belastbar ist die Datenlage aus den Rückmeldungen auf den im Vorhaben entwickelten Fragebogen zu methodischen Fragestellungen. Dies liegt zum einen an der mangelnden Bereitschaft einiger Labore zur Informationsbereitstellung. So wurden entweder Teile des Fragebogens nur lückenhaft beantwortet oder beschreibende Erläuterungen bzw. Antworten auf Nachfragen der Projektnehmer erfolgten nur sehr rudimentär. Daher konnten einige Fragestellungen nicht scharf ausgewertet werden oder fußen auf einer reduzierten Grundgesamtheit, da Angaben teilweise nicht berücksichtigt werden konnten. Von 6 Laboren (17 %) fehlt sogar jegliche Rückmeldung auf den Fragebogen, was die Belastbarkeit der Ergebnisse von vornherein einschränkt. Insgesamt reichte für eine Reihe von Fragestellungen die Anzahl der Labore nicht aus, um eine detaillierte Analyse durchzuführen, da sonst der Stichprobenumfang für die einzelnen Merkmale keine belastbaren Aussagen zugelassen hätte.

Zum anderen zeigte sich erst im Nachhinein, dass einige Fragestellungen von den Laboren unterschiedlich interpretiert wurden, wie z. B. bei der Kopfraumkorrektur, wo Labore mit automatisierten Systemen eine Korrektur verneinten, obwohl es hierfür eine automatisierte Funktion gibt. Oder es ergaben sich Mehrfachnennungen, z.B. bei der Substrataufbereitung, so dass Effekte nicht zweifelsfrei einer bestimmten Behandlungsmethode zugeordnet werden konnten.

Identifikation von Einflussfaktoren auf die Ergebnisse von Batchversuchen

Als eine wesentliche Einflussgröße auf die Ergebnisse von Batchversuchen konnte der Versuchsaufbau identifiziert werden. Dies zeigte sich sowohl bei der rückwirkenden Auswertung für Cellulose der Jahre 2013 bis 2016 als auch beim Verschnitt von Laborergebnissen der Jahre 2015 bis 2017 mit den Angaben aus dem Fragebogen.

Beim Cellulose-Vergleich wurde auf die Standardnormalverteilung der einzelnen Labore zurückgegriffen um systematische Abweichungen einzelner Labore zu identifizieren, was Rückschlüsse auf mögliche Fehlerursachen bei der Biogasertragsbestimmung im Labor zulassen sollte. Diese Analyse brachte fünf Labore hervor, (vier Eudiometerversuche und eine Faulflasche mit Gassammelrohr), von denen drei Labore Anhaltspunkte zur Fehlerdiskussion lieferten. Als mögliche Fehlerquellen wurden u.a. CO₂-Verluste durch die Sperrflüssigkeit oder undichte Verbindungen (Schliff) und Materialien im Versuchsaufbau sowie Fehler in der Versuchsdurchführung (z.B. durch Ablesefehler) genannt. Die Ursachenanalyse ist bei den Laboren i.d.R. noch nicht abgeschlossen.

Für die Jahre 2015 bis 2017 wurden die nach ausgewählten methodischen Merkmalen kategorisierten Laborergebnisse für Cellulose und Maissilage in Form von Boxplots dargestellt und auf Abweichungen vom mittleren Median über alle Kategorien hin überprüft (siehe Anhang B: Teilvorhaben 2). Als Basis wurden hier nicht Einzelergebnisse oder Mittelwerte der einzelnen Durchgänge eines Labors verwendet, sondern jeweils der Dreijahresmittelwert des Labors für 2015 bis 2017.

Als auffällig erwiesen sich in beiden Herangehensweisen die Eudiometerversuche durch geringe Biogaserträge bei zugleich erhöhten Methangehalten. Ursache könnten CO₂-Verluste über Sperrflüssigkeit aufgrund der hohen Löslichkeit in Wasser sein. Insgesamt ergeben sich Methanerträge, die im Bereich der anderen Labore liegen.

Aus den auf 3-Jahreswerten basierten Boxplot-Auswertungen konnten darüber hinaus keine eindeutigen Einflussgrößen auf die Ergebnisse von Batchtests identifiziert werden. Jedoch zeigten sich für einige methodische Merkmale Abweichungen, die auf eine systematische Wirkung hindeuten. Aufgrund der oben beschriebenen Einschränkungen im Hinblick auf die Aussagekraft der Fragebogenergebnisse (Unschärfe, geringer Stichprobenumfang, überlappende Effekte) müssten diese Schlussfolgerungen in systematischen Versuchen verifiziert werden.

Zu den beobachteten Effekten zählt u.a. die Art der Probenlagerung vor dem Ansatz des Batchversuchs. So scheint bei Maissilage die Tiefkühlung einen positiven Effekt zu haben, was auf einen Voraufschluss durch das Gefrieren zurückgeführt werden könnte. Wie die Proben aufgetaut werden, hat jedoch keinen Einfluss auf den Gasertrag.

Außerdem deuten die Ergebnisse darauf hin, dass mit einem Inokulum aus Gärrest(en) von Biogasanlagen höhere Erträge aus Maissilage im Vergleich zu Inokulum aus z. B. Kläranlagen erzielt werden. Für Cellulose ließ sich dieser Effekt nicht beobachten, was darauf hindeutet, dass das Gärrest-Inokulum bereits auf das Substrat Maissilage adaptiert ist.

Auch für die Art der Gasmessung lassen sich Auffälligkeiten feststellen, wie eine deutlich geringere Streubreite bei Gaschromatographen (GC) im Vergleich zu Infrarotmessgeräten. Jedoch basieren die GC-Ergebnisse nur auf wenigen Laboren, beim Infrarotgerät auf einem Vielfachen, so dass fraglich ist, ob hier tatsächlich ein Unterschied besteht.

Unterschiede für Labore, die keine Kopfraumkorrektur durchführen, sind wahrscheinlich eher durch die Versuchsanordnung bestimmt als durch die unterlassene Korrektur. Denn die Ergebnisse für die Labore ohne Korrektur spiegeln deutlich das Muster von Eudiometern mit geringen Biogaserträgen und hohen Methangehalten wider, die in dieser Kategorie überwiegen.

Als weiterer Auswertungsansatz wurden das Inokulum-Substrat-Verhältnis (ISR) für verschiedene Parameter (z. B. Verhältnis oTS-Einwaage aus Inokulum zu Einwaage aus Substrat) oder auch Inokulumigenschaften wie oTS-Gehalt den Laborergebnissen gegenübergestellt. Die VDI macht für einige dieser Parameter Vorgaben. Aus den Ergebnissen zeigt sich jedoch nicht, dass ein Über- oder Unterschreiten der festgelegten Werte zu schlechteren Ergebnissen führt. So scheint der oTS-Gehalt des Inokulums, der laut VDI nicht unter 50 % liegen soll, keinen Einfluss auf die Ergebnisse zu haben. Allerdings verletzen nur wenige Labore die Vorgaben deutlich, weshalb die Datenbasis für gesicherte Aussagen nicht ausreicht.

Als Ausblick lässt sich festhalten, dass die Auswertungen des Forschungsvorhabens u.a. deutlich zeigen, dass Ringversuche bei der Qualitätsüberwachung von Laboren eine zentrale Rolle spielen, da sie den Laboren die Möglichkeit bieten, ihre Leistungsfähigkeit zu prüfen und objektiv darzustellen. Denn die tatsächliche analytische Leistung eines Labors kann am besten im Vergleich mit anderen Laboratorien überprüft werden. Eine Verbesserung der analytischen Aussagen aus den Ringversuchen für die Batchversuche zur Bestimmung des Gaspotentials setzt jedoch die uneingeschränkte Bereitschaft der Labore zur Fehlerdiskussion bzw. -analyse voraus.

Um belastbare und statistisch robuste Aussagen zu möglichen Einflüssen auf die Gasertragsbestimmung bei Batchversuchen machen zu können, müssten systematisch durchgeführte Ringversuche mit vorab definierten Aufgabenstellungen (z. B. Vergleich Gärrest- mit Klärschlamm-Inokulum) durchgeführt werden. Hierzu wäre eine ausreichend große Anzahl an kontinuierlich am Vorhaben teilnehmenden Laboren nötig, die aber auch das Spektrum der verfügbaren Batchmethoden abbilden müssten. Erst durch den Ausschluss von Überlagerungseinflüssen bei der Fehlerbetrachtung könnten belastbare Aussagen ggf. auch mit einer geringeren Datenbasis erfolgen.

1.2 Stöchiometrische Berechnung des Biogasbildungspotentials (AP1 und 3)

Zusätzlich zur experimentellen Ermittlung von Biogas- und Methanpotentialen in Batchversuchen stehen unterschiedliche Berechnungsmethoden auf Basis der Trockensubstanz (TS, oTS, FoTS), Futtermittel-, Elementar- oder Brennwertanalyse zur Verfügung. Für einen aussagekräftigen Methodenvergleich lassen sich die Bezugseinheiten der einzelnen Kenngrößen anhand des stöchiometrischen Methanpotentials der FoTS sowie dem charakteristischen Brennwert von Methan direkt ineinander umrechnen (Tabelle 1). Zudem lassen sich die unterschiedlichen Verfahren auf Basis der Futtermittelanalyse entsprechend der vorherigen Darstellung (Kapitel 2.1.1) in zwei Gruppen unterteilen:

Fermentierbare Nährstoffe

Anhand der Fermentierbarkeit der charakteristischen Nährstoffgruppen an Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten lässt sich auf das spezifische Biogasbildungspotential der jeweiligen Substrate schließen. In Kombination der verfügbaren Methoden zur Bestimmung der fermentierbaren Substratbestandteile (Kohlenhydrate, Proteine und Fette) und dem stöchiometrischen Biogas- oder Methanpotentials der einzelnen Nährstoffe lassen sich anhand der Literatur dabei drei charakteristische Berechnungsverfahren nach Keymer und Schilcher [5], Weißbach [7–11] oder der VDI-Richtlinie 4630 [6] und ableiten. Zusätzlich lässt sich die FoTS dabei auch über den Ligningehalt ($\text{FoTS} = \text{oTS} - \text{Lignin}$) approximieren und mit dem stöchiometrischen Gasbildungspotential für Halm- und Körnerfrüchte nach Weißbach [9] multiplizieren (siehe Tabelle 4).

Regressionsmodelle

Für die Berechnung des Biogas- oder Methanbildungspotentials lassen sich geeignete (multivariate und lineare) Regressionsmodelle ausgewählter Substrattypen nutzen (Tabelle 5). Hierbei wird ein funktionaler Zusammenhang zwischen den charakteristischen Substratbestandteilen (Nährstofffraktionen aus der Futtermittelanalyse) und dem gemessenen Biogas- oder Methanbildungspotential aus labortechnischen Batchversuchen unterstellt.

Im Rahmen der KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas werden sowohl Batchversuche als auch Rohnährstoffe und flüchtige Säuren (und Alkohole) von vielfältigen Substraten und Gärresten in zahlreichen Laboren bestimmt. Mit Projektbeginn wird nun üblicherweise in jedem Ringversuch auch eine einheitliche Maissilage verschickt, welche in allen Teilbereichen analysiert wird. Entsprechend steht nun für diese individuelle Maissilage ein umfangreicher Datensatz für zahlreiche Kenngrößen aus unterschiedlichen Laboren zur Verfügung, welcher sich für eine repräsentative und aussagekräftige Bewertung der einschlägigen Bestimmungsverfahren der auswerten lässt.

Somit können für die Ringversuchsjahrgänge 2016 (Abbildung 15) und 2017 (Abbildung 16) die jeweiligen Berechnungsergebnisse der theoretischen Bestimmungsmethoden des Methanbildungspotentials anhand der verfügbaren Nährstoffanalysen mit den Messwerten aus experimentellen Batchversuchen verglichen werden. Da nicht in allen Laboren jedes Merkmal bzw. jeder Nährstoff bestimmt wurden, können die zur Berechnung verfügbaren Kenngrößen in Abhängigkeit von der jeweiligen Berechnungsvorschrift stark variieren. So liegen im Ringversuch 2016 für einzelne Verfahren, welche zum Beispiel den Cellulose- oder Ligningehalt benötigen nur Messergebnisse aus fünf Laboren ($n=5$) vor, hingegen der Rohfasergehalt in elf Laboren ($n=11$) ermittelt wurde.

Im Vergleich zu den unterschiedlichen Berechnungsmethoden ist bei der experimentellen Ermittlung des Methanpotentials im Batchversuch mit wesentlich größeren Messunsicherheiten zu rechnen. Durch den methodischen Standard chemischer Analysen weisen die meisten Berechnungsmethoden auf Basis der fermentierbaren Nährstoffe (Tabelle 4) oder verfügbaren Regressionsmodellen (Tabelle 5) somit einen wesentlich geringeren Wertebereich innerhalb der einzelnen Berechnungsvorschrift aus. Für den jeweiligen Mittelwert des Methanbildungspotentials lässt sich jedoch sowohl innerhalb als auch zwischen den verschiedenen Bestimmungsmethoden keine eindeutige Übereinstimmung ermitteln. Lediglich das berechnete Methanbildungspotential nach Weißbach stimmt in beiden Ringversuchsjahrgängen mit dem Mittelwert der Batchversuche überein.

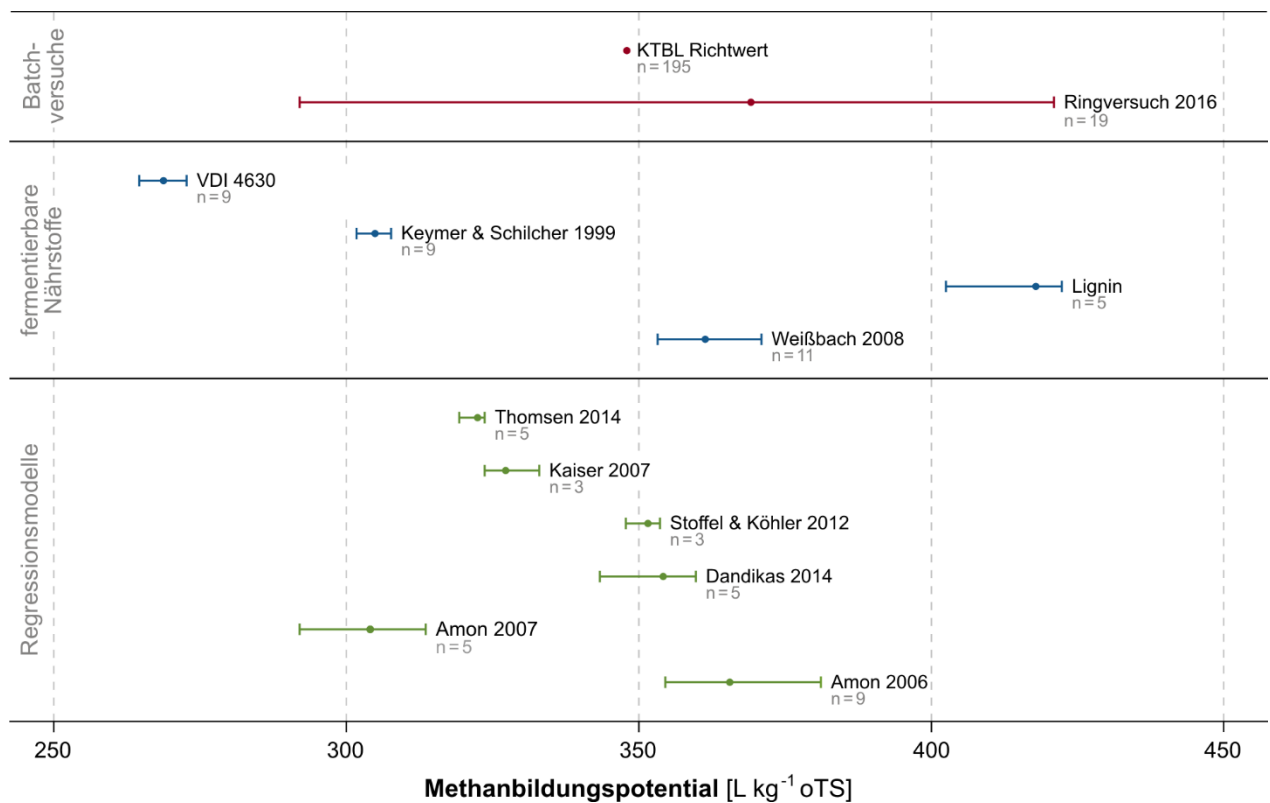


Abbildung 15: Vergleich unterschiedlicher Methoden zur Bestimmung des Methanpotentials von Maissilage auf Basis der anonymisierten Laborergebnisse im KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2016 (Batchversuche und Rohnährstoffe) [59]

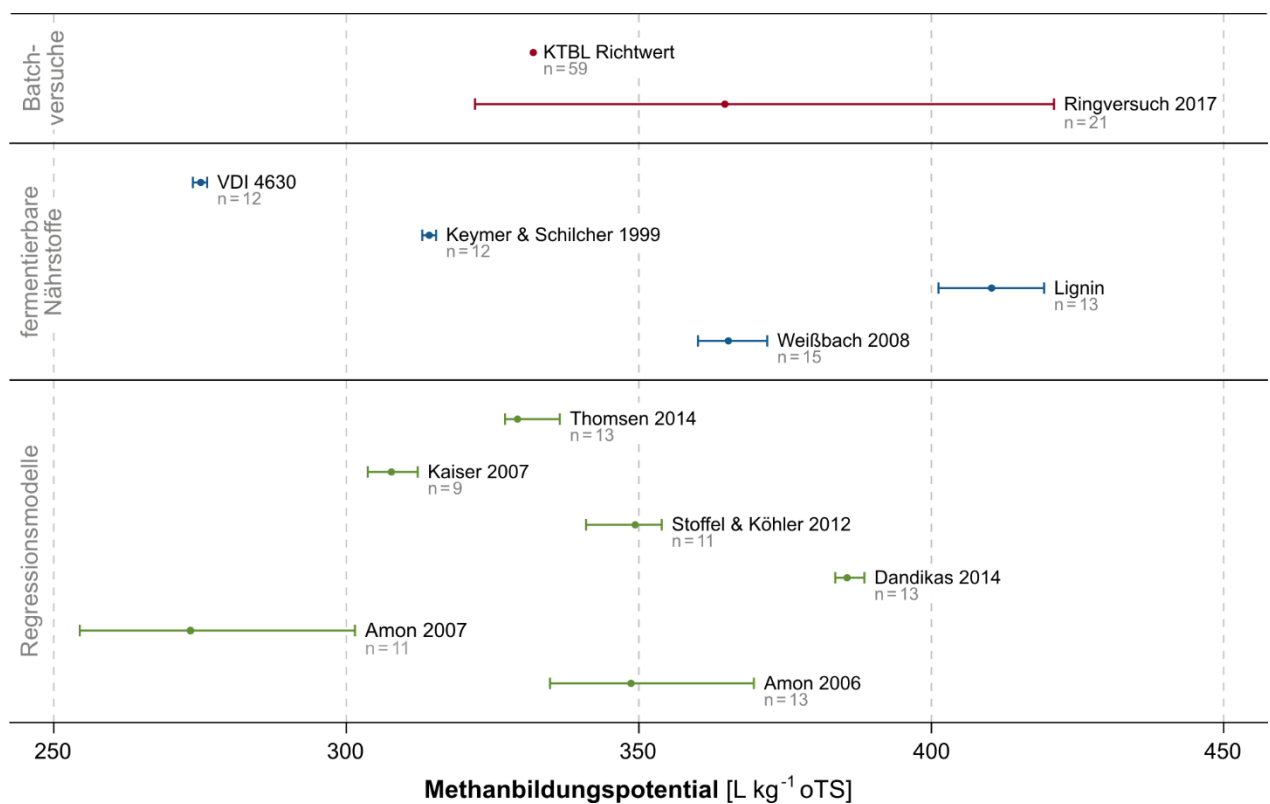


Abbildung 16: Vergleich unterschiedlicher Methoden zur Bestimmung des Methanpotentials von Maissilage auf Basis der anonymisierten Laborergebnisse im KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2017 (Batchversuche und Rohnährstoffe) [60]

Tendenziell unterschätzen die vielfältigen Berechnungsergebnisse das im Batchversuch gemessene Methanbildungspotential. Dieses Verhalten wird auch in anderen Untersuchungen von Rath et al. zum Biogasbildungspotential von Maissilage bestätigt [85]. Dabei weisen insbesondere die Berechnungsmethoden auf Basis der DLG-Verdauungskoeffizienten (VDI 4630 [6] sowie Keymer und Schilcher [5]) ein sehr niedriges Methanbildungspotential auf, sodass zur Bestimmung der fermentierbaren Substratbestandteile vorzugweisen auf die korrigierte Berechnungsvorschrift von Weißbach [7–11] zurückzugreifen ist. Ähnliche Zusammenhänge konnten auch in detaillierten Untersuchungen zur Charakterisierung der anaerob abbaubaren Substratbestandteile bei der praxisnahen Prozesssimulation anhand vereinfachter Reaktionsmodelle nachgewiesen werden [15].¹ Die aktuelle Methode in der VDI-Richtlinie 4630 [6] definiert anhand der DLG-Verdauungsquotienten [25] und mit einem Substratbedarf von 8 % der umgesetzten FoTS für mikrobielle Wachstums- und Erhaltungsprozesse ein sehr niedrigen Wertebereich im Rahmen des Methodenvergleichs.

So beruht das Methanbildungspotential der Berechnungsmethode von Keymer und Schilcher [5] auf den nährstoffspezifischen Referenzwerten von Baserga [2]. Für Proteine wird dabei ein stöchiometrisches Biogasbildungspotential von 750 L kg⁻¹ mit einem Methangehalt von 70 % zugrunde gelegt (Tabelle 3). Detaillierte stöchiometrische Untersuchungen von Weißbach [9] oder Weinrich [15] belegen jedoch vielmehr gleiche Anteile (ca. 50%) an Methan und Kohlenstoffdioxid beim vollständigen Umsatz fermentierbarer Proteine. Aufgrund der höheren Methanproduktion aus Proteinen ist das berechnete Methanpotential nach Keymer und Schilcher entsprechend höher als das Ergebnis auf Basis der Berechnungsmethoden der VDI-Richtlinie 4630, welche ein korrigiertes Gaspotential mit gleichen Anteilen an Methan und Kohlenstoffdioxid bei der Vergärung von Proteinen ausweisen. In diesem Fall scheint das Ergebnis nach Keymer und Schilcher somit plausibler (höher), obwohl es auf vermutlich falschen Annahmen bzw. nicht belegbaren stöchiometrischen Kennzahlen beruht.

In Bezug auf die vielfältigen Regressionsmodelle (Tabelle 5) ist zu berücksichtigen, dass alle Modellfunktionen auch von den Ergebnissen und der Aussagekraft der experimentellen Batchversuche abhängen. Aufgrund der bestehenden Unterschiede zwischen Messergebnissen verschiedener Labore, gelten entsprechende Zusammenhänge streng genommen nur für den verwendeten Versuchsaufbau sowie die konkreten Versuchs- oder Analysenvorschriften des ursprünglichen Labors. Ein direkter Vergleich ist somit nur garantiert, wenn ein identisches Vorgehen bei der analytischen Bestimmung der benötigten Kenngrößen anhand der ursprünglichen Labormethode bei der Modellerstellung ermöglicht wird. Eine Präzisierung und bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus Batchversuchen (und chemischen Analysen) würde somit auch zu einer entsprechenden Verbesserung der Regressionsmodelle führen.

¹ Die Abweichungen sind unter anderem durch die metabolischen Nährstoffausscheidungen endogenen Ursprungs zu begründen, welche in den klassischen Tabellenwerken der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft [25] oder dem Deutschen Landwirtschaftsverlag [82] üblicherweise nicht zur Korrektur der scheinbaren Verdaulichkeit berücksichtigt werden; die daraus resultierenden Verdauungsquotienten erfassen die biologisch fermentierbaren Substratbestandteile damit nur unvollständig. Durch standardisierte Versuchsbedingungen bei definiertem Erhaltungsbedarf und konstanten metabolischen Ausscheidungen ermöglicht Weißbach eine nachträgliche Korrektur und kann somit von der scheinbaren Verdaulichkeit auf die eigentlichen Fermentationsquotienten schließen [7, 83].

1.3 Modellimplementierung und Parameteranpassung (AP 4)

Die reaktionstechnische Modellierung und Bilanzierung bietet die Möglichkeit, die unterschiedlichen Vergärungsversuche im Labor- und Praxismaßstab (AP 5 und 6) anhand einer einheitlichen Modellgrundlage standardisiert auszuwerten. Unter Berücksichtigung der konkreten Betriebsbedingungen lassen sich somit die charakteristischen Substrat- und Prozesseigenschaften anhand aussagekräftiger Kenngrößen (Modellparameter) direkt miteinander vergleichen. Hinsichtlich der Substratbewertung an Biogasanlagen sind dabei insbesondere zwei Kenngrößen von wesentlicher Bedeutung:

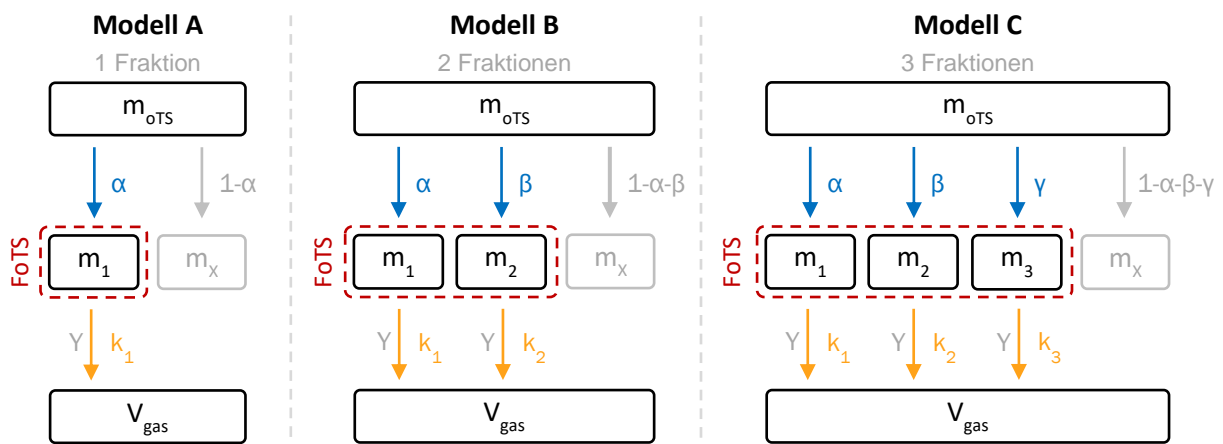
Biogasbildungspotential

Das Biogasbildungspotential definiert die unter anaeroben Bedingungen maximal produzierbare Biogasmenge eines Substrats (siehe Abbildung 1). Für eine realitätsnahe Substratbewertung ist der Energiebedarf für mikrobielle Wachstumsprozesse bei der Ermittlung der Gaspotentiale zu berücksichtigen. Zudem bezieht sich das Potential auf den konkreten Zustand (z.B. Reife-, Silierungs- oder Aufschlussgrad) der eingesetzten Substrate, sodass auch entsprechende Vorbehandlungs- oder Desintegrationsverfahren das verfügbare Biogasbildungspotential im anaeroben Biogasprozess grundsätzlich verändern können.

Abbaukinetik | Abbaugeschwindigkeit

Die Abbaukinetik charakterisiert den zeitlichen Verlauf des anaeroben Abbaus und ist gemeinsam mit der spezifischen Biogasbildungspotential eine entscheidende Kenngröße, um einen gezielten, effizienten und flexiblen Substrateinsatz unter Berücksichtigung der konkreten Verweilzeit zu ermöglichen. Grundsätzlich wird die Abbaugeschwindigkeit bzw. der daraus resultierende Biogasertrag sowohl durch die chemische Zusammensetzung und physikalische Struktur der eingesetzten Substrate als auch durch den konkreten Prozesszustand (einschließlich möglicher Inhibitoren und wachstumslimitierender Einflussfaktoren der mikrobiellen Gemeinschaft) beeinflusst.

Für die praxisnahe und standardisierte Anwendung wurde dabei eine Klasse von allgemeingültigen und vereinfachten Reaktionsmodellen zur einheitlichen und vergleichbaren Auswertung der experimentellen Untersuchungsergebnisse – vom Labor bis zur großtechnischen Anlage – entwickelt (Abbildung 17).



Y = stöchiometrisches Biogasbildungspotential für Halm- Körnerfrüchte (809 L kg^{-1} FoTS), einschließlich 5% FoTS für mikrobielles Wachstum und 11,25% FoTS für den stöchiometrischen Wassereinbau nach Weißbach [1] und Weinrich [2]

Abbildung 17: Schematische Darstellung der entwickelten Reaktionsmodelle (Fraktionsmodelle)

Die Masse an organischer Trockensubstanz der zugeführten Substratmischung wird in Abhängigkeit des gewählten Modellansatzes (A bis C) anhand der jeweiligen Modellparameter (α bis γ) in unterschiedliche Fraktionen (m_1 bis m_3) aufgeteilt. In Kombination mit der jeweiligen Reaktionskonstante erster Ordnung (k_1 bis k_3) definiert jede Fraktion dabei einen Anteil der oTS, welcher einer bestimmten Abbaugeschwindigkeit zugeordnet ist. Der verbleibende Anteil ($1 - \alpha - \beta - \gamma$) charakterisiert den nicht-fermentierbaren Anteil (m_x) der oTS; im Umkehrschluss lässt sich der fermentierbare Anteil der oTS bzw. die resultierende FoTS durch die Summe der einzelnen Fraktionsanteile ($\alpha + \beta + \gamma$) bestimmen.

Grundsätzlich beeinflusst eine Änderung der Fraktionsanteile ($\Delta \alpha$) das Verhältnis der unterschiedlich schnell abbaubaren Substratfraktionen. Sowohl im quasi-kontinuierlichen Betrieb von Laborreaktoren und großtechnischen Praxisanlagen als auch im diskontinuierlichen Betrieb von typischen Batch-Tests bewirkt eine Anpassung der Fraktionsanteile bzw. der resultierenden FoTS eine Erhöhung oder Reduzierung der Biogasproduktion (Abbildung 18).

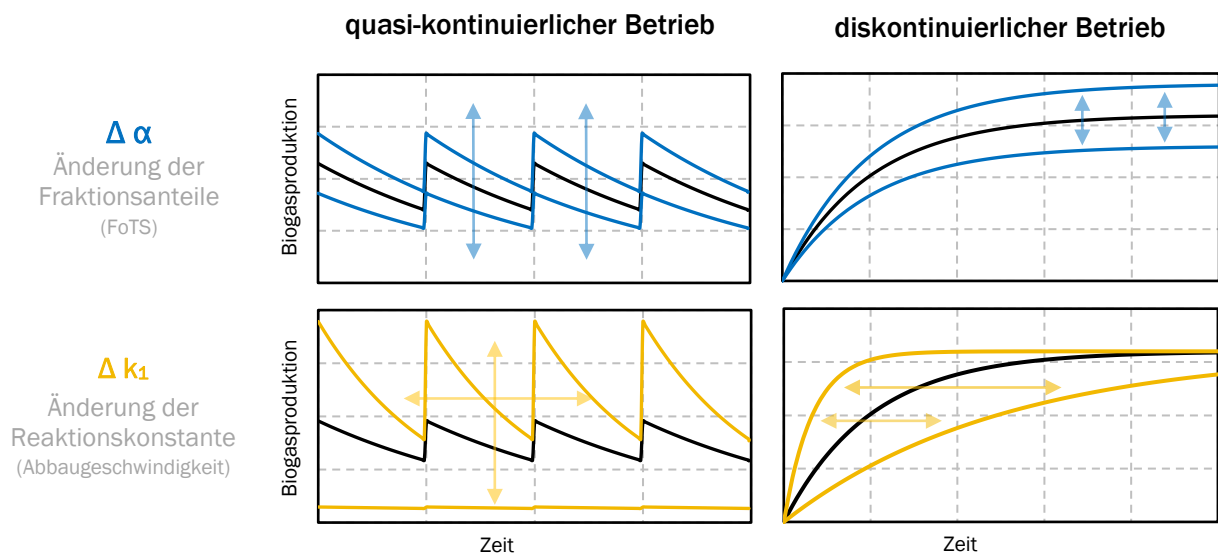


Abbildung 18: Einfluss der Modellparameter (α und k_1 im Model A) auf die Biogasproduktion

Eine Änderung der entsprechenden Reaktionskonstante (Δk) beeinflusst die effektive Abbaugeschwindigkeit der einzelnen Substratfraktion. Im quasi-kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Betrieb ändert sich dadurch vor allem der zeitliche Verlauf der Biogasproduktion, hingegen das zugrundeliegende Biogasbildungspotential (Endwert im Batchversuch bzw. FoTS) nicht beeinflusst wird.

Im quasi-stationärem Anlagenbetrieb bei täglich einmaliger Substratzufuhr lassen sich exemplarisch für das Modell C folgende Parameterkombinationen definieren und anhand der spezifischen Biogasproduktionsrate grafisch darstellen (Abbildung 19).

Aus biochemischer Sicht beschreibt die schnell abbaubare Fraktion Substratbestandteile wie gelöste Zucker oder organische Säuren, hingegen die mittelschnell abbaubare Fraktion beispielsweise durch Proteine oder weitestgehend leicht abbaubare Kohlenhydrate gekennzeichnet ist; faserhaltige Substratbestandteile (Strukturkohlenhydrate) oder langkettige Fettsäuren und Öle repräsentieren die langsam abbaubare Fraktion.

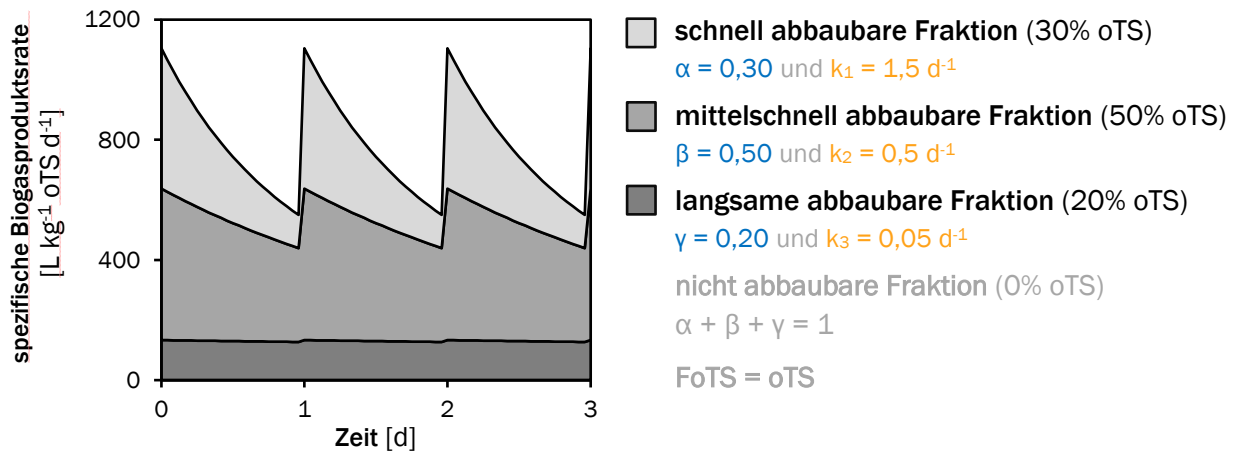


Abbildung 19: Exemplarische Biogasproduktionsrate bei Parametrierung des Modells C

Da die detaillierten Inhaltsstoffe und einzelnen Substratbestandteile üblicherweise im praxisnahen Anlagenbetrieb nicht analytisch zur Verfügung stehen, müssen die unterschiedlichen Fraktionsanteile (α bis γ) und entsprechenden Reaktionskonstanten (k_1 bis k_3) anhand numerischer Optimierungsverfahren aus experimentellen Prozessdaten mit Hilfe der einzelnen Modellvarianten geschätzt werden.

Parameteridentifikation

Für die numerische Identifikation der unbekanntem Modellparameter existieren zahlreiche Verfahren, um das individuelle Prozessverhalten und den Verlauf der charakteristischen Messgrößen anhand der entwickelten Modellstrukturen möglichst realitätsnah abzubilden [81, 82, 88]. Die methodische Herangehensweise und die funktionalen Komponenten sind bei einer einfachen Modellanpassung für alle etablierten Verfahren identisch (Abbildung 20).

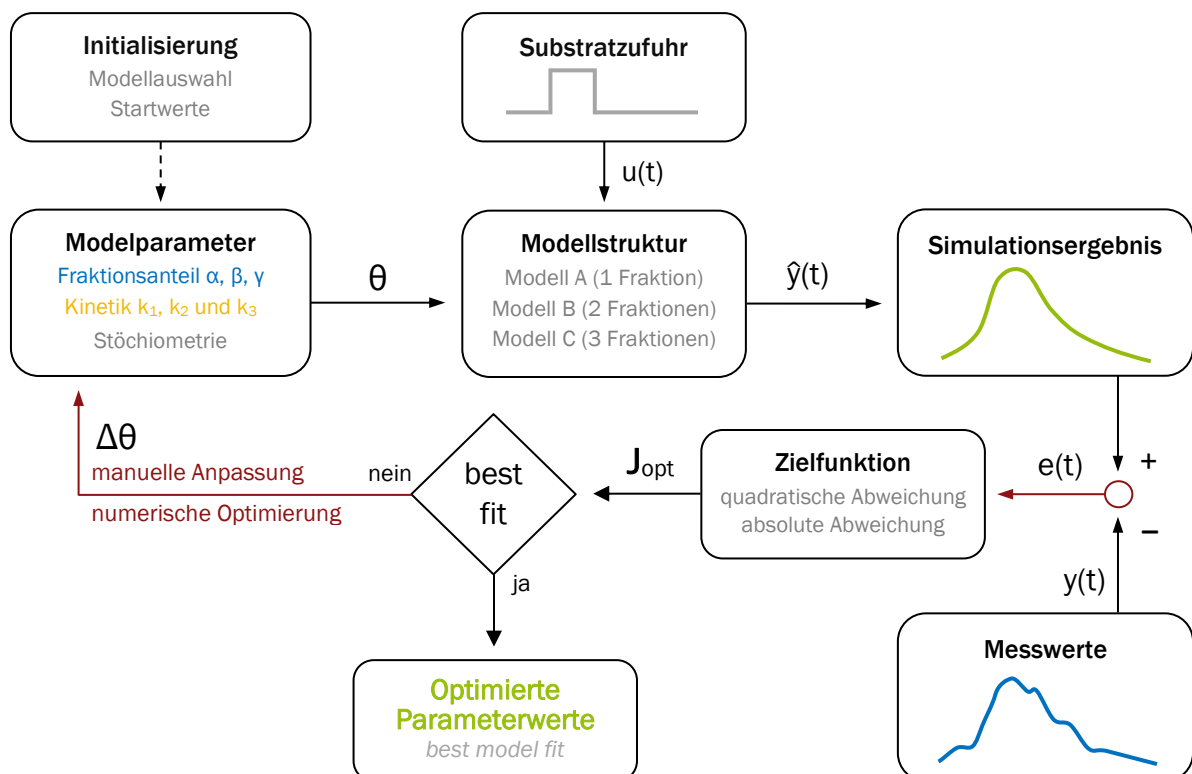


Abbildung 20: Vorgehensweise bei der Parameterschätzung (Fraktionsanteil und Kinetik)

Hierbei wird in einem ersten Schritt das Modell anhand der initialen Parameterwerte Θ und der versuchsspezifischen Eingangsgrößen (Substratzufuhr) $u(t)$ simuliert. Das resultierende Simulationsergebnis $\hat{y}(t)$ wird dann mit den entsprechenden Messdaten der experimentellen Laborversuche oder Sensordaten der großtechnischen Biogasanlagen y verglichen und anhand der Zielfunktion (mittlere quadratische Abweichung) in einer skalaren Fehlergröße J_{opt} zusammengefasst. Ziel der numerischen Optimierung ist es, die Abweichung zwischen Modell und Messdaten mithilfe des Zielfunktionswerts zu minimieren. Dabei werden die variablen Modellparameter anhand der entsprechenden Optimierungsvorschrift iterativ angepasst, um einen möglichst geringen Modellfehler J_{opt} zu garantieren.

Anhand der allgemeine Modellgleichungen und entsprechenden Optimierungsvorschrift lassen sich die Reaktionsmodelle dabei sowohl zur Simulation von diskontinuierlichen Laborversuchen (Batchversuche) als auch zur Abbildung von kontinuierlichen bzw. semi-kontinuierlichen Vergärungsversuchen im Labor- und Praxismaßstab verwenden. Die charakteristischen Modellparameter sind dabei unabhängig von den jeweiligen Betriebsbedingungen (Verweilzeit) und können somit für eine vergleichbare Auswertung der unterschiedlichen Labor- und Praxisanlagen verwendet werden. Grundsätzlich lassen sich dabei die Fraktionierungsparameter (α bis γ) für eine Bestimmung der fermentierbaren oTS bzw. des maximal zu erwartenden Biogasbildungspotentials der eingesetzten Substrate nutzen; die kinetischen Modellparameter (k_1 bis k_3) definieren die Abbaugeschwindigkeit der einzelnen Substratfraktionen. Damit ist es erstmals möglich, die unterschiedlichen Labor- und Praxisversuche anhand einer einheitlichen Modell- bzw. Bewertungsgrundlage systematisch auszuwerten und gezielt miteinander zu vergleichen.

Einfluss der Parameterstartwerte

Um die bestmögliche Modellanpassung zu gewährleisten und eine quasi-globale Auswertung der Zielfunktion zu ermöglichen, erfolgt die numerische Parameteroptimierung bei unterschiedlichen Startwerten (*multi-start strategy*), welche zufällig aus dem gesamten Wertebereich der relevanten Modellparameter ausgewählt werden [89]. Die einzelnen Parameterkombinationen werden dabei auf Basis der Latin-Hypercube-Stichprobe (*latin hypercube sampling*, LHS) ausgewählt, um eine gleichmäßige Verteilung der unterschiedlichen Reaktionskonstanten und Fraktionsanteile zu gewährleisten [90]. Die Ergebnisse zeigen dabei deutlich, dass die identifizierten Parameterkombinationen erheblich von der Wahl ihrer Startwerte abhängen (Abbildung 21).

So existieren vielfältige Parameterkombinationen, welche alle durch realitätsnahe und fast identische Simulationsergebnisse mit einem hohen Bestimmtheitsmaß ($R^2 > 0,955$) gekennzeichnet sind. Bei insgesamt sechs unbekanntem Modellparametern (Model C) und nur einer einzelnen Messgröße (Biogas- oder Methanproduktionsrate) ergeben sich dabei zahlreiche Freiheitsgrade, welche eine eindeutige Identifikation der bestmöglichen Parameterkombination erschweren. Auch wenn ein globales Optimum existiert (+ in Abbildung 21), ist somit nicht garantiert, dass dieses Optimum in Abhängigkeit von den gewählten Startwerten auch erreicht wird.

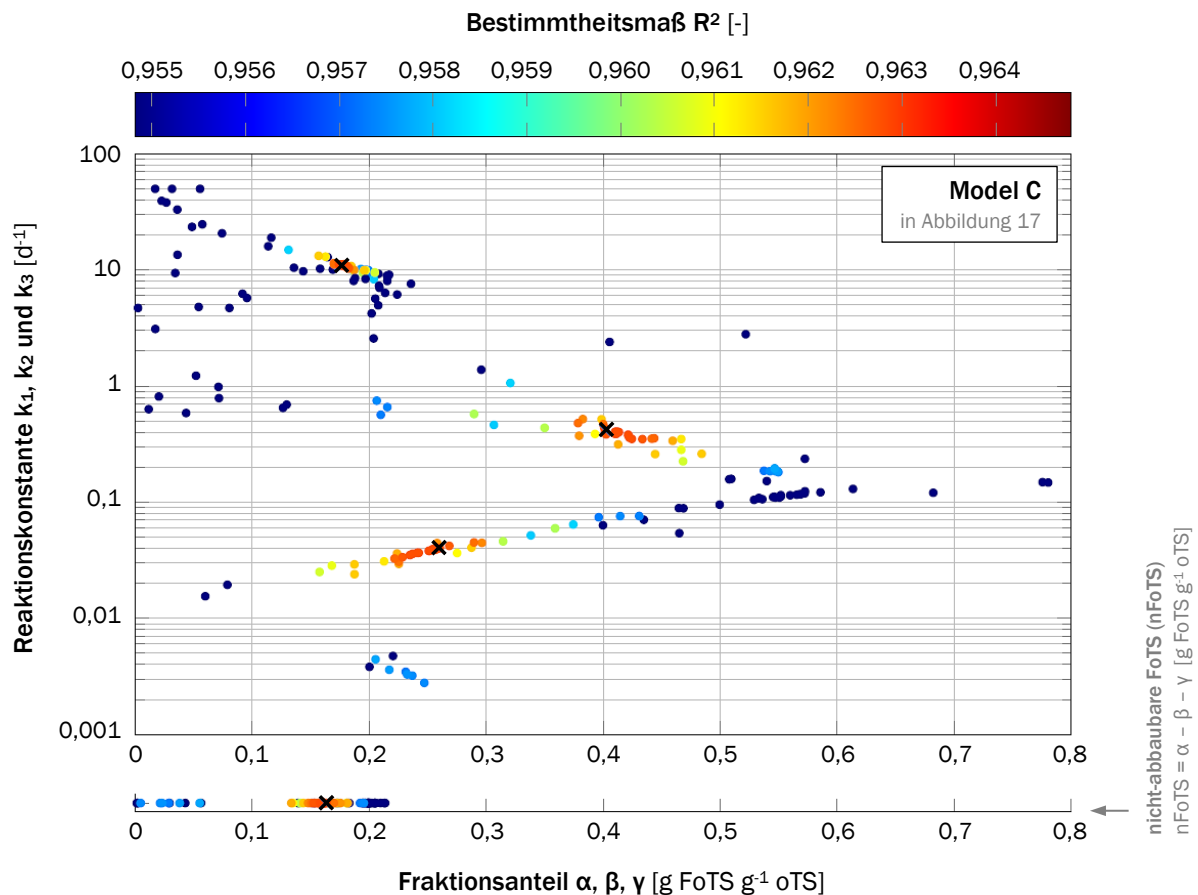


Abbildung 21: Identifizierte Parameterkombinationen (Abbaukinetiken und Fraktionsanteile) bei unterschiedlichen Startwerten

In Bezug auf die resultierenden Simulationsergebnisse ist der Unterschied zwischen den zahlreichen lokalen Minima und dem eigentlich globalen Optimum der Zielfunktion zu vernachlässigen. Wenn die Parameter jedoch zur Charakterisierung der Abbaukinetiken und Fraktionsanteile (einschließlich der FoTS) der eingesetzten Substrate verwendet werden sollen, muss eine eindeutige Bestimmung der einzelnen Modellparameter gewährleistet sein. Um somit die Konvergenz in der Nähe der Zielwerte zu garantieren wird zusätzlich der optimierte Parametersatz als Startwert für eine erneute Parameteranpassung eingesetzt [76]. Durch die wiederholte bzw. dreifache Parameteridentifikation wird nun eine klare und eindeutige Identifikation der Reaktionskonstanten und Fraktionsanteile ermöglicht (Abbildung 22).

Die Ergebnisse zur Modellanwendung zeigen dabei deutlich, dass insbesondere bei vereinfachten bzw. empirischen Reaktions- oder Fraktionsmodellen die eindeutige Identifizierbarkeit der unbekanntem Modellparameter anhand der jeweiligen Zielfunktion im Detail zu untersuchen ist. Auf Basis der vorherigen Untersuchungen lassen sich nun bei einer vertretbaren Anzahl an Startwertkombination und Simulationsdurchläufen die bestmöglichen Parameterwerte (globales Optimum) eindeutig bestimmen. Das entwickelte Verfahren zur Parameteridentifikation wurde dabei sowohl im Verbundvorhaben (AP 5 und 6) als auch in weiterführenden Forschungsprojekten am DBFZ genutzt.

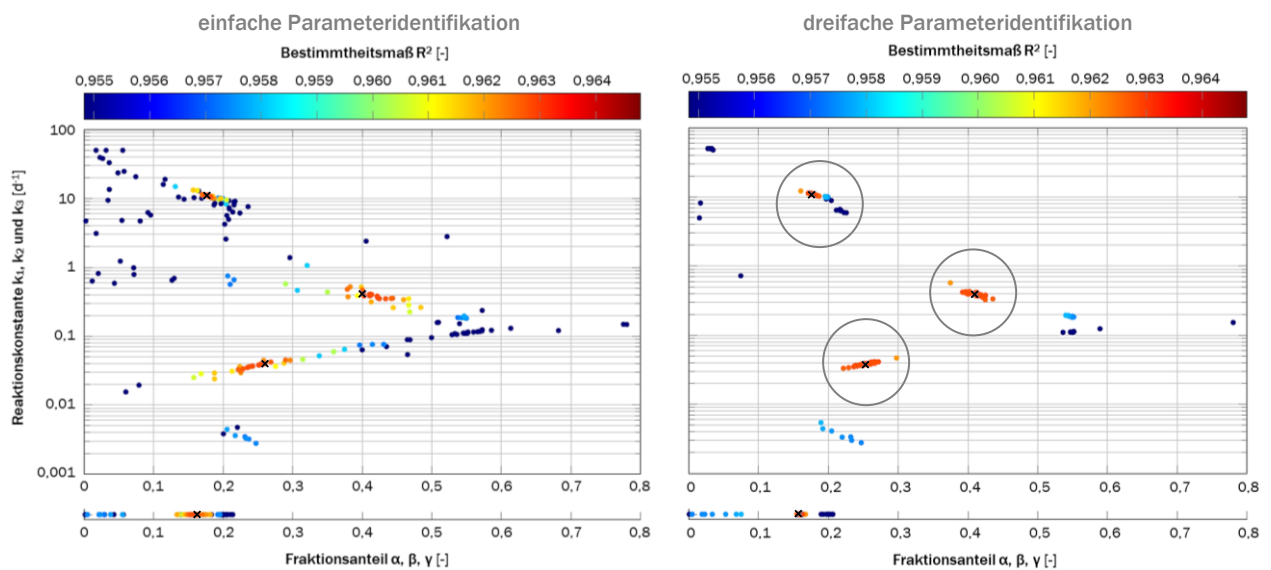


Abbildung 22: Vergleich der optimierten Parameterkombinationen bei einfacher und dreifacher Parameteridentifikation.

Modellierung des pH-Werts

Im Rahmen der Simulation zahlreicher Labor- und Praxisversuche zeigen sich häufig charakteristische Abweichungen zwischen den experimentellen Messdaten und entsprechenden Simulationsergebnissen der entwickelten Modellstrukturen (Abbildung 23). So wird im quasi-stationären Zustand der charakteristische Verlauf der Biogasproduktionsrate durch ein einfaches Reaktionsmodell auf Basis einer einzelnen Reaktionskinetik erster Ordnung (Modell A in Abbildung 17: FoTS → Biogas) im Mittel hinreichend genau beschrieben ($R^2 > 0,90$). Jedoch lässt sich insbesondere der starke Abfall sowie der darauffolgende typische Anstieg (Hügel) nach der Substratzufuhr nicht detailliert abbilden. Bei der Verwendung eines zweistufigen Modells (Modell A1: FoTS → Säuren → Biogas) lässt sich zwar der charakteristische Hügel simulieren, jedoch wird der starke Anstieg kurz nach der Substratzugabe nicht realitätsnah beschrieben. Der typische Verlauf der experimentellen Gasproduktionskurven wird dabei durch einzelne Untersuchungen in der Literatur bestätigt.

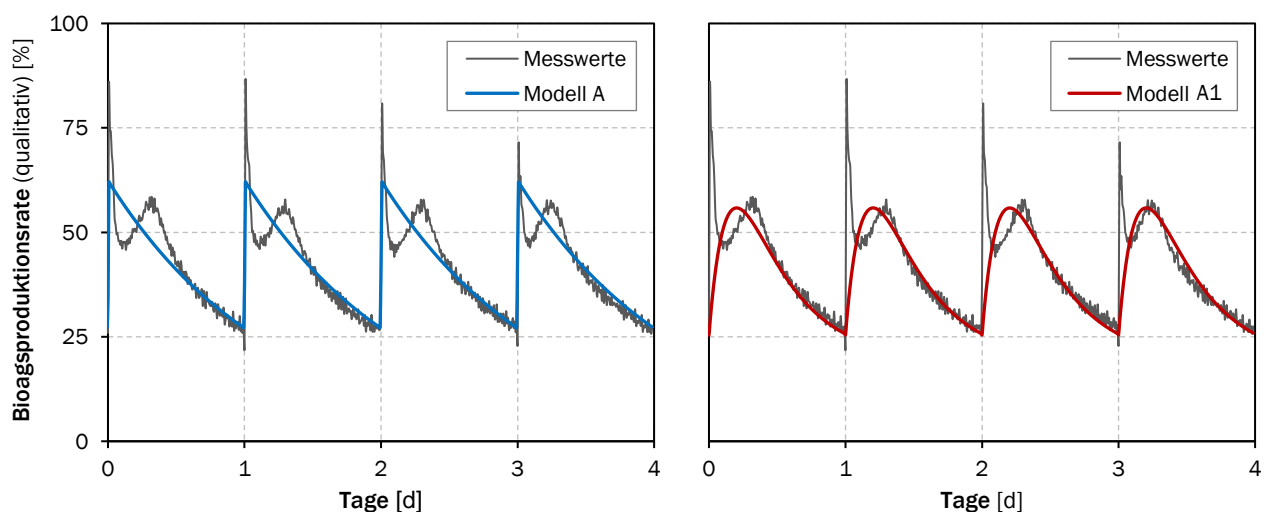


Abbildung 23: Simulation der Biogasproduktionsrate in kontinuierlichen Laborversuchen anhand vereinfachter Reaktionsmodelle auf Basis einer ein- oder zweistufigen Reaktion (Modell A und A1) erster Ordnung

Neben den biochemischen Abbaubedingungen wird der Gasertrag auch durch die physikochemischen Phasenübergangsprozesse und Dissoziationsgleichgewichte der gelösten Gaskomponenten beeinflusst. Insbesondere besitzen die vergleichsweise gute Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid und das Dissoziationsgleichgewicht zu Hydrogencarbonat in Abhängigkeit vom pH-Wert einen erheblichen Einfluss auf die Gasqualität (Abbildung 24). So verschiebt sich bei hohen pH-Werten das Dissoziationsgleichgewicht erheblich in Richtung Hydrogencarbonat, sodass nur geringe Konzentrationen an Kohlenstoffdioxid in der Flüssigphase vorliegen; entsprechend sinkt die produzierte Kohlenstoffdioxid- bzw. Biogasmenge und steigt der Methananteil in der Gasphase.

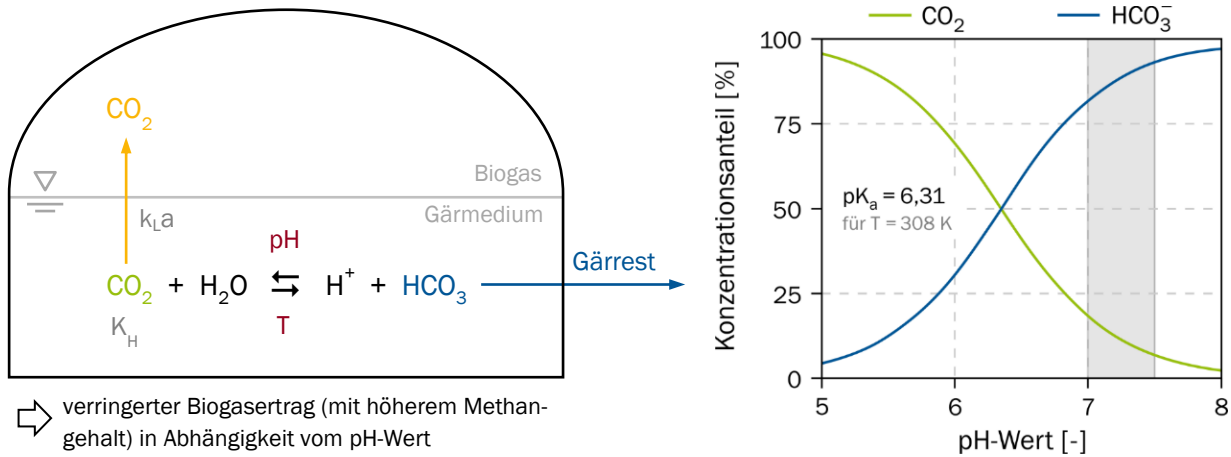


Abbildung 24: Zusammenhang zwischen Dissoziationsgleichgewicht und Phasenübergang von CO₂

Werden nun die entsprechenden physikochemischen Abhängigkeiten in die entwickelten Modellansätze integriert, lässt sich anhand des pH-Werts der typische Verlauf der Gasproduktion im quasi-kontinuierlichen Anlagenbetrieb beschreiben, Abbildung 5. Dabei wird der pH-Wertverlauf vorerst durch eine exponentielle Funktion approximiert [91]. Eine ausführliche Validierung der entsprechenden Zusammenhänge anhand konkreter pH-Wertmessungen ist in weiterführender Forschungsvorhaben (Rest-Flex, FNR/BMEL, FKZ 22041818) im Detail zu untersuchen.

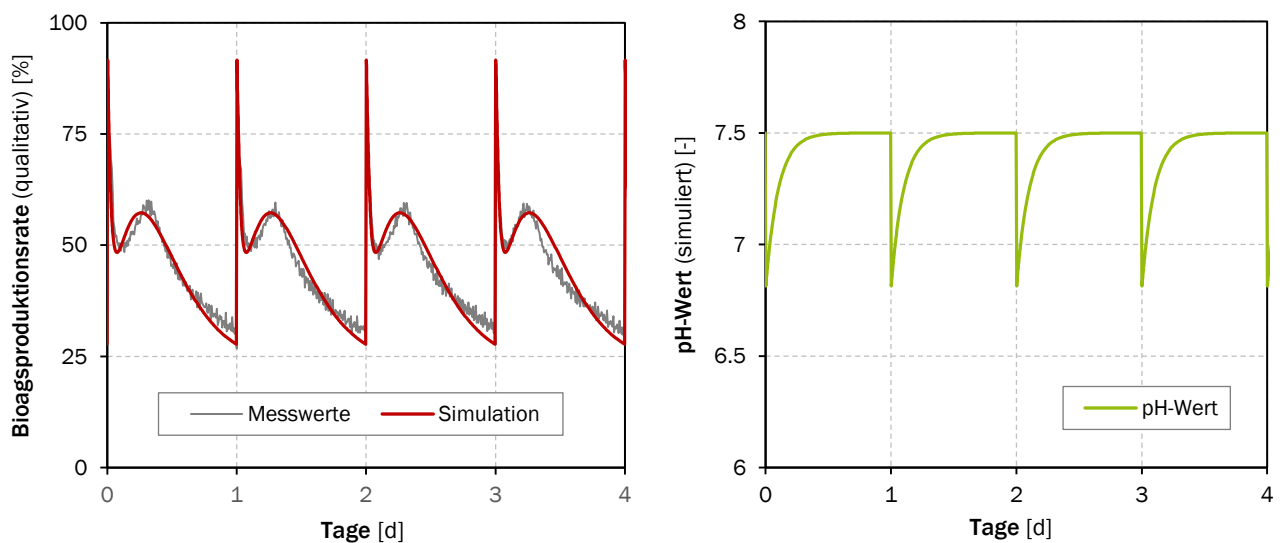


Abbildung 25: Simulation der Biogasproduktionsrate in kontinuierlichen Laborversuchen anhand eines zweistufigen Reaktionsmodells (Modell A1) unter Berücksichtigung der Löslichkeit und des Phasenübergangs von CO₂

Grundsätzlich besitzen physikochemische Prozesse der Löslichkeit oder des Phasenübergangs von Kohlenstoffdioxid nicht nur einen Einfluss auf die dynamische Simulation der Biogasproduktionsrate. So verbleibt in Abhängigkeit von der Verweilzeit ein Teil des Biogasbildungspotentials in Form von Hydrogencarbonat in der Flüssigphase gelöst und wird kontinuierlich aus dem Fermenter ausgetragen. Um den Biogasertrag auch im kontinuierlichen Anlagenbetrieb realitätsnah zu beschreiben, muss eine höhere FoTS zugrunde gelegt werden. Um diese Zusammenhänge auch im Rahmen praxisnaher Bilanzen zu berücksichtigen, wurde vorhandene Kalkulationsschema, um die entsprechenden Abhängigkeiten ergänzt (Abbildung 26, siehe auch Abbildung 10).

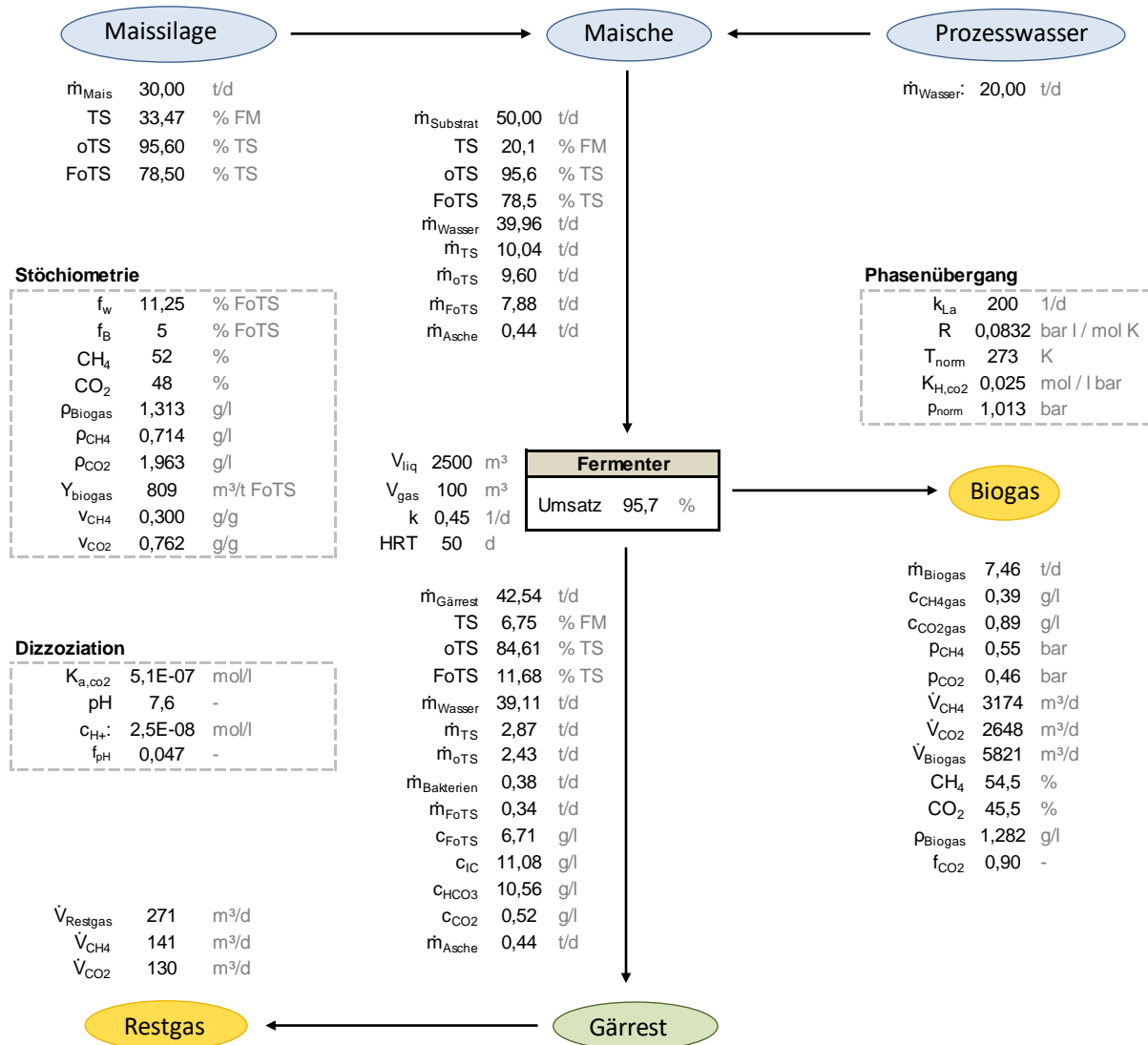


Abbildung 26: Erweiterte Massenbilanzierung am Beispiel der Monofermentation von Maissilage (siehe auch Abbildung 10)

Untersuchungen zeigen, dass sich durch entsprechende Funktionen die reale Biogasqualität im kontinuierlichen Labor- oder Anlagenbetrieb realitätsnah abbilden lässt. Die reine stöchiometrische Methankonzentration (der ursprünglichen bzw. üblichen Berechnungsmethode) unterschätzt typischerweise die gemessene Methankonzentration im realen Anlagenbetrieb. Für den praxisnahen Einsatz und die Berechnung bzw. Vorhersage von Biogaserträgen werden dabei geeignete Methoden für eine vereinfachte Bestimmung des pH-Werts benötigt.

1.4 Kontinuierliche Vergärungsversuche im Labormaßstab (AP1 und 5)

Für die Validierung der entwickelten Bilanzierungsverfahren wurden kontinuierliche Vergärungsversuche im Labormaßstab durchgeführt. Die resultierenden Versuchsreihen beinhalten dabei neben der Erfassung des spezifischen Biogasertrags und der jeweiligen Gaszusammensetzung auch die charakteristischen Prozessgrößen zur Bilanzierung und Effizienzbewertung. Die resultierenden Versuchsreihen lassen sich somit sowohl für die Parameteridentifikation geeigneter kinetischer Konstanten als auch für die Bilanzierung (Effizienzbewertung) der charakteristischen Prozessgrößen im Biogasprozess verwenden.

Effizienzbewertung

Für einen aussagekräftigen Methodenvergleich zur Substrat- und Effizienzbewertung wurden am DBFZ zahlreiche Substrate (Maissilage, Stroh, Roggen-GPS und Rindergülle) in diskontinuierlichen (Batch) und kontinuierlichen (CSTR) Laborversuchen untersucht. Dabei wurden überwiegend Eudiometer zur Durchführung von Batchversuchen verwendet. Durch die methodischen Messunsicherheiten wurden dabei erhebliche Abweichungen zwischen den Kenngrößen der kontinuierlichen Laborversuche (siehe Abbildung 32) und den Ergebnisse der Eudiometermessungen ersichtlich, welche sich aufgrund der ermittelten Mängel (siehe Kapitel 1.1) in dieser Form jedoch nicht für eine allgemeingültige Bewertung von Batchversuchen verwenden lassen.

Für eine repräsentative und belastbare Bewertung der beiden Laborexperimente (Batch und CSTR) wurde im Rahmen der finalen Auswertung somit erneut auf die Datenbasis der KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas zurückgegriffen. Neben den im Ringversuch 2017 untersuchten Merkmalen (Batchversuche, Roh Nährstoffe und flüchtige Säuren bzw. Alkohole) wurde in der Projektlaufzeit vom DBFZ ein zusätzlicher Doppelversuch (10 L) zur kontinuierlichen Vergärung des identischen Probenmaterials der eingesetzten Maissilage durchgeführt. Die Reaktoren wurden bei konstanter Raumbelastung ($3,5 \text{ g oTS L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) und Verweilzeit (HRT = 60 d) bei mesophilen ($38 \pm 1^\circ \text{C}$) Temperaturen bis zum Erreichen stationärer Prozessbedingungen betrieben. Der störungsfreie Betrieb wurde durch regelmäßige Prozesskontrollen (pH-Wert, FOS und FOS/TAC) sichergestellt. Die eigentliche Probenahme und Datenerfassung zur Effizienzbewertung (TS, oTS im Gärmedium und Biogasproduktionsrate) erfolgte im stationären Betriebspunkt.

Im Folgenden lassen sich nun die unterschiedlichen Methoden zur Effizienzbewertung anhand von Batchversuchen oder den unterschiedlichen Bilanzierungswegen der charakteristischen Substratbestandteile auf Basis der FoTS (Tabelle 7) miteinander vergleichen (Abbildung 27).

So resultiert der vergleichsweise niedrige KTBL-Richtwert für das Methanbildungspotential der verwendeten Maissilage dabei in einem Umsatz oberhalb des theoretischen Maximalwerts von 100 %. Auch bei einer Vielzahl an Laborergebnissen der Batchversuche im KTBL/VDLUFA Ringversuch ist mit unrealistisch hohen Umsätzen zu rechnen.

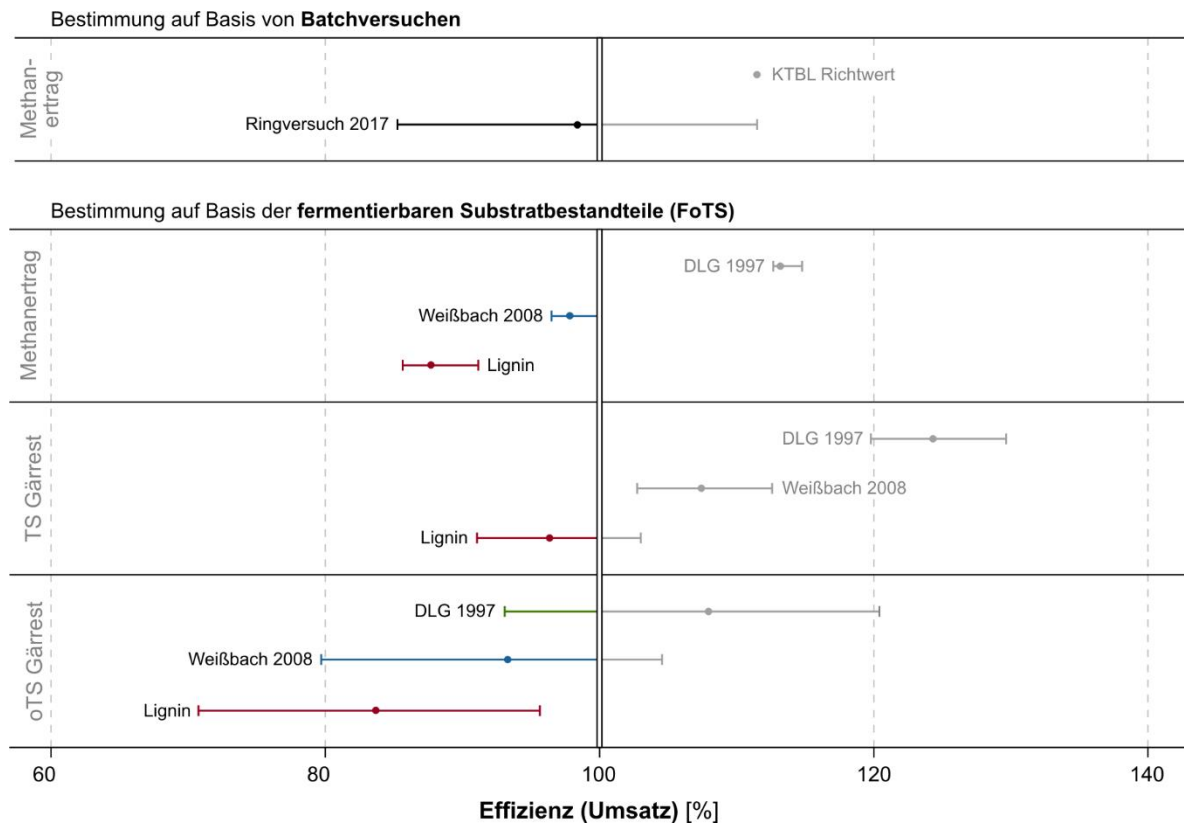


Abbildung 27: Vergleich unterschiedlicher Methoden zur Effizienzbewertung bei der kontinuierlichen Vergärung von Maissilage im Labormaßstab (DBFZ) und der Substratanalysen im KTBL/VDLUFA Ringversuch Biogas 2017

Weiterhin wurden drei unterschiedliche Varianten zur Berechnung der Effizienz anhand der Bilanzierung der fermentierbaren Substratbestandteile (Tabelle 7) evaluiert. Innerhalb der jeweiligen Berechnungsvarianten auf Basis des Methanertrags (Gleichung 6), der TS- oder oTS-Analysen im Gärrest (Gleichung 9 oder Gleichung 10) sind dabei drei unterschiedliche Wege zur Berechnung der fermentierbaren Substratbestandteile anhand

- der Verdauungskoeffizienten der DLG [25]
- der FoTS nach Weißbach oder [7–11]
- über den Ligningehalt (FoTS = oTS – Lignin)

auf Basis der laborspezifischen Nährstoffanalysen im KTBL/VDLUFA Ringversuch 2017 berücksichtigt worden. Grundsätzlich bestätigt sich auch hier, dass die Anwendung der DLG-Verdauungsquotienten in allen Bilanzierungsvarianten die verfügbare FoTS der Substrate unterschätzen und somit eine Effizienz über 100 % ausweisen. Weiterhin wird das Ergebnis der Effizienzbewertung auf Basis des TS- und oTS-Gehalts im Gärrest nur von den Messunsicherheiten der einzelnen Nährstoffanalysen zur Bestimmung der FoTS im Ringversuch sowie dem angenommenen Messfehler der entsprechenden Gärrestanalysen ($\pm 1, 5\%$) um den Mittelwert beeinflusst. Trotz vergleichsweise präziser Analysenergebnisse ist bereits schon bei geringen Unsicherheiten in der oTS-Bestimmung mit einem großen Wertebereich des daraus resultierenden Umsatzes zu rechnen, welcher eine eindeutige Effizienzbewertung maßgeblich erschwert. Der Variationskoeffizient bei der Berechnung der Effizienz auf Basis der TS-Analysen vom Gärrest ist grundsätzlich geringer, jedoch befinden sich die entsprechenden Kennzahlen der verwendeten Methoden zur FoTS-Bestimmung häufig oberhalb von 100 %. Die Auswertung weiterer kontinuierlicher Laborversuche am DBFZ bekräftigen diese Ergebnisse.

Methodenvergleich

Für einen aussagekräftigen Methodenvergleich der unterschiedlichen Versuchssysteme ist das substratspezifische Methanbildungspotential (*biomethane potential*, BMP) und die Abbaugeschwindigkeit zu ermitteln. Neben dem kontinuierlichen Laborversuch am DBFZ wurden im Rahmen der ringversuchsbegleitenden Fragebögen zudem von sechs Laboren der detaillierte Verlauf der kumulativen Methanproduktion im Batchversuch übermittelt.

Die folgenden Untersuchungen beschränken sich dabei auf ein einstufiges Reaktionsmodell erster Ordnung (Modell A in Abbildung 17), um einen übersichtlichen Vergleich und grafische Auswertung zu ermöglichen. Für dieses Modell lässt sich sowohl die kumulative Methanbildung im Batchbetrieb (Gleichung 11) als auch die tägliche Methanproduktion im stationären Betriebspunkt der kontinuierlichen Monovergärung (Gleichung 12) durch die analytische Lösung der entsprechenden Modellgleichungen anhand der charakteristischen Modellparameter (**BMP** = Methanpotential und **k** = Abbaugeschwindigkeit) explizit beschreiben.

$$V_{\text{CH}_4}(t) = \text{BMP} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad \text{Gleichung 11} \quad V_{\text{CH}_4}(\text{HRT}) = \text{BMP} \cdot \frac{k \cdot \text{HRT}}{1 + k \cdot \text{HRT}} \quad \text{Gleichung 12}$$

Der funktionale Zusammenhang und der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist für beiden Versuchsvarianten in Abbildung 28 dargestellt. Bei direkter Übertragbarkeit unter idealisierten Versuchsbedingungen müssten beide Versuchssysteme mit identischen Parameterwerten zu beschreiben sein.

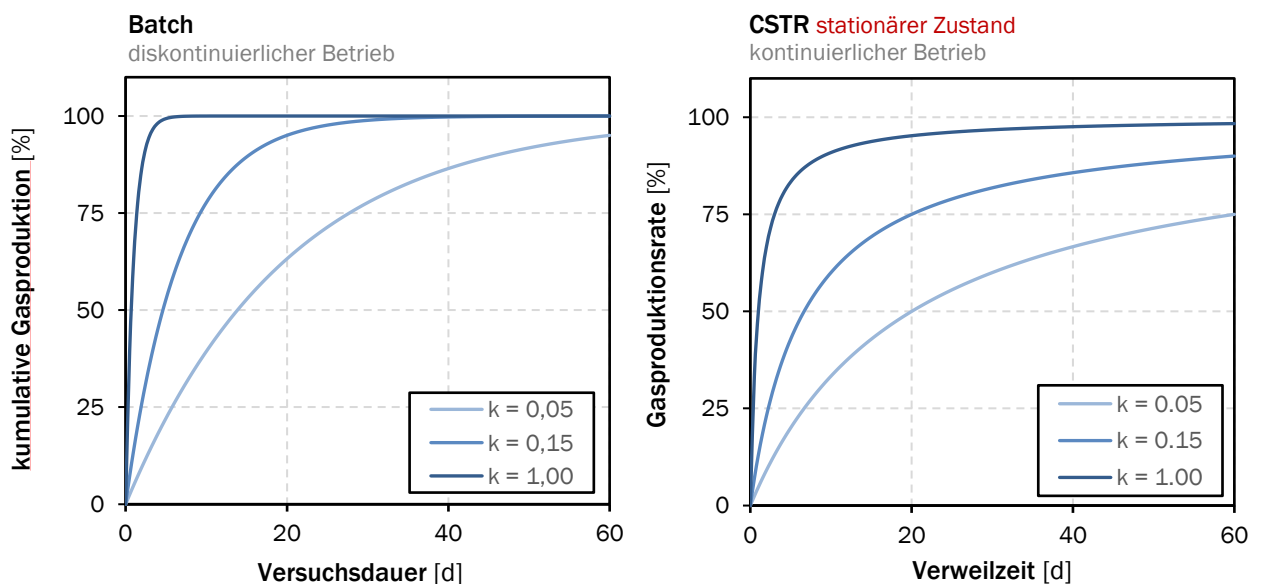


Abbildung 28: Einfluss der Reaktionskonstante auf die Gasproduktion im diskontinuierlichen und kontinuierlichen Betrieb

Entsprechend wurde mithilfe der entwickelten Verfahren zur numerischen Parameteridentifikation (Abbildung 20) das unbekannte Methanbildungspotential (BMP) und die Reaktionskonstante (k) im Batchversuch ermittelt. Anhand des stark vereinfachten Reaktionsmodells (Modell A) ist trotz einzelner Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen und Messwerten mit einer hinreichend genauen Modellanpassung zu rechnen (Abbildung 29).

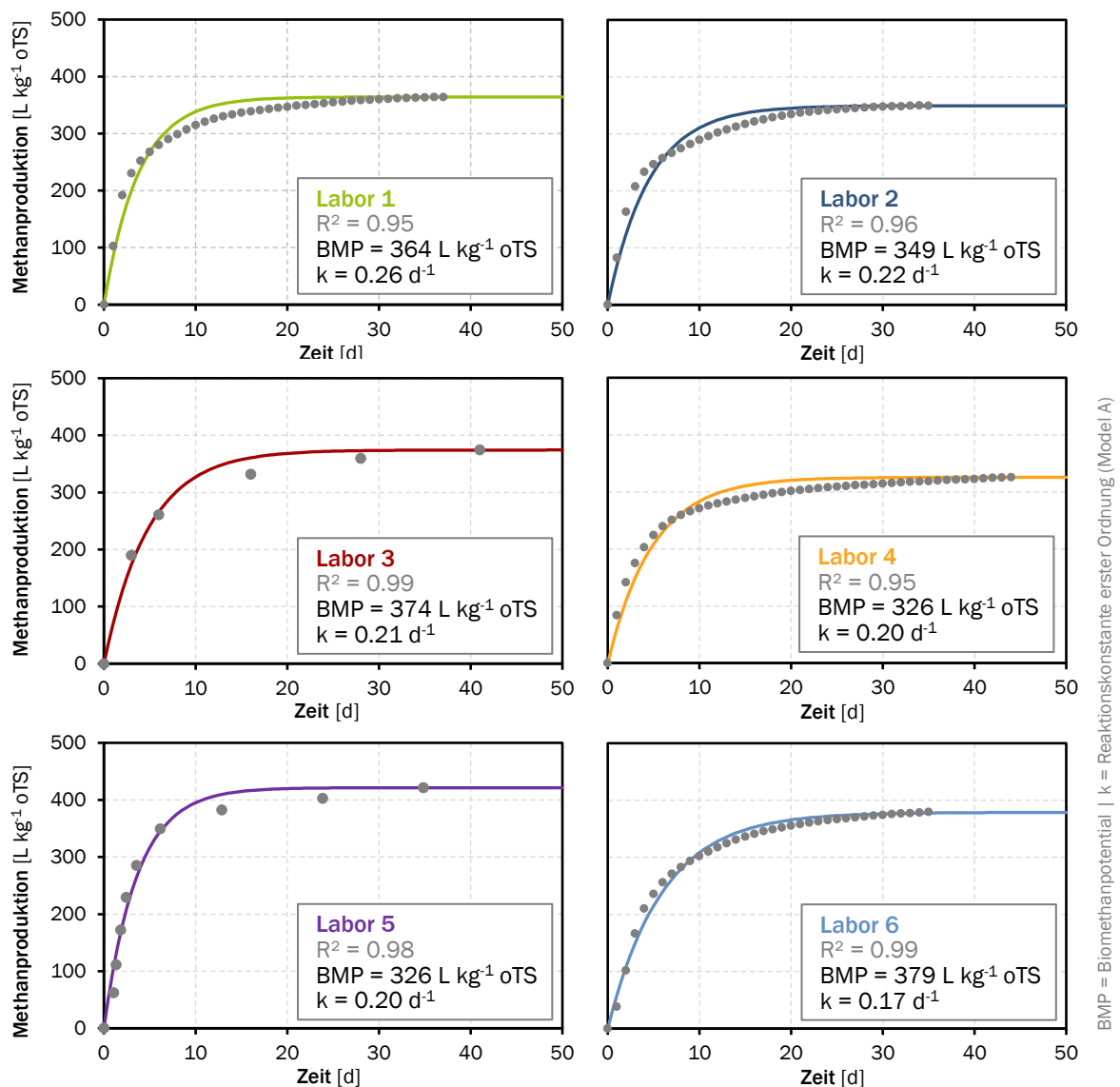


Abbildung 29: Identifizierte Modellparameter (BMP und k) der laborspezifischen Gasproduktionskurven im Batchversuch

Dabei lässt sich auf Basis des täglichen Methanertrags von 356 L kg⁻¹ oTS bei einer mittleren Verweilzeit (*hydraulic retention time*, HRT) von 60 Tagen die unbekannte Reaktionskonstante in Abhängigkeit vom Methanbildungspotential (BMP) im stationären Betrieb der kontinuierlichen Laborreaktoren entsprechend Gleichung 13 beschreiben.

$$k(\text{BMP}) = \frac{V_{\text{CH}_4}}{\text{HRT} \cdot (\text{BMP} - V_{\text{CH}_4})} \quad \text{Gleichung 13} \quad \text{resultiert in} \quad k(\text{BMP}) = \frac{356}{60 \cdot (\text{BMP} - 356)}$$

Durch die zusätzliche Massenbilanzierung der kontinuierlichen Laborversuche (einschließlich der Abklingphase) konnte ein Methanpotential von 392 L kg⁻¹ oTS ermittelt werden. Anhand Gleichung 13 ist entsprechend mit einer Reaktionskonstante von 0,16 d⁻¹ im stationären Betrieb der kontinuierlichen Laborreaktoren zu rechnen. Die resultierenden Kenngrößen zum Methanpotential und der Abbaukinetik aus Batchversuchen lassen sich nun mit den Prozessdaten der kontinuierlich betriebenen Laborreaktoren vergleichen (Abbildung 30). Weiterhin sind die korrespondierenden Ergebnisse des KTBL/VDLUFA-Ringversuchs Biogas 2017 für die experimentelle Ermittlung des spezifischen Methanpotentials in Batchversuchen als Boxplot dargestellt.

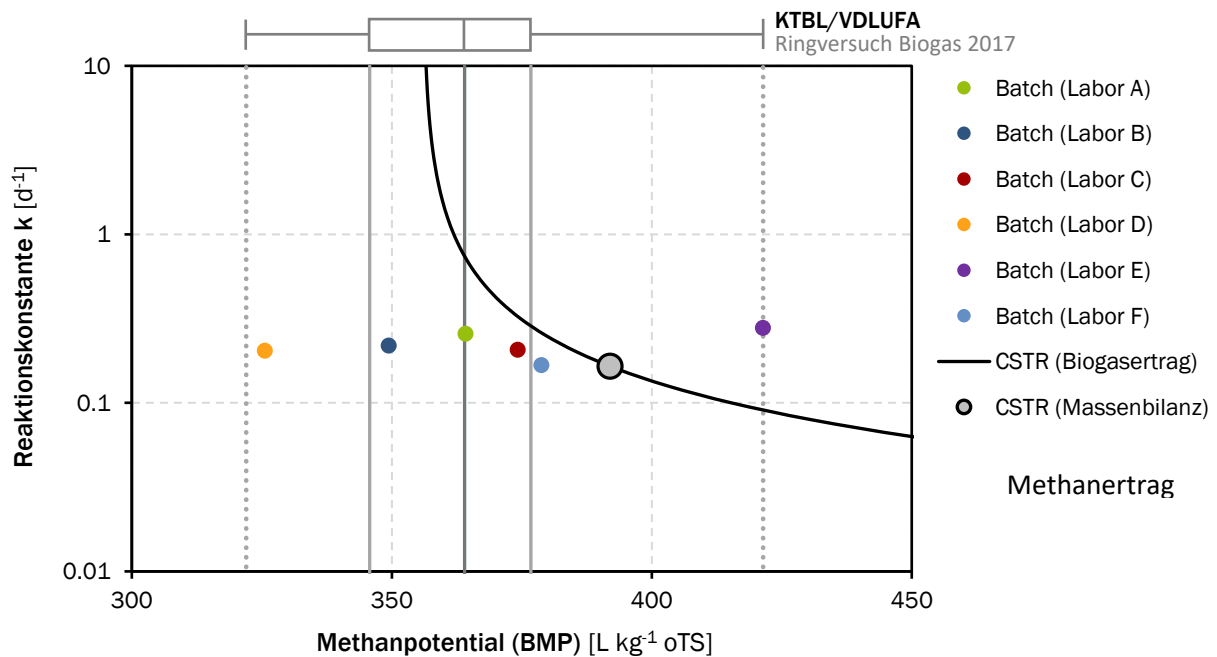


Abbildung 30: Vergleich des Methanpotentials und der Reaktionskonstante im Batch- und CSTR-Betrieb

Mit den Ergebnissen im KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas wird ein großer Wertebereich (322 bis 421 L Methan kg⁻¹ oTS) der experimentell ermittelten Methanpotentiale ersichtlich. Die entsprechenden Methanpotentiale der Einzellabore bieten dabei einen repräsentativen Querschnitt über das gesamte Wertespektrum. In Bezug auf die im Batchversuch ermittelten Reaktionskonstanten ist jedoch widererwarten mit vergleichsweise geringen Schwankungen (0,17 und 0,26 d⁻¹) zu rechnen. Zudem stimmen die Abbaukinetiken der diskontinuierlichen (Batch) und kontinuierlichen Laborversuche überein. Dabei konnte im kontinuierlichen Betrieb ein vergleichsweise höheres Methanpotential nachgewiesen werden. So ist selbst bei sofortigem Substratabbau ($k > 10 \text{ d}^{-1}$) mindestens ein Methanpotential von 356 L kg⁻¹ oTS erforderlich, um den Methanertrag im kontinuierlichen Betrieb abzubilden. Entsprechend lassen Batchversuche mit einem Potential unterhalb dieses Grenzwertes prinzipiell nicht zur Beschreibung des kontinuierlichen Laborreaktors verwenden.

Entsprechende Zusammenhänge, dass der im kontinuierlichen Betrieb gemessene Biogasertrag größer als das im Batchversuch ermittelte Biogasbildungspotential ist, wurden dabei auch in der Literatur von Batstone et al. [45], Jensen et al. [44] oder Browne et al. [92] beobachtet. Für eine belastbare Aussage sind jedoch auch hier die typischen Messunsicherheiten kontinuierlicher Laborversuche durch laborübergreifende Ringversuche zu ermitteln.

1.5 Datenerfassung an großtechnischen Biogasanlagen (AP1 und 6)

Im Rahmen der Projektarbeit wurden unterschiedliche Versuche zur kontinuierlichen Vergärung von zahlreichen Substratkombinationen an Labor- und Praxisanlagen durchgeführt. Exemplarisch erfolgt die Versuchsauswertung für einen Methodenvergleich der verschiedenen Skalierungsstufen am Beispiel der Monovergärung von Maissilage. So wurde Maissilage sowohl im klassischen Batchversuch als auch in kontinuierlich betriebenen Vergärungsversuchen im Labor- und Praxismaßstab eingesetzt (Abbildung 31).

Um vergleichbare Prozessbedingungen in allen Versuchen zu garantieren, wurden die kontinuierlichen (CSTR) und diskontinuierlichen (Batch) Laborreaktoren mit Gärmedium aus der Forschungsbiogasanlage (FBGA) des DBFZ inokuliert. Für die Batchversuche wurde das Inokulum zusätzlich gesiebt und deaktiviert (Ausgasung über drei Tage). Der kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktor im Labor wurde direkt mit dem Gärmedium der FBGA befüllt und bei identischer Raumbelastung und Verweilzeit als Parallelversuch zur großtechnischen Biogasanlage betrieben.

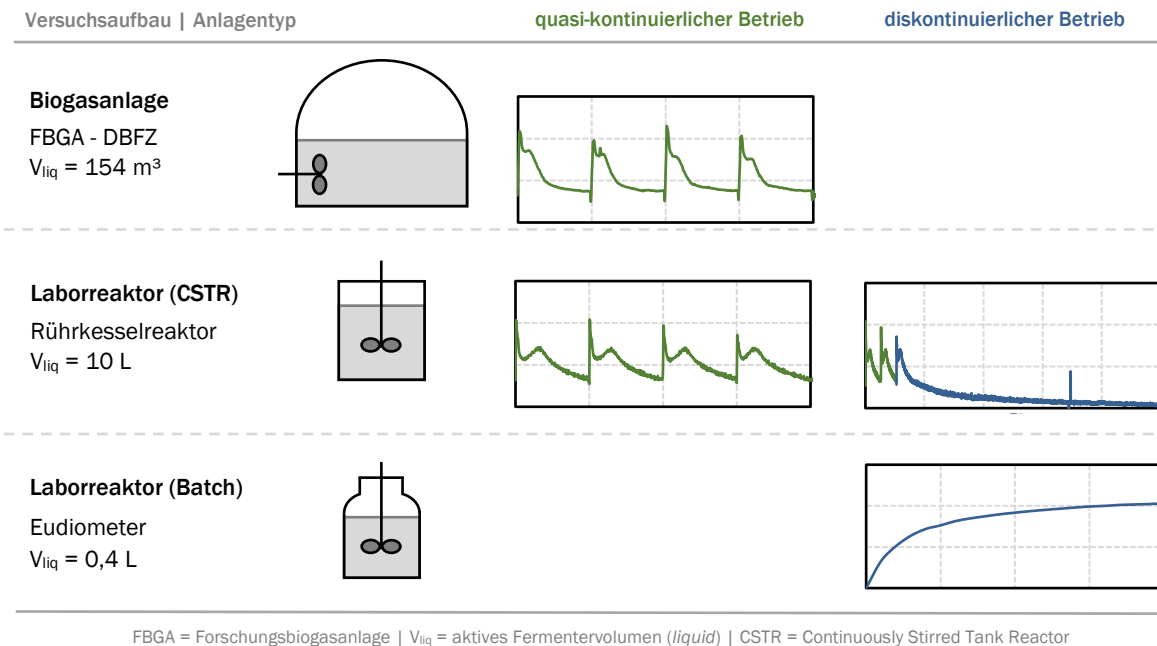


Abbildung 31: Unterschiedliche Versuchsaufbauten (Anlagentypen) zur Monovergärung von Maissilage

Entsprechend stehen für die unterschiedlichen Skalierungsstufen und Betriebsarten vier charakteristische Datensätze zur Vergärung der gleichen Charge an Maissilage zur Verfügung:

quasi-kontinuierlicher Betrieb

- Prozessdaten der Forschungsbiogasanlage im quasi-stationären Betrieb (FBGA)
- Messdaten eines Rührkesselreaktors im quasi-stationären Betrieb (Labor)

diskontinuierlicher Betrieb

- Messdaten eines Rührkesselreaktors in der Abklingphase (Labor)
- Messdaten der Eudiometer Batchversuche nach DIN 4630 (Labor)

Die konkrete Auswertung der einzelnen Versuche erfolgt anhand der im Projekt entwickelten Modellvarianten (AP 4 in Kapitel 1.3). Dabei sind die unbekanntenen Modellparameter für eine möglichst geringe Abweichung zwischen dem Simulationsergebnis und den experimentellen Versuchsdaten mithilfe eines geeigneten Identifikationsverfahren anzupassen. Bei idealer Messwerterfassung und Versuchsdurchführung (ohne mögliche Prozesshemmungen oder Messunsicherheiten) müssten die resultierenden Fraktionsparameter zur Bestimmung der fermentierbaren Substratbestandteile bzw. des effektiven Biogasbildungspotentials sowie die kinetischen Reaktionskonstanten bei allen Versuchen identisch sein.

Grundsätzlich liefert das vereinfachte Modell A in den einzelnen Versuchsvarianten mitunter nur mäßige Simulationsergebnisse (Abbildung 32). Dabei ist eine Fraktionierung von zwei abbaubaren Fraktionen (und einer nicht abbaubaren Fraktion) der oTS für eine hinreichende Modellanpassung ausreichend. Zur Abbildung der Gasproduktion der Eudiometer sowie der Prozessdaten der FBGA konnte entsprechend mit dem Modell B eine gute Modellanpassung ($R^2 > 0,91$) erzielt werden. Auch die Abklingphase des kontinuierlich betriebenen Laborreaktors lässt sich mit hoher Genauigkeit ($R^2 = 0,97$) durch das Modell B berechnen. Lediglich der Tagesgang im kontinuierlichen Betrieb des Laborreaktors ist weiterhin durch größere Abweichungen zwischen Modell- und Versuchsdaten gekennzeichnet (siehe AP 4 in Kapitel 1.3). Zudem konnte nachgewiesen werden, dass eine zusätzliche dritte Fraktion (Modell C) keine Verbesserung der Simulationsergebnisse bzw. der zugrundeliegenden Modellparameter erzielte.

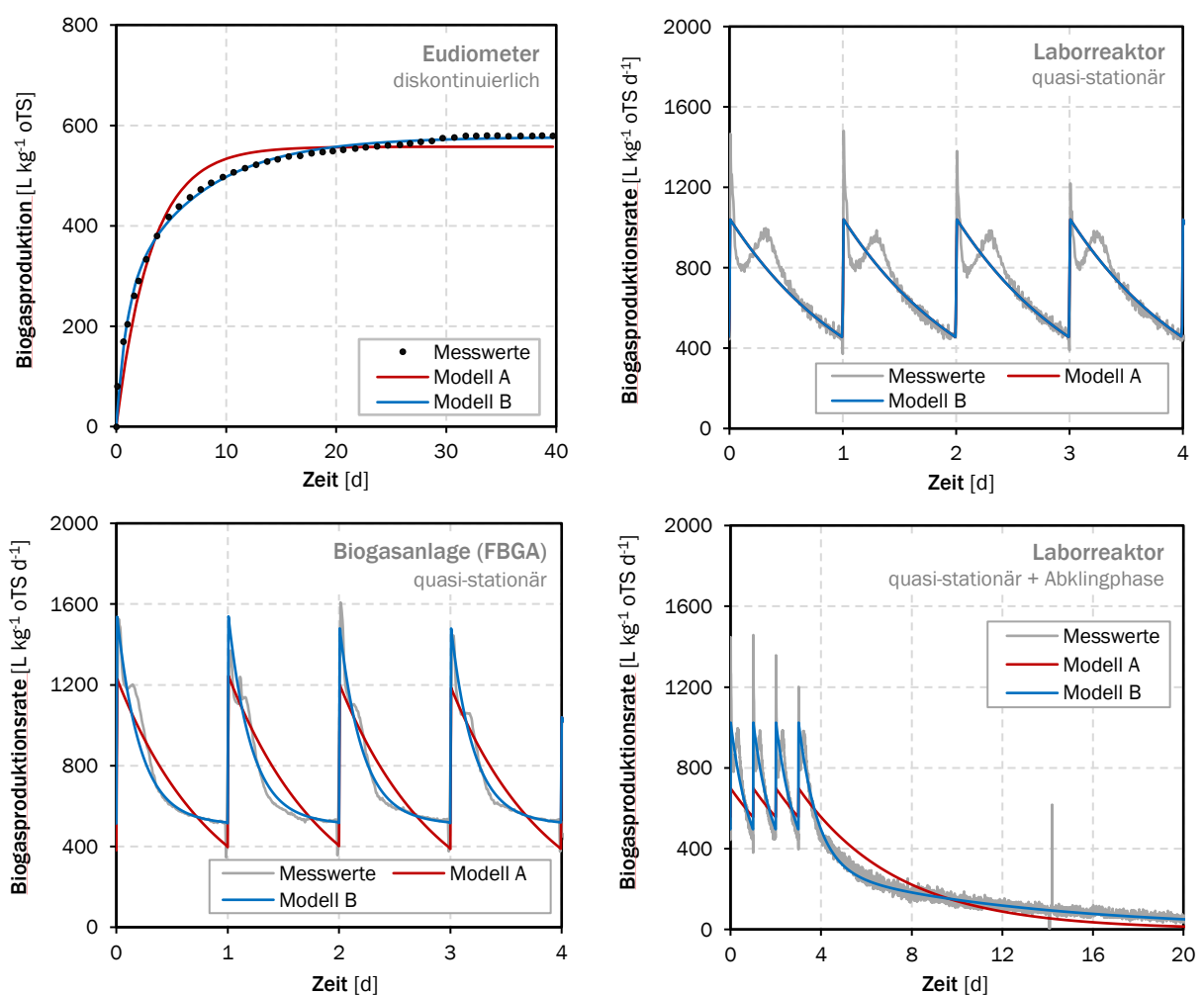


Abbildung 32: Simulationsergebnisse (Modell A und B) der unterschiedlichen Versuchsvarianten (Anlagentypen)

Die entsprechenden Modellparameter bzw. daraus abgeleiteten Kenngrößen des Biogasbildungspotentials (BGP) oder der FoTS sowie das Bestimmtheitsmaß (R^2) sind in Tabelle 9 für die Modellierung der unterschiedlich Versuchsvarianten anhand des Modells B vergleichend dargestellt.

Tabelle 9: Identifizierte Kenngrößen (Modellparameter) der unterschiedlichen Versuchsvarianten (Modell B)

Modell B	BGP [L kg ⁻¹ oTS]	FoTS [% oTS]	α [-]	β [-]	k_1 [d ⁻¹]	k_2 [d ⁻¹]	R ² [-]
Biogasanlage (FBGA) quasi-stationär	809	100	0,25	0,75	4,90	0,04	0,91
Laborreaktor quasi-stationär	720	89	0,75	0,14	0,84	0,84	0,76
Laborreaktor quasi-stationär + Abklingphase	728	90	0,56	0,35	1,20	0,11	0,97
Eudiometer diskontinuierlich	577	71	0,31	0,40	1,08	0,14	1,00

BGP = Biogasbildungspotential, FoTS = Fermentierbare organische Trockensubstanz, α und β = Fraktionsparameter (Modell B), k_1 und k_2 = Reaktionskonstanten (Modell B), R² = Bestimmtheitsmaß

Methodenvergleich unterschiedlicher Versuchssysteme

Sowohl die einzelnen Simulationsergebnisse (Abbildung 32) als auch die unterschiedlichen Modellparameter (Tabelle 9) belegen deutlich, dass eine direkte Übertragbarkeit der unterschiedlichen Versuchsaufbauten, Betriebsbedingungen und Skalierungsstufen nicht direkt möglich ist.

So führen das aus den Eudiometerversuchen ermittelte Biogasbildungspotential sowie die entsprechenden kinetischen Konstanten bei der Simulation von den quasi-stationären Labor- und Praxisversuchen zu erheblichen Abweichungen (Abbildung 33). Dabei lässt sich anhand der Messdaten aus dem diskontinuierlichen Eudiometerversuch ein Biogasbildungspotential von 577 L kg⁻¹ oTS (FoTS = 71 % oTS) für die eingesetzte Maissilage ermitteln, wohingegen dem quasi-stationären Laborversuch ein effektives Biogasbildungspotential von 720 L kg⁻¹ oTS (FoTS = 89 % oTS) zugrunde liegen. Grundsätzlich bestätigt das niedrige Biogasbildungspotential der Batchversuche im Eudiometer entsprechende Untersuchungen im KTBL/VDLUFA Ringversuch, in dem Eudiometermessungen ebenfalls den typischen Wertebereich des „wahren“ Biogasbildungspotentials aller teilnehmenden Labore mitunter erheblich unterschreiten. Durch die hohen Gasproduktionsraten der großtechnischen FBGA wird hier ein maximales Biogasbildungspotential von 809 L kg⁻¹ oTS (FoTS = oTS) benötigt, um die Versuchsdaten anhand des Modell B zu beschreiben. Ein derart hohes Biogasbildungspotential ist für Maissilage dabei unüblich, sodass auch hier mit Messunsicherheit in der Gasmesstrecke der FBGA ausgegangen werden muss (was zudem den üblichen Bedingungen in der großtechnischen Anlagenpraxis entspricht.).

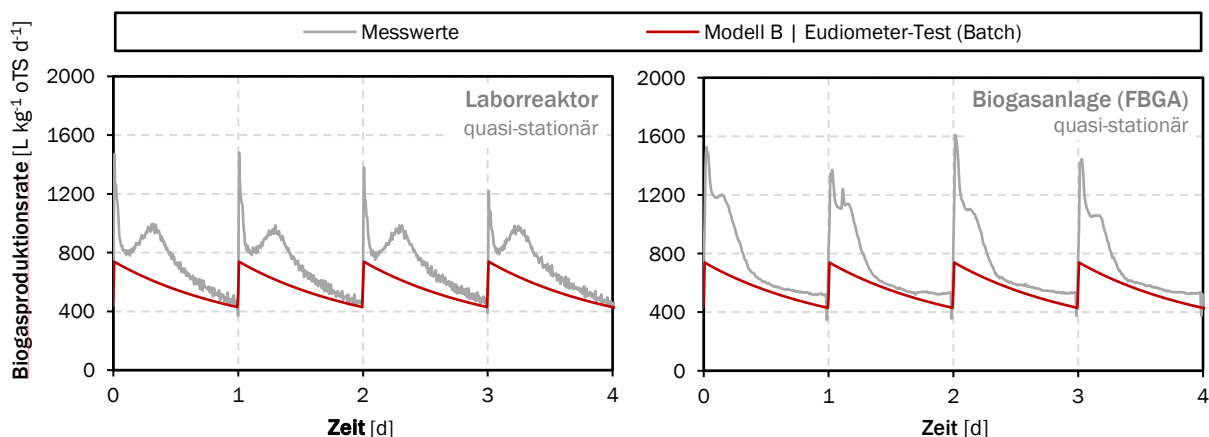


Abbildung 33: Simulation der quasi-stationären Labor- und Praxisversuche anhand der im Eudiometer (Batch) ermittelten Modellparameter (Biogasbildungspotential und Reaktionskinetik)

Auch die Simulationsergebnisse aus den quasi-kontinuierlichen Labor- und Praxisversuche lassen sich nicht direkt übertragen und weisen entsprechende Abweichungen in den jeweiligen Versuchsdaten sowie den modellspezifischen Kenngrößen und Simulationsergebnisse auf (Abbildung 34 und Tabelle 10).

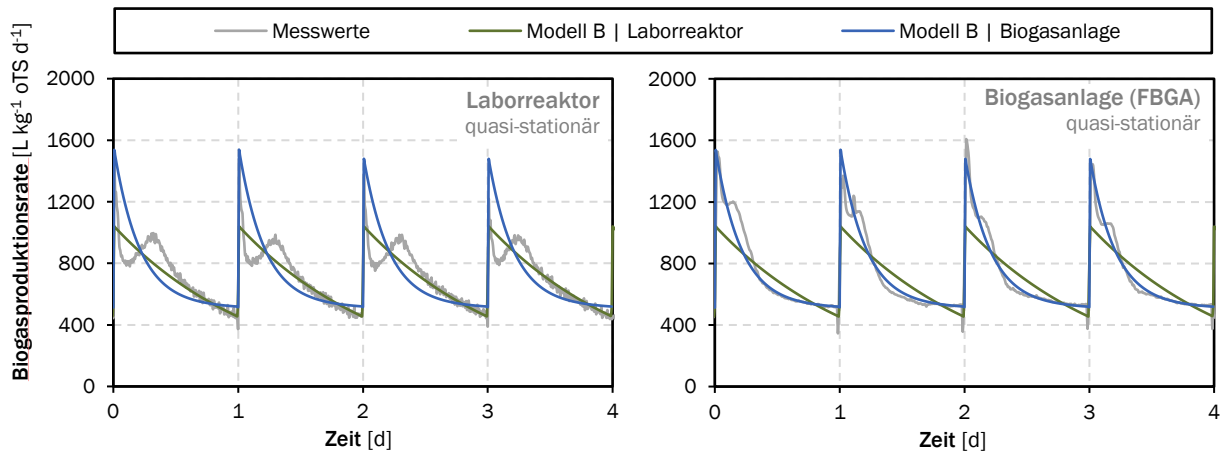


Abbildung 34: Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messwerten der quasi-kontinuierlichen Labor- und Praxisversuche

Zusätzlich steht die Abklingphase des kontinuierlich betriebenen Laborreaktors für den weiteren Methodenvergleich zur Verfügung (Abbildung 35). Dabei wird deutlich, dass die im regulären, quasi-stationärem Labor- und Praxisbetrieb ermittelten Kenngrößen (insb. die kinetischen Parameter) nicht für die Beschreibung der Abklingphase geeignet sind. Der diskontinuierliche Eudiometerversuch lässt sich zur Simulation der Abklingphase nutzen, bietet aber für die schnellabbaubaren Substratbestandteile im quasi-stationärem Anlagenbetrieb keine belastbare Grundlage (siehe Abbildung 33). Somit beinhaltet nur der Datensatz des kontinuierlichen Laborreaktors – unter Berücksichtigung der diskontinuierlichen Abklingphase – eine vollständige Beschreibung der unterschiedlich schnell abbaubaren Substratbestandteile und liefert damit eine aussagekräftige Basis zur Substrat- und Prozessbewertung.

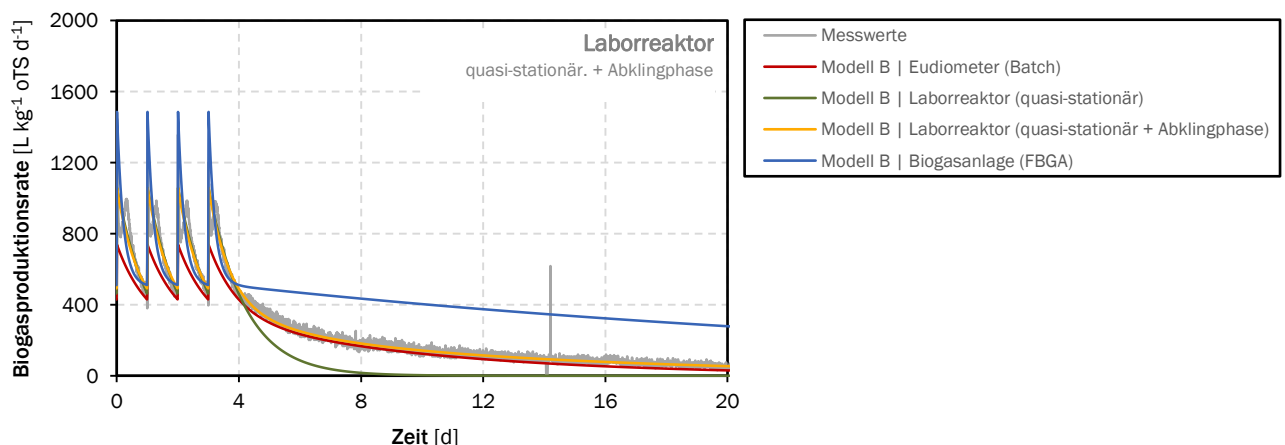


Abbildung 35: Simulation der Abklingphase des quasi-stationären Laborversuchs anhand der ermittelten Modellparameter (Biogasbildungspotential und Reaktionskinetik) der unterschiedlichen Versuchsvarianten

Diese grundlegenden Zusammenhänge werden auch durch weitere Datensätze an der Forschungsbiogasanlage des DBFZ sowie der Auswertung der Versuchsdaten der Biogasanlage „Unterer Lindenhof“ bestätigt. Somit sind nach aktuellem Kenntnisstand Eudiometerversuche nicht zur Beschreibung kontinuierlich betriebener Labor- oder Praxisanlagen geeignet. Dabei sind durch die unterschiedlichen Skalierungsstufen und die individuelle messtechnische Ausstattung ebenfalls mit Differenzen zwischen

Labor- und Praxisanlagen zu rechnen. Bei täglicher bzw. bis zu stündlicher Substratzufuhr an großtechnischen Anlagen sind zudem anhand der charakteristischen Biogasproduktionskurven nur die schnell abbaubaren Substratbestandteile eindeutig identifizieren. Die mittelschnell und langsam abbaubaren Inhaltsstoffe können erst durch einen entsprechenden Abklingversuch (im Labor) detailliert nachgewiesen werden.

Kontinuierliche Abklingversuche im Labormaßstab

Damit ist insbesondere der kontinuierliche Rührkesselreaktor (STR) im Labormaßstab mit den zwei charakteristischen Prozessphasen zum Parallelbetrieb mit der Praxisanlage und dem Abklingversuch für eine aussagekräftige Bewertung bei optimalen Mess- und Betriebsbedingungen zur Prozesscharakterisierung von Biogasanlagen geeignet. Entsprechend lässt sich anhand der entwickelten Methoden ein allgemeiner Testablauf für eine aussagekräftige Parameterschätzung an großtechnischen Biogasanlagen definieren (Abbildung 36).

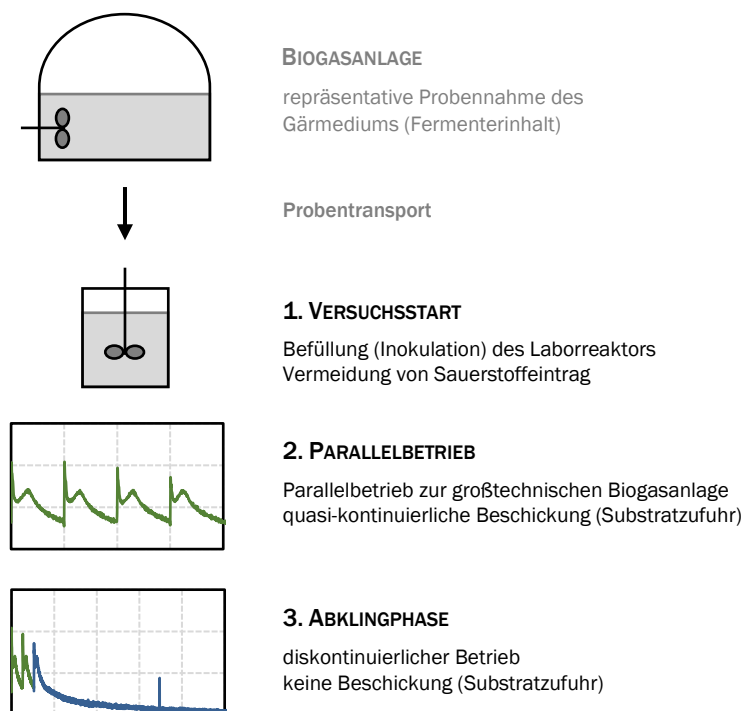


Abbildung 36: Schematische Vorgehensweise (und Versuchsphasen) des entwickelten Labortests

Vor dem eigentlichen Test erfolgt eine repräsentative Probennahme an der jeweiligen Biogasanlage; die entsprechenden Proben des Fermenterinhalt (Gärmedium) sowie zusätzliche Substratmengen für den quasi-kontinuierlichen Parallelbetrieb werden zum Labor transportiert.

Der eigentliche Versuchsstart erfolgt mit der Befüllung (Inokulation) des Laborreaktors bei möglichst anaeroben Bedingungen (Transportbehälter und Fermenter mit Stickstoff spülen). Die zweite Prozessphase beschreibt den Parallelbetrieb zur großtechnischen Biogasanlage bei quasi-kontinuierlicher Beschickung. Der Parallelbetrieb wird solange weitergeführt, bis sich im Labor ein quasi-stationärer bzw. stabiler Prozesszustand in Anlehnung an den Praxisbetrieb der untersuchten Biogasanlage eingestellt hat. In der dritten Prozessphase – der Abklingphase – wird die Beschickung des Laborreaktors eingestellt. Die resultierende Abkling- bzw. Batchkurve ermöglicht dann die Beschreibung und Ermittlung der langsam abbaubaren Substratbestandteile.

Grundsätzlich lässt sich anhand dieses Labortests eine aussagekräftige Bewertung der kinetischen und fraktionellen Parameter bei einer standardisierten Vorgehensweise ermöglichen. Für eine objektive Bewertung der Aussagekraft und Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse sind jedoch weitere Untersuchungen bzw. entsprechende Ringversuche von kontinuierlichen Vergärungsversuchen im Labormaßstab erforderlich.

1.6 Veröffentlichung der Projektergebnisse und Methoden (AP7)

Für einen transparenten, einheitlichen und standardisierten Vergleich der unterschiedlichen Methoden zur Substrat- und Effizienzbewertung wurde im Rahmen des Verbundvorhabens ein praxisnaher Leitfaden mit einer entsprechenden benutzerfreundlichen Webanwendung erarbeitet.

Leitfaden zur Substrat- und Effizienzbewertung

Der Leitfaden beinhaltet alle etablierten Verfahren zur Substrat- und Effizienzbewertung an Biogasanlagen (Tabelle 10). Da detaillierte Methodenbeschreibungen zur analytischen Bestimmung der einschlägigen Kenngrößen bereits in zahlreichen Methodenhandbüchern oder Richtlinien vorhanden sind [1, 6, 22, 46, 47, 93], wurde der Schwerpunkt auf eine übersichtliche Dokumentation der wichtigsten Eigenschaften und Anforderungen gelegt. Um den Leitfaden als praxisnahes Nachschlagewerk zu etablieren, beinhaltet jedes Kapitel eine kurze Methodenbeschreibung (theoretische Grundlage), alle erforderlichen Berechnungsgleichungen und Eingabegrößen sowie zusätzliche Literaturhinweise und die Angabe methodenspezifischer Vor- und Nachteile. Durch eine einheitliche Symbolik und einer geeigneten Matrix zur Umrechnung einzelner Kenngrößen auf Basis der FoTS, des Methanpotentials oder Brennwertes (entsprechend Tabelle 1 in Kapitel 2.1.1), ist es möglich, alle relevanten Informationen zur Substrat- und Effizienzbewertung anhand der jeweils verfügbaren Datengrundlage zu bestimmen.

Tabelle 10: Inhalte und Methoden im Leitfaden zur Substrat- und Effizienzbewertung

Substratbewertung	Effizienzbewertung
<ul style="list-style-type: none"> • Probenahme 	<ul style="list-style-type: none"> • Massenbilanzierung Bilanzierung auf Basis der umgesetzten FoTS
<ul style="list-style-type: none"> • Laborauswahl 	<ul style="list-style-type: none"> • Energiebilanzierung Brennstoffausnutzungsgrad
<ul style="list-style-type: none"> • Analytische Kenngrößen FoTS, Futtermittelanalyse, Elementaranalyse, Brennwert, CSB und TOC 	<ul style="list-style-type: none"> • Methodenauswahl
<ul style="list-style-type: none"> • Batchversuche KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas, Fehlerquellen und -beseitigung 	
<ul style="list-style-type: none"> • KTBL Richtwerte 	
<ul style="list-style-type: none"> • Methodenauswahl 	

Gemeinsam mit der KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogas“ wurde ein Kapitel zur Anwendung von Batchversuchen und der Evaluation im KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas erstellt. Zusätzlich konnte auf Basis der langjährigen Erfahrung zur Durchführung und Auswertung von Batchversuchen mit den Arbeitsgruppenmitgliedern eine praxisnahe Liste typischer Fehlerquellen und deren Beseitigung erarbeitet werden. Dabei wurden insbesondere Sachverhalte erläutert, welche typischerweise nicht in den aktuell verfügbaren Richtlinien enthalten sind, aber mitunter ein Einfluss auf die praktische Versuchsdurchführung haben.

ung und das resultierende Messergebnis besitzen. Auf Basis eines repräsentativen Methodenvergleichs werden abschließend anhand von übersichtlichen Entscheidungsbäumen konkrete Handlungsempfehlungen zur schnellen Methodenauswahl für eine belastbare Substrat- und Effizienzbewertung gegeben (Abbildung 37).

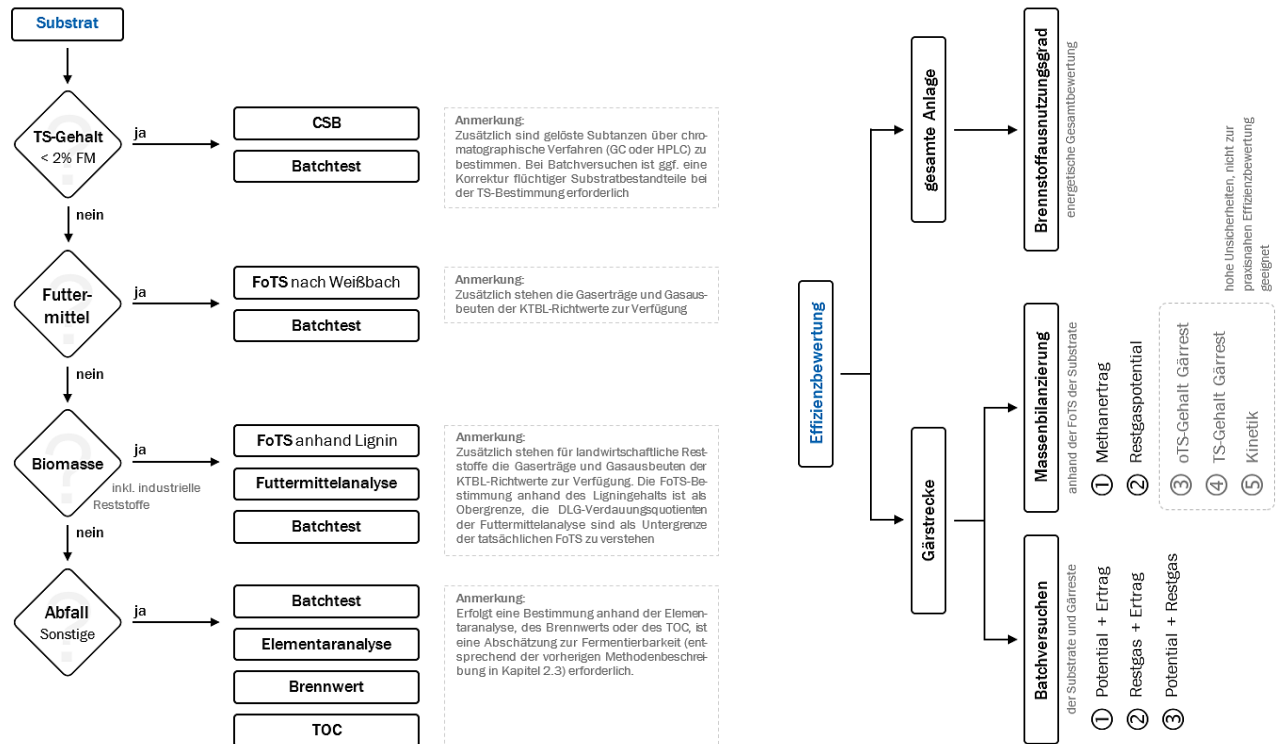


Abbildung 37: Übersichtliche Entscheidungsbäume für die Methodenauswahl zur Substrat- und Effizienzbewertung

Webanwendung zur Substrat- und Effizienzbewertung

In Verbindung mit dem praxisnahen Leitfaden wurde gemeinsam mit dem Institut für angewandte Informatik e.V. (InfAI) in Leipzig eine Webanwendung für eine aussagekräftige Beurteilung der eingesetzten Substrate und konkreten Betriebsbedingungen an einer Biogasanlage entwickelt. Durch die Implementierung zahlreicher Bewertungsmethoden lassen sich anhand der verfügbaren Messwerte vielfältige Kennzahlen für eine vergleichende Substrat- und Effizienzbewertung bestimmen, um eine möglichst hohen Informationsgehalt auf Basis der vorhandenen Datengrundlage zu erhalten. Dafür stehen dem Benutzer unterschiedliche Funktionen zur Charakterisierung der jeweiligen Anlagentopologie, der eingesetzten Substrate sowie der verfügbaren Daten zur Verstromung, Gasmessung oder Gärrestanalyse zur Verfügung.

Anlagentopologie

Mithilfe eines Anlageneditors ist es dem Anwender möglich, die Topologie einer Biogasanlage anhand der individuellen Anordnung beliebiger Fermenter und deren Beschickung mit vielfältigen Substratarten zu erstellen (Abbildung 38). Zusätzlich beinhaltet jedes Anlagenkonzept Funktionsblöcke für ein BHKW (oder die Gasvolumenstromerfassung bei Biomethananlagen) und ein Gärrestlager. Die entwickelten

Anlagenkonzepte – einschließlich aller zusätzlichen Ein- und Ausgaben zur Substrat- und Effizienzbewertung – lassen sich in einem lesbaren Textformat (*JavaScript Object Notation, JSON*) speichern und erneut öffnen bzw. weiterbearbeiten.

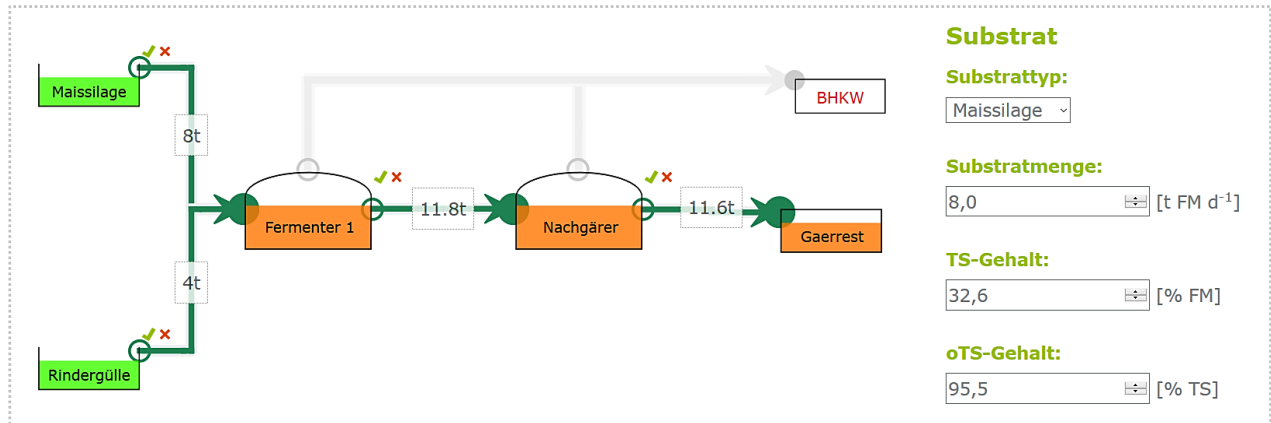


Abbildung 38: Anlageneditor und Grundparameter zur Substratcharakterisierung

Substratcharakterisierung

Zur Substratcharakterisierung ist es erforderlich, den durchschnittlichen Massenstrom je Tag sowie die mittleren TS- und oTS-Gehalte der eingesetzten Substrate zu definieren (Abbildung 38, rechts). Weiterhin ist es dem Benutzer möglich, anhand der verfügbaren Daten unterschiedlichen Methoden zur Substratbewertung anhand der FoTS, des Methanpotentials oder des Brennwertes auszuwählen (Tabelle 11 und Abbildung 41, links).

Tabelle 11: Eingabeparameter zur Substratcharakterisierung anhand der FoTS, des Methanpotentials oder des Brennwertes

	Methode	Eingabe	Erweiterte Eingabe
	FoTS	FoTS	Rohfasergehalt
	Richtwert	Methanpotential	
Methanpotential	Futtermittelanalyse	Nährstoffe XF, XP, XF	Fermentationsquotienten FXF, FXP, FXF, FNfE
	Elementaranalyse	Summenformel C, H, O, N, S	Fermentationsquotient
	Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	Fermentationsquotient
	Gesamter organischer Kohlenstoff	TOC	Fermentationsquotient
	Brennwert	Brennwert	Fermentationsquotient Brennwert nFoTS

Alle Eingaben der einzelnen Substrate werden in einer übersichtlichen Tabelle zusammengefasst (Abbildung 39). Auf Basis der zugeführten Massen und Eigenschaften der Einzelsubstrate werden alle relevanten Informationen zur Massen- und Energiebilanzierung (TS, oTS, FoTS, Methanpotential und Brennwert) für jedes Substrat sowie für die gesamte Substratmischung ermittelt. Fehlende Kenngrößen werden anhand der zuvor definierten Umrechnung in Tabelle 1 bestimmt.

Substrateinsatz						
	FM	TS	oTS	FoTS	Methanpotential	Brennwert
	[t FM d ⁻¹]	[% FM]	[% TS]	[% oTS]	[L CH ₄ kg ⁻¹ oTS]	[kJ kg ⁻¹ oTS]
Maissilage	8	32,6	95,5	80,4	338	13.449
Rindergülle	4	8,2	79,1	50,0	210	8.358
Substratmischung	12	24,5	93,7	77,5	326	12.968

Abbildung 39: Charakteristische Eigenschaften der genutzten Substrate (und der daraus resultierenden Substratmischung)

Grundsätzlich sind für typische landwirtschaftliche Substrate Standardwerte der charakteristischen Kenngrößen hinterlegt, welche im besten Fall anhand konkrete Analysenergebnisse der eingesetzten Substrate geändert werden. Zusätzlich steht dabei auch eine weitere Kategorie für unbekannt Substratarten zur freien Definition aller benötigten Eingabewert zur Verfügung.

Effizienzbewertung

In Abhängigkeit von den eingetragenen Messwerten in den Funktionsblöcken zum Gärrestlager oder BHKW (einschließlich Gasvolumenstrommessung) wird die Effizienz der Gärstrecke berechnet (Abbildung 40). Zusätzlich lassen sich die resultierenden Ausgabegrößen (Gasproduktion und Gärresteigenschaften) anhand der Bilanzierung der umgesetzten FoTS bestimmen und vergleichend darstellen. Entsprechend ist es dem Anwender bei der Eingabe von vielfältigen Messgrößen (TS und oTS-Gehalte im Gärrest, Restmethanpotential, eingespeiste Strommenge oder Gasproduktion) möglich, die Effizienz anhand unterschiedlicher Kenngrößen vergleichend auszuwerten.

Effizienzbewertung					
	Umsatz FoTS	Methanvolumenstrom	Restgaspotential	TS Gärrest	oTS Gärrest
berechnet auf Basis von	[% FoTS]	[L CH ₄ d ⁻¹]	[L CH ₄ kg ⁻¹ FM]	[% FM]	[% TS]
Methanvolumenstrom	98,7	884,0	1,2	9,6	80,2
BHKW-Arbeit	97,8	876,4	2,0	9,8	80,5
Restgaspotential	93,9	841,8	5,5	10,5	82,0
oTS Gärrest	98,4	881,4	1,5	9,7	80,3
TS Gärrest	99,7	893,8	0,2	9,4	79,7

Abbildung 40: Methodenvergleich zur Effizienzbewertung auf Basis einer Massenbilanzierung (Tabelle 7)

Brennstoffausnutzungsgrad (Energiebilanz)

Zur Bewertung der Effizienz der Energiewandlung in einer Biogasanlage wird der mittlere Brennstoffausnutzungsgrad berechnet (Abbildung 41, Mitte). Entsprechend der methodenspezifischen Kenngrößen werden zusätzliche Eingaben zur Energienutzung (Eigenstrombedarf, thermische Wärmenutzung oder eingespeiste Strommenge) im Funktionsblock des BHKW abgefragt. Zur Bestimmung der anaerob verfügbaren Energiemenge wird auf die zuvor eingegebenen oder berechneten Brennwerte der fermentierbaren Substratbestandteile (Abbildung 39) zurückgegriffen. In Abhängigkeit von den verfügbaren Eingabewerten wird zusätzlich die Arbeitsausnutzung und Kapazitätzahl für eine detaillierte Analyse der energetischen Gesamteffizienz ermittelt.

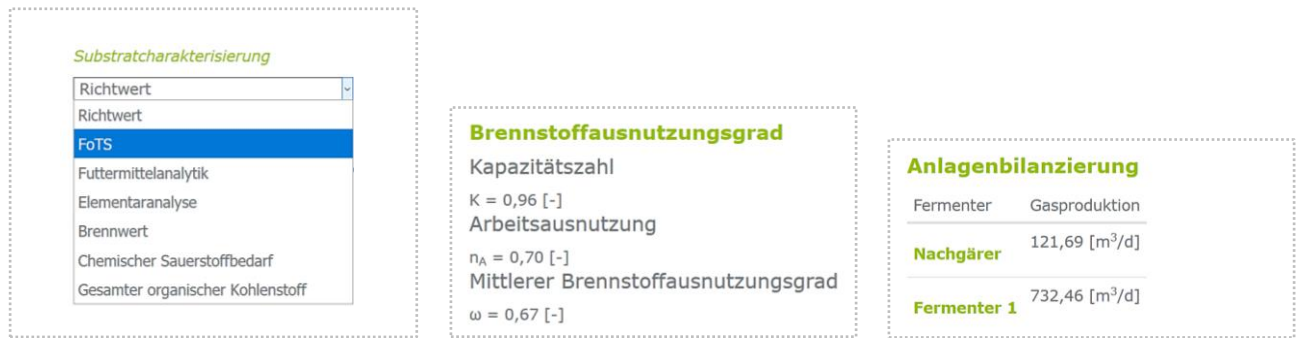


Abbildung 41: Funktionsbausteine: Substratcharakterisierung, Brennstoffausnutzungsgrad und Anlagenbilanzierung

Anlagenbilanzierung

Neben der Effizienzbewertung auf Basis der FoTS oder des Brennstoffausnutzungsgrads lässt sich der Methanertrag einzelnen Fermenter im stationärem Betrieb auf Basis der reaktionstechnischen Eigenschaften der eingesetzten Substrate berechnen (Abbildung 41, rechts). Diese Funktion ermöglicht es, die zu erwartende Methanproduktion auch ohne zusätzliche Eingaben zu den Gärresteigenschaften oder Messdaten der Gasstrecke vorherzusagen (zum Beispiel zur Anlagendimensionierung oder -optimierung). Neben der Definition der FoTS ist für eine realitätsnahe Simulation der Methanproduktionsrate im großtechnischen Anlagenbetrieb die Angabe substratspezifischer Reaktionskinetiken erforderlich. Entsprechende Modellparameter (für schnell und langsam abbaubarer Substratbestandteile) sind in Form von substratspezifischen Standardwerten hinterlegen und lassen sich bei Bedarf durch den Benutzer ändern.

Veröffentlichung

Nach letzten Änderungen an der grafischen Oberfläche (*Front-End*) wird die Webanwendung im Frühjahr 2020 auf dem WebApp-Portal des DBFZ (<http://webapp.dbfz.de/>) veröffentlicht und steht dort gemeinsam mit dem begleitenden Leitfaden zur kostenlosen Nutzung zur Verfügung.

2. Verwertung

Grundsätzlich ergeben sich von der Erstellung des praxisnahen Leitfadens oder der benutzerfreundlichen Webanwendung bis hin zum wissenschaftlichen Austausch oder der Veröffentlichungen (oder Überarbeitung) von Methodenvorschriften zahlreiche Verwertungspfade, um die vielfältigen Projektergebnisse im wissenschaftlichen und technischem Umfeld zu nutzen. Für den großtechnischen Anlagenbetrieb können der Leitfaden und die Webanwendung klare Handlungsempfehlungen für eine verlässliche Substrat- und Effizienzbewertung einer Biogasanlage bieten. Anlagenbetreibern ist es damit möglich, ihre Substrate bereits beim Einkauf detailliert und aussagekräftig anhand der vorhandenen Analysen zu bewerten. Gemeinsam mit den entwickelten Bilanzierungsmethoden zur Prozessbewertung und Anlagendimensionierung lassen sich die Projektergebnisse bzw. die kostenlose Webanwendung zur Effizienzsteigerung von Biogasanlagen einsetzen.

Leitfaden zur Substrat- und Effizienzbewertung (kurzfristig < 1 Jahr)

Durch die Veröffentlichung der Projektergebnisse in einem praxisnahen Leitfaden wird ein wichtiger Beitrag für „die Informationsvermittlung und Beratung vor allem für Produzenten, Verarbeiter und Anwender sowie Verbraucher nachwachsender Rohstoffe“ geleistet und somit die Grundlage für den notwendigen Austausch zwischen Wissenschaft und Anlagenpraxis geschaffen. Dadurch werden zum einen Betriebsleiter dabei unterstützt, die Ergebnisse von Batchversuchen zu interpretieren und für ihre Planungen einzusetzen. Zum anderen erhalten Labore Hinweise für die Durchführung von Batchversuchen und die Eliminierung von möglichen Fehlerquellen. Der Leitfaden bietet damit erstmals eine einheitliche und praxisnahe Dokumentation der aktuell verfügbaren Methoden zur Substrat- und Effizienzbewertung an Biogasanlagen.

Webanwendung zur Substrat- und Effizienzbewertung (kurzfristig < 1 Jahr)

Als Ergänzung zum Leitfaden steht dem Anlagenbetreiber eine benutzerfreundliche Webanwendung zur Verfügung, um in Abhängigkeit von den verfügbaren Messdaten die eingesetzten Substrate und den individuellen Betrieb einer Biogasanlage anhand der entwickelten Bilanzierungsmethoden schnell, zuverlässig und ohne zusätzlichen Rechenaufwand zu bewerten. Die Webanwendung ist damit eine wichtige Schnittstelle um aktuelle (und zum Teil wissenschaftliche) Methoden aus der anwendungsorientierten Forschung gezielt in der großtechnischen Anlagenpraxis zu etablieren.

KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas (mittelfristig 2 bis 3 Jahre)

Die Erkenntnisse aus der jahresübergreifenden Auswertung der KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas [56–61] lassen sich für die Weiterentwicklung zukünftiger Ringversuche nutzen. So sollen die Kriterien für die Vergabe der Zertifikate für eine erfolgreiche Teilnahme auf Basis der Ergebnisse (beispielsweise hinsichtlich der Definition engerer Zielwertkorridore) geprüft werden. Auch wird der im Projekt erarbeitete Fragebogen in das Berichtsblatt des Ringversuchs integriert und in Zukunft verpflichtend für alle Labore eingeführt. Da sich zudem bei der Auswertung im Rahmen des Verbundvorhabens gezeigt hat, dass nicht alle Labore die obligatorischen Vorgaben der VDI-Richtlinie [6] bzw. der VDLUFA-Methodenvorschrift [46, 47] einhalten, soll dies ab dem nächsten Durchgang routinemäßig beim Eingang der Ergebnisse geprüft werden.

Veröffentlichung (Überarbeitung) von Methodenvorschriften und Richtlinien (mittelfristig 2 bis 3 Jahre)

Neben dem projektspezifischen Leitfaden erfolgte die Veröffentlichung der im Projekt verwendeten und weiterentwickelten Methoden zur

- Massenbilanzierung von Biogasanlagen [94]
- Kinetischen Modellierung von Batchversuchen [84] oder der
- Durchführung und Ergebnissen der KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas [95]

im Rahmen der aktuellen Neuauflage der Messmethodensammlung (*Collection of Measurement Methods for Biogas*) der Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“. Die einzelnen Beiträge beinhalten eine ausführliche Methodenbeschreibung und bieten damit die Grundlage für eine standardisierte und vergleichbare Substrat- und Effizienzbewertung.

Weiterhin lassen sich ausgewählte Projektergebnisse bei der andauernden Überarbeitung von praxisnahen Methodenvorschriften oder Richtlinien als wertvolle Hinweise zur Verbesserung einzelner Verfahren oder Richtwerte verwenden. Dabei sind insbesondere die Erkenntnisse zu der Berechnung des Biogas- oder Methanpotentials anhand der Verdauungskoeffizienten aus Tierernährung (siehe Kapitel 2.1.1) sowie zu den möglichen Einflussfaktoren und Anforderungen bei der Durchführung von Batchversuchen bei einer erneuten Überarbeitung der aktuellen VDI-Richtlinie 4630 zu berücksichtigen.

Zusätzlich erfolgt am DBFZ durch Vergleichsversuche zur Methodenevaluierung bei der Durchführung von Batchversuchen im Eudiometer oder der Rohfaserbestimmung anhand der Weender Futtermittelanalyse eine ausführliche Präzisierung (Überarbeitung) der entsprechenden Richtlinien und Methodenvorschriften. Entsprechende Erkenntnisse fließen dabei auch in aktuelle oder zukünftige Forschungsvorhaben am DBFZ ein und bestätigen die eine hohe wissenschaftliche Konkurrenzfähigkeit des DBFZ.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen (Fachzeitschriften und –konferenzen) (kurzfristig < 1 Jahr)

Ausgewählte Projektergebnisse wurden in Rahmen von nationalen und innereuropäischen Tagungen sowie ausgewählten Fachzeitschriften veröffentlicht (siehe Kapitel 4) und leisten damit einen wichtigen Beitrag zum wissenschaftlichen Diskurs aktueller Forschungsfragen.

Forschungsbedarf (mittelfristig 2 bis 3 Jahre)

Die projektspezifischen Ergebnisse bieten wichtige Hinweise und zahlreiche Fragestellung für zukünftigen Forschungsschwerpunkte. Dabei belegen laborspezifische Abweichungen bei der experimentellen Bestimmung des Biogaspotentials in Batchversuchen deutlich die Notwendig zur Durchführung von laborvergleichenden Ringversuchen. Insbesondere in Bezug auf eine objektive Methodenbewertung ist ein Vergleich anhand der Messergebnisse unterschiedlicher Labore unerlässlich.

Dabei bestätigen sowohl die Ergebnisse im KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas als auch internationale Untersuchungen zur Standardisierung von Batchversuchen [55], dass sich kein eindeutiger bzw. entscheidender Zusammenhang zwischen einzelnen Einflussfaktoren und den aktuellen Messunsicherheiten bei Durchführung von Batchversuchen identifizieren lässt. Entsprechend ist es erforderlich, mögliche Unterschiede bei der Versuchsdurchführung gezielt in einem kleinen Laborverbund systematisch im Detail weiter zu untersuchen. Dies beinhaltet neben identischen Versuchssystemen und -vorschriften auch den gezielten Austausch der verwendeten Inokula oder die gemeinsame Versuchsdurchführung in unterschiedlichen Laboren.

Um die Übertragbarkeit von diskontinuierlichen und kontinuierlichen Laborversuche aussagekräftig zu belegen, werden repräsentative Untersuchungen zur Aussagekraft und Vergleichbarkeit von kontinuierlichen Laborversuchen benötigt. Entsprechend gilt es auch hier, Ringversuche zur Bestimmung des Biogas- oder Methanertrags in kontinuierlichen Laborversuchen durchzuführen und den entsprechenden Ergebnissen von Batchversuchen oder den Berechnungen auf Basis chemischer Analysen gegenüber zu stellen.

Unter Berücksichtigung der vorhandenen Messunsicherheiten der analytischen Kenngrößen zur Substratcharakterisierung (Nährstoffe der Futtermittelanalyse) hat sich weiterhin gezeigt, dass es zurzeit kein universelles Rechenmodell für eine präzise Berechnung der Biogas- oder Methanbildungspotentiale vielfältiger Substrattypen existiert. Dabei stellen die Bestimmung der fermentierbaren Substratbestandteile sowie die Definition der stöchiometrischen Gasbildungspotentiale (einschließlich des Sub-

stratbedarfs für mikrobielles Wachstum) die größten Unterschiede und Unsicherheiten der vielfältigen Berechnungsmethoden dar. Aufbauend auf den bisherigen Untersuchungsergebnissen wird somit eine standardisierbare Labormethode (in-vitro-Methode) zur Bestimmung der FoTS sowie der sie repräsentierenden fermentierbaren Stofffraktionen beliebiger Substrate und Reststoffe benötigt.

Weiterführende Forschungsvorhaben (kurz- bis mittelfristig < 1 bis 3 Jahre)

Grundsätzlich bieten die entwickelten Methoden eine belastbare Grundlage um die Qualität der eingesetzten Substrate sowie deren verfahrenstechnische Umsetzung in Biogasanlagen einheitlich, vergleichend und aussagekräftig zu bewerten. In diesem Sinne lassen sich die entwickelten Methoden zur vereinfachten Prozessmodellierung oder Massen- und Energiebilanzierung auch als Bewertungsgrundlage in weiterführenden Forschungsvorhaben zur Flexibilisierung (Restflex, FNR/BMEL, FKZ 22041818 oder Gazelle, SAB/EFRE, FKZ 100267056), Substratvorbehandlung bzw. Desintegration (OptiFlex, FNR/BMEL, FKZ 22401717) oder automatisierten Effizienzbewertung (Effektor, FKZ 22401318, FNR/BMEL) verwenden und weiterentwickeln.

3. Erkenntnisse von Dritten

Nationale und internationale Ringversuche

Neben dem KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas existiert von der Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) ein weiterer Ringversuch für die landwirtschaftliche Biogaspraxis [53]. Im Rahmen der LfL-Ringversuche-Biogas werden dabei unterschiedliche Substratproben und ausgewählte Gärmedien hinsichtlich ihrer Zusammensetzung an Nährstoffen, Carbonsäuren, Spurenelementen (Mineralstoffen) oder etablierter Prozessparameter (FOS, FOS/TAC, NH₄-N oder pH-Wert) analysiert. Zusätzlich finden Untersuchungen zur Restgasproduktion von Gärresten statt. Die Durchführung von Batchversuch zur Ermittlung von Biogas- oder Methanbildungspotentialen ist nicht Gegenstand der LfL-Ringversuche-Biogas.

Zusätzlich wurde in den vergangenen Jahren in einem Verbund von internationalen Forschungseinrichtungen (einschließlich des DBFZ) ein umfangreicher Ringversuch auf Basis einer einheitlichen Methodenvorschrift zur Versuchsdurchführung von Batchversuchen [49] etabliert. Durch die vielfältigen Teilnehmerlabore aus unterschiedlichen Ländern (mit unterschiedlicher fachlicher Ausrichtung) konnten bei einem ersten Ringversuchsdurchgang erhebliche Abweichungen (entsprechend der Ergebnisse der ersten Durchläufe der KTBL/VDLUFA-Ringversuche) nachgewiesen werden. Im Rahmen eines zweiten Ringversuchs wurden die Anforderungen und Versuchsbedingungen hinsichtlich strengerer Vorgaben und Richtwerte konkretisiert. Zudem wurden weitere versuchsbegleitende Informationen sowie die Rohdaten aller teilnehmenden Labor abgefragt.

Die endgültige Auswertung und wissenschaftliche Ergebnisdiskussion des Forscherverbunds ist zurzeit in Bearbeitung. Erste Ergebnisse zeigen bereits, dass sich auch hier – neben den üblichen Kriterien und Anforderungen der einschlägigen Richtlinien – keine eindeutigen oder einzelnen Einflussfaktoren identifizieren lassen, welche die allgemeinen Messunsicherheiten von Batchversuchen entscheidend verringern [55]. Dabei konnten geringfügige statistische Abhängigkeiten bei den verwendeten Versuchssystemen, der Versuchsdauer sowie der Einfluss möglicher Berechnungsfehler nachgewiesen werden. Der Austausch und Einsatz von identischem Impfmateriale (Inokulum) führte jedoch nicht zu einheitlicheren Ergebnissen der jeweils teilnehmenden Labore. Dabei belegt die erste Auswertung, dass sich durch die

Kombination einzelner Kriterien konkrete Anforderungen (wie z.B. Sollwertbereich für das Methanpotential von mikrokristalliner Cellulose) definieren lassen, welche die Auswahl der validierten Labore einschränkt und damit die Angabe eines engeren Wertebereichs der Ringversuchsergebnisse erlaubt.

Aus organisatorischen Gründen sowie unterschiedlicher Zielstellungen, Richtlinien und Auswertungsmethoden konnte eine gemeinsame und einheitliche Evaluation der einzelnen Ringversuche nicht umgesetzt werden. Durch den wissenschaftlichen Austausch und gemeinsame Veröffentlichungen sind die Projektpartner dabei auch weiterhin in entsprechende Untersuchungen auf Basis von nationalen oder internationalen Ringversuchen involviert, sodass aktuelle Ergebnisse auch in zukünftigen Forschungsvorhaben der Verbundpartner berücksichtigt werden.

Forschungsvorhaben zur praxisnahen Bilanzierung von Biogasanlagen

Während der Projektlaufzeit wurde am Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie (ATB) im Rahmen eines Forschungsvorhabens zur „Optimierung der Methanausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen“ (Opti-Methan, FNR/BMEL, FKZ: 22404715) ebenfalls grundlegenden Bilanzen (auf Basis vereinfachter Reaktionsmodelle) zur Prozessoptimierung entwickelt. Ziel des Vorhabens war es, die Effizienz bestehender Biogasanlagen durch Optimierung der Prozessstufen aus Fermentation und Gärrestlagerung zu steigern und gleichzeitig klimarelevante Methanemissionen zu minimieren. Hierzu wurde ein vom ATB entwickeltes Berechnungsmodell auf Praxisanlagen angewendet werden, welches die Eigenschaften verschiedener Gärsubstrate sowie die Zusammenhänge zwischen der Verweilzeit im Fermenter, der Gasbildung und Lagerzeit im Gärrestlager berücksichtigt. Auf Basis der Berechnungsergebnisse konnte die Beschickung bestehender Biogasanlagen optimiert und dadurch die Methanbildung im Fermenter erhöht oder die Restgasproduktion im Gärrestlager minimiert werden [96, 97].

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde am ATB zudem ein „Rechner zur Optimierung der Methanbildung in landwirtschaftlichen Biogasanlagen (Opti-Methan)“ als kostenlose Webanwendung entwickelt und veröffentlicht (<https://www2.atb-potsdam.de/opti-methan/Rechner.html>). Auf Basis der Eingabewerte zu Fermentervolumen, Substrateinsatz, Gasproduktion und Gärrestlagerung (einschließlich Lagerdauer und -temperatur) werden typische Prozesskennzahlen (wie Verweilzeit, Raumbelastung, Ausbeute des Methanpotentials oder effektives Restgaspotential bzw. Methanproduktion im Gärrestlager) einer großtechnischen Biogasanlage bestimmt, welche im Anschluss für eine Betriebsoptimierung verwendet werden können. Dabei erfolgt die Charakterisierung der eingesetzten Substrate im Opti-Methan-Rechner auf Basis der TS- und oTS-Gehalte sowie der zusätzlichen Angabe eines spezifischen Methanpotentials.

Die im Rahmen des vorliegenden Verbundvorhabens entwickelte Webanwendung bieten hingegen eine methodenübergreifende Substratbewertung anhand der vielfältigen Kennzahlen auf Basis der Trockensubstanz (TS, oTS, FoTS), Futtermittel-, Elementar- oder Brennwertanalyse. Zusätzlich wird die Berechnung und der Vergleich unterschiedlicher Kennzahlen (Umsatz der FoTS oder Brennstoffausnutzungsgrad) zur Effizienzbewertung ermöglicht.

Dabei basieren beide Webanwendungen auf den grundlegenden Zusammenhängen und Bilanzen eines vereinfachten Reaktionsmodells erster Ordnung, welches lediglich hinsichtlich unterschiedlicher Zielstellungen und Eingabewerte ausgewertet wird. Entsprechend lassen sich beide Online-Rechner in Abhängigkeit der jeweiligen Zielstellung und verfügbaren Messdaten ergänzend (oder auch vergleichend)

nutzen. Bei einer möglichen Weiterentwicklung oder Anpassung der Webanwendungen ist es unter Umständen sinnvoll, beide Berechnungsansätze in einer einheitlichen Plattform zur Bilanzierung und modellbasierten Optimierung von Biogasanlagen zu implementieren.

4. Veröffentlichungen

Im Rahmen der Projektbearbeitung wurden aktuelle Forschungsergebnisse in Fachzeitschriften oder Buchbeiträgen veröffentlicht. Zusätzlich konnten im Rahmen von nationalen und internationalen Fachkonferenzen ausgewählte Projektergebnisse präsentiert und diskutiert werden. Im Folgenden werden relevante Veröffentlichungen der erzielten Projektergebnisse an denen die jeweiligen Projektmitarbeiter der Verbundpartner also Autoren (oder Co-Autoren) beteiligt waren zusammenfasst.

Zeitschriftenartikel und Buchbeiträge

- Weinrich, S.; Astals, S.; Hafner, S.D. und Koch, K.: Kinetic modelling of anaerobic batch tests. In: Liebetrau, J.; Pfeiffer, D. und Thrän, D. (Hrsg.): *Collection of Measurement Methods for Biogas*. Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“, 2019, angenommen
- Paterson, M.; Oechsner, H. und Tillmann, P.: Inter-Laboratory Test: KTBL/VDLUFA-Proficiency Test Biogas. In: Liebetrau, J.; Pfeiffer, D. und Thrän, D. (Hrsg.): *Collection of Measurement Methods for Biogas*. Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“, 2019, angenommen
- Weinrich, S.; Pröter, J.; Hofmann, J. und Kube, J.: Mass balancing of biogas plants. In: Liebetrau, J.; Pfeiffer, D. und Thrän, D. (Hrsg.): *Collection of Measurement Methods for Biogas*. Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“, 2019, angenommen
- Hofmann, J.; Müller, L.; Weinrich, S.; Debeer, L.; Schumacher, B.; Velghe, F. und Liebetrau, J.: How to assess effects of substrate disintegration on methane yield? In: *Chemical Engineering and Technology*. (2019), angenommen, im Druck
- Koch, K.; Hafner, S.D.; Weinrich, S. and Astals, S.: Identification of Critical Problems in Biochemical Methane Potential (BMP) Tests From Methane Production Curves. In: *Frontiers in Environmental Science*. Vol. 7, (2019), Artikel 178
- Weinrich, S.; Schäfer, F. und Liebetrau, J.: Value of batch tests for biogas potential analysis, method comparison and challenges of substrate and efficiency evaluation of biogas plants. In: Murphy, J.D. (Hrsg.): *Bioenergy Task 37*, Schriftenreihe der International Energy Agency (IEA), Vol. 10, 2018
- Liebetrau, J.; Weinrich, S.; Sträuber, H. und Kretzschmar, J.: Anaerobic Fermentation of Organic Material, Biological Processes and their Control Parameters. In: *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, 2017
- Dieckmann, C.; Edelmann, W.; Kaltschmitt, M.; Liebetrau, J.; Oldenburg, S.; Ritzkowski, M.; Scholwin, F.; Sträuber, H. und Weinrich, S.: Biogaserzeugung und -nutzung. In: Kaltschmitt, M.; Hartmann, H. und Hofbauer, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse*. Springer, Berlin, 2016. – ISBN 978-3-662-47438-9, S. 1609-1755

Konferenzbeiträge (Vorträge und Poster)

- Weinrich, S.; Schäfer, F.; Pröter, J.; Paterson, M. und Liebetrau, J.: Methodenvergleich zur Substrat- und Effizienzbewertung an Biogasanlagen. In: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (Hrsg): *Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven*. Leipzig, 2019, S. 175-190
- Weinrich, S.; Schäfer, F.; Pröter, J. und Liebetrau, J.: Value of batch tests for estimating biogas potentials and degradation kinetics in anaerobic digestion (Posterbeitrag). *16th IWA World Conference on Anaerobic Digestion*. Delft, Niederlande, 2019
- Weinrich, S.; Schäfer, F.; Pröter, J. und Liebetrau, J.: Value of batch tests for estimating biogas potentials and degradation kinetics in anaerobic digestion. In: Liebetrau, J. und Pfeiffer, D. (Hrsg): *Conference Proceedings of the 4th International Conference on Monitoring and Process Control of Anaerobic Digestion Plants*. Leipzig, 2019, S. 29-30
- Paterson, M.: (2019): Experiences from the KTBL/VDLUFA Inter-Laboratory Test Biogas regarding the biogas yield determination in batch tests. In: Liebetrau, J. und Pfeiffer, D. (Hrsg): *Conference Proceedings of the 4th International Conference on Monitoring and Process Control of Anaerobic Digestion Plants*. Leipzig, 2019, S. 31-32
- Hafner, S.D.; Koch, K.; Carrere, H.; Astals, S. und Weinrich, S.: Software for measurement and prediction of methane potential (Posterbeitrag). In: Liebetrau, J. und Pfeiffer, D. (Hrsg): *Conference Proceedings of the 4th International Conference on Monitoring and Process Control of Anaerobic Digestion Plants*. Leipzig, 2019, S. 72-73
- Weinrich, S. und Pröter, J.: Critical comparison of different model structures for the applied simulation of anaerobic digestion. In: *Conference Proceeding of the Biogas Science 2018*. Torino, Italy, 2018, S. 56
- Weinrich, S. und Pröter, J.: Bestimmung des Biogasbildungspotentials und der Abbaukinetik im Biogasprozess, Vergleich unterschiedlicher Versuchsaufbauten und Modellstrukturen. Ifak – Institut für Automation und Kommunikation, 25. *Simba-Anwendertreffen*. Magdeburg, 2018
- Weinrich, S.; Liebetrau, J.; Mauky, E. und Nelles, M.: Critical comparison of different model structures for the applied simulation of anaerobic digestion. In: International Water Association (Hrsg.): *Conference Proceeding of the 15th IWA World Conference on Anaerobic Digestion*. Beijing, China, 2017, S. 361-364
- Weinrich, S.; Paterson, M. und Pröter, J.: Aussagekraft von diskontinuierlichen Laborversuchen (Batchtests) zur Substrat- und Prozessbewertung von Biogasanlagen. In: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (Hrsg): *Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven*. Bayreuth, 2017, S. 278-295
- Weinrich, S.; Mauky, E. und Liebetrau, J.: Effizienter und flexibler Betrieb von Biogasanlagen – Möglichkeiten und Herausforderungen zur Prozessüberwachung und -simulation. 2. *Hammer Bioenergietage*. Hamm, 2017
- Weinrich, S.; Mauky, E. und Jacobi, H.F.: *Simulation of demand-oriented biogas production by a simplified kinetic model*. 25th European Biomass Conference and Exhibition (EUBCE). Stockholm, Sweden, 2017

- Weinrich, S. und Pröter, J.: Parameter estimation in anaerobic digestion – Critical evaluation of different experimental setups and model structures. In: Liebetrau, J. und Pfeiffer, D. (Hrsg): *Conference Proceedings of the 3rd International Conference on Monitoring and Process Control of Anaerobic Digestion Plants*. Leipzig, 2017, S. 44-45

Zusätzliche konnten die entwickelten Methoden zur Ermittlung kinetischer Modellparameter oder spezifischer Biogasbildungspotentiale in Laborversuchen auch in weiterführenden Publikationen anderer Forschungsarbeiten eingesetzt und ausgewertet werden [98–104]. Dabei sind auf Basis der vorliegenden Projektergebnisse Anfang 2020 weitere Veröffentlichungen zum Methodenvergleich bei der Bestimmung von Biogasbildungspotentialen oder Abbaukinetiken sowie der Anwendung von vereinfachten Reaktionsmodellen und Massenbilanzen geplant.

5. Literaturverzeichnis

- [1] LIEBETRAU, J. (Hrsg.); PFEIFFER, D. (Hrsg.); THRÄN, D. (Hrsg.): *Messmethodensammlung Biogas: Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich*. 2. Aufl., 2014 (Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassennutzung“)
- [2] BASERGA, U.: *Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen: Biogas aus organischen Reststoffen und Energiegras*. In: *FAT-Berichte* 1998, Nr. 512, S. 1–11
- [3] KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT (KTBL) (Hrsg.): *Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. 3. Aufl. : KTBL-Verlag, Darmstadt, 2015 (107)
- [4] KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT (KTBL) (Hrsg.): *Faustzahlen Biogas*. 3. Aufl. : KTBL-Verlag, Darmstadt, 2013
- [5] KEYMER, U. ; SCHILCHER, A.: *Überlegungen zur theoretischer Gasausbeuten vergärbarer Substrate in Biogasanlagen*, 1999 (Landtechnik-Bericht 32)
- [6] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: *Richtlinie 4630 - Vergärung organischer Stoffe: Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche* : Beuth Verlag, Berlin, 2016
- [7] WEIßBACH, F.: *Zur Bewertung des Gasbildungspotenzials von nachwachsenden Rohstoffen*. In: *Landtechnik* 63 (2008), Nr. 6, S. 356–358
- [8] WEIßBACH, F.: *Das Gasbildungspotenzial von frischen und silierten Zuckerrüben bei der Biogasgewinnung*. In: *Landtechnik* 64 (2009), Nr. 6, S. 394–397
- [9] WEIßBACH, F.: *Die Bewertung von nachwachsenden Rohstoffen für die Biogasgewinnung. Teil I: Das Gasbildungspotenzial der fermentierbaren Nährstoffe*. In: *Pflanzenbauwissenschaften* 13 (2009), Nr. 2, S. 72–85
- [10] WEIßBACH, F.: *Das Gasbildungspotenzial von Schweinegülle bei der Biogasgewinnung*. In: *Landtechnik* 66 (2011), Nr. 6, S. 460–464

- [11] WEIßBACH, F.: *Das Gasbildungspotenzial von Hühnertrockenkot bei der Biogasgewinnung*. In: *Landtechnik* 67 (2012), Nr. 4, S. 299–304
- [12] BORN, J. ; CASARETTO, R. ; CASARETTO, R.: Bestimmung der Effizienz von Biogasanlagen mithilfe der Methode der theoretischen 100%. In: NELLES, M. (Hrsg.): *Tagungsband zum 8. Rostocker Bioenergieforum*. Rostock : Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät, 2014 (Schriftenreihe Umweltingenieurwesen, 45), S. 380–381
- [13] FISCHER, E. ; POSTEL, J. ; EHRENDREICH, F. ; NELLES, M.: *Energetische Bewertung von landwirtschaftlichen Biogasanlagen mithilfe des mittleren Brennstoffausnutzungsgrades*. In: *Landtechnik* 71 (2016), Nr. 4, S. 139–154
- [14] WEINRICH, S. ; NELLES, M.: *Critical comparison of different model structures for the applied simulation of the anaerobic digestion of agricultural energy crops*. In: *Bioresource technology* 178 (2015), S. 306–312
- [15] WEINRICH, S.: *Praxisnahe Modellierung von Biogasanlagen: Systematische Vereinfachung des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)*. Universität Rostock. Dissertation. 2017
- [16] WEINRICH, S. ; WEISSBACH, F. ; PRÖTER, F. ; LIEBETRAU, J. ; MICHAEL, N.: Massenbilanzierung von Biogasanlagen: Möglichkeiten und Herausforderungen zur Effizienzbewertung von Biogasanlagen. In: NELLES, M. (Hrsg.): *Tagungsband zum 8. Rostocker Bioenergieforum*. Rostock : Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät, 2014 (Schriftenreihe Umweltingenieurwesen, 45), S. 369–379
- [17] HAHNE, E.: *Technische Thermodynamik: Einführung und Anwendung*. 5. Aufl. : De Gruyter Oldenbourg, 2010
- [18] WEIßBACH, F. ; STRUBELT, C.: *Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Grassilagen als Substrat für Biogasanlagen*. In: *Landtechnik* 63 (2008), 210-211
- [19] WEIßBACH, F. ; STRUBELT, C.: *Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilagen als Substrat für Biogasanlagen*. In: *Landtechnik* 63 (2008), Nr. 2, S. 82–83
- [20] WEIßBACH, F. ; STRUBELT, C.: *Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Zuckerrübensilagen als Substrat für Biogasanlagen*. In: *Landtechnik* 63 (2008), Nr. 6, S. 354–355
- [21] KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT (KTBL) (Hrsg.): *Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*, 2005
- [22] VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN: *Methodenbuch III - Die chemische Untersuchung von Futtermitteln*. 3. Aufl. : VDLUFA Verlag, Darmstadt, 2012
- [23] KIRCHGEBNER, M.: *Tierernährung: Leitfaden für Studium, Beratung und Praxis*. 14. Aufl. : DLG-Verlag, 2014

- [24] VAN SOEST, P. J. ; ROBERTSON, J. B. ; LEWIS, B. A.: *Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition*. In: *Journal of Dairy Science* 74 (1991), Nr. 10, S. 3583–3597
- [25] DEUTSCHE LANDWIRTSCHAFTSGESELLSCHAFT: *Futterwerttabellen - Wiederkäuer*. 7. Aufl. : DLG-Verlag, Frankfurt, 1997
- [26] AMON, T. ; AMON, B. ; KRYVORUCHKO, V. ; MACHMÜLLER, A. ; HOPFNER-SIXT, K. ; BODIROZA, V. ; HRBEK, R. ; FRIEDEL, J. ; PÖTSCH, E. ; WAGENTRISTL, H. ; SCHREINER, M. ; ZOLLITSCH, W.: *Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations*. In: *Bioresource technology* 98 (2006), Nr. 17, S. 3204–3212
- [27] AMON, T. ; AMON, B. ; KRYVORUCHKO, V. ; ZOLLITSCH, W. ; MAYER, K. ; GRUBER, L.: *Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield*. In: *Agriculture, Ecosystems & Environment* 118 (2007), 1-4, S. 173–182
- [28] DANDIKAS, V. ; HEUWINKEL, H. ; LICHTI, F. ; DREWES, J. E. ; KOCH, K.: *Correlation between biogas yield and chemical composition of energy crops*. In: *Bioresource technology* 174 (2014), S. 316–320
- [29] DANDIKAS, V. ; HEUWINKEL, H. ; LICHTI, F. ; DREWES, J. E. ; KOCH, K.: *Correlation between Biogas Yield and Chemical Composition of Grassland Plant Species*. In: *Energy & Fuels* 29 (2015), Nr. 11, S. 7221–7229
- [30] GUNASEELAN, V. N.: *Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition*. In: *Bioresource technology* 98 (2007), Nr. 6, S. 1270–1277
- [31] KAISER, F. L.: *Einfluss der stofflichen Zusammensetzung auf die Verdaulichkeit nachwachsender Rohstoffe beim anaeroben Abbau in Biogasreaktoren*. Technische Universität München. Dissertation. 2007
- [32] RATH, J. ; HEUWINKEL, H. ; HERRMANN, A.: *Specific Biogas Yield of Maize Can Be Predicted by the Interaction of Four Biochemical Constituents*. In: *BioEnergy Research* 6 (2013), Nr. 3, S. 939–952
- [33] STOFFEL, D. ; KÖLLER, K.: *Qualität von Biogasmais - Berechnung des Methanertrages von Silomais*. In: *Landtechnik* 67 (2012), Nr. 5, S. 354–357
- [34] THOMSEN, S. T. ; SPLIID, H. ; ØSTERGÅRD, H.: *Statistical prediction of biomethane potentials based on the composition of lignocellulosic biomass*. In: *Bioresource technology* 154 (2014), S. 80–86
- [35] TRIOLO, J. M. ; SOMMER, S. G. ; MØLLER, H. B. ; WEISBJERG, M. R. ; JIANG, X. Y.: *A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: Influence of lignin concentration on methane production potential*. In: *Bioresource technology* 102 (2011), Nr. 20, S. 9395–9402
- [36] BUSWELL, A. M. ; MUELLER, H. F.: *Mechanism of Methane Fermentation*. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 44 (1952), Nr. 3, S. 550–552

- [37] BOYLE, W. C.: Energy recovery from sanitary landfill - A review. In: SCHLEGEL, H. G.; BARNEA, S. (Hrsg.): *Microbial Energy Conversion* : Pergamon Press, Oxford, 1976, S. 119–138
- [38] MCCARTY, P. L.: Energetics of organic matter degradation. In: MITCHELL, R. (Hrsg.): *Water Pollution Microbiology* : Wiley-Interscience, New York, 1972, 91ff.
- [39] DIN EN 14918. 2010. *Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Heizwertes*
- [40] SHENG, C. ; AZEVEDO, J. L. T.: *Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data*. In: *Biomass and Bioenergy* 28 (2005), Nr. 5, S. 499–507
- [41] KIENZLE, E. ; SCHRAG, I. ; BUTTERWICK, R. ; OPITZ, B.: *Calculation of gross energy in pet foods : New data on heat combustion and fibre analysis in a selection of foods for dogs and cats*. In: *Journal of animal physiology and animal nutrition* 85 (2001), 5-6, S. 148–157
- [42] RAVEENDRAN, K. ; GANESH, Anuradda: *Heating value of biomass and biomass pyrolysis products*. In: *Fuel* 75 (1996), Nr. 15, S. 1715–1720
- [43] WEINRICH, S. ; SCHÄFER, F. ; BOCHMANN, G. ; LIEBETRAU, J.: Value of batch tests for biogas potential analysis; method comparison and challenges of substrate and efficiency evaluation of biogas plants. In: MURPHY, J. D. (Hrsg.): *IEA Bioenergy Task 37*, 2018 (10).
- [44] JENSEN, P. D. ; GE, H. ; BATSTONE, D. J.: *Assessing the role of biochemical methane potential tests in determining anaerobic degradability rate and extent*. In: *Water science and technology* 64 (2011), Nr. 4, S. 880–886
- [45] BATSTONE, D. J. ; TAIT, S. ; STARRENBURG, D.: *Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anaerobic digesters*. In: *Biotechnology and bioengineering* 102 (2009), Nr. 5, S. 1513–1520
- [46] VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN: *Methodenbuch VII (Methodenvorschrift 4.1.1) - Bestimmung der Biogas- und Methanausbeute in Gärtests* : VDLUFA Verlag, Darmstadt, 2011
- [47] VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN: *Methodenbuch VII (Methodenvorschrift 4.1.2) - Bestimmung des Restgaspotentials aus Gärresten im Labortest* : VDLUFA Verlag, Darmstadt, 2018
- [48] ANGELIDAKI, I. ; ALVES, M. ; BOLZONELLA, D. ; BORZACCONI, L. ; CAMPOS, J. L. ; GUWY, A. J. ; KALYUZHNYI, S. ; JENICEK, P. ; VAN LIER, J. B.: *Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays*. In: *Water science and technology* 59 (2009), Nr. 5, S. 927–934
- [49] HOLLIGER, C. ; ALVES, M. ; ANDRADE, D. ; ANGELIDAKI, I. ; ASTALS, S. ; BAIER, U. ; BOUGRIER, C. ; BUFFIÈRE, P. ; CARBALLA, M. ; WILDE, V. ; EBERTSEDER, F. ; FERNÁNDEZ, B. ; FICARA, E. ; FOTIDIS, I. ; FRIGON, J. C. ; LACLOS, H. F. ; GHASIMI, D. S. M. ; HACK, G. ; HARTEL, M. ; HEERENKLAGE, J. ; HORVATH, I. S. ; JENICEK, P. ; KOCH, K. ; KRAUTWALD, J. ; LIZASOAIN, J. ; LIU, J. ; MOSBERGER, L. ; NISTOR, M. ; OECHSNER, H. ; OLIVEIRA, J. V. ; PATERSON, M. ; PAUSS, A. ; POMMIER, S. ; PORQUEDDU, I. ; RAPOSO, F. ; RIBEIRO, T. ; RÜSCH P., Florian ;

- STRÖMBERG, S. ; TORRIJOS, M. ; VAN EEKERT, M. ; VAN LIER, J. ; WEDWITSCHKA, H. ; WIERINCK, I.: *Towards a standardization of biomethane potential tests*. In: *Water science and technology* 74 (2016), Nr. 11, S. 2515–2522
- [50] HELFFRICH, D. ; OECHSNER, H.: *Hohenheimer Biogasertragstest - Vergleich verschiedener Laborverfahren zur Vergärung von Biomasse*. In: *Landtechnik* 2003, S. 148–149
- [51] WEINRICH, S. ; PATERSON, M. ; PRÖTER, J.: Aussagekraft von diskontinuierlichen Laborversuchen (Batchtests) zur Substrat- und Prozessbewertung von Biogasanlagen. In: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL) (Hrsg.): *Tagungsband zum FNR/KTBL-Kongress in Bayreuth: Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven* : KTBL-Verlag, Darmstadt, 2017, S. 278–295
- [52] OECHSNER, H. ; PATERSON, M.: Methanertrag aus Biomasse – Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf die Praxis. In: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL) (Hrsg.): *Tagungsband zum FNR/KTBL-Kongress in Kassel: Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven* : KTBL-Verlag, Darmstadt, 2013, S. 81–92
- [53] HENKELMANN, G. ; FISCHER K.: *Die Unterschiede werden kleiner - Ergebnisse der Biogas-Ringversuche nähern sich weiter an*. In: *Joule* (2013), Nr. 4
- [54] CRESSON, R. ; POMMIER, S. ; BÉLINE, T. ; BOUCHES, C. ; BUFFIÈRE, P. ; CACHO, J. ; CAMACHO, P. ; MAZÉAS, L. ; PAUSS, A. ; POUJEC, P. ; RIBEIRO, T. ; ROUEZ, M. ; TORRIJOS, M.: *Etude interlaboratoires pour l'harmonisation des protocoles de mesure du potentiel bio-méthanogène des matrices solides hétérogènes – Rapport final* : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), 2014
- [55] HOLLIGER, C. ; FRUTEAU DE LACLOS, H. ; HAFNER, S. D. ; KOCH, K.: *International inter-laboratory studies for standardizing biomethane potential tests* (16th IWA World Conference on Anaerobic Digestion). Delft, Niederlande, 2019
- [56] VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN ; KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT: *Auswertung des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2013* : Kassel und Darmstadt, unveröffentlicht, 2014
- [57] VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN ; KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT: *Auswertung des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2014* : Kassel und Darmstadt, unveröffentlicht, 2015
- [58] VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN ; KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT: *Auswertung des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2015* : Kassel und Darmstadt, unveröffentlicht, 2016
- [59] VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN ; KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT: *Auswertung des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2016* : Kassel und Darmstadt, unveröffentlicht, 2017

- [60] VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN ; KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT: *Auswertung des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2017* : Kassel und Darmstadt, unveröffentlicht, 2018
- [61] VERBAND DEUTSCHER LANDWIRTSCHAFTLICHER UNTERSUCHUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALTEN ; KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT: *Auswertung des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2018* : Kassel und Darmstadt, unveröffentlicht, 2019
- [62] WEIßBACH, F.: *Ausnutzungsgrad von Nawaros bei der Biogasgewinnung*. 18–21. In: *Landtechnik* 64 (2009), Nr. 1, S. 18–31
- [63] MÜLLER-ERLWEIN, E.: *Chemische Reaktionstechnik*. 3. Aufl. : Springer Spektrum, Berlin, 2015
- [64] LYBERATOS, G. ; SKIADAS, I. V.: *Modelling of anaerobic digestion - A review*. In: *Global NEST Journal* 1 (1999), Nr. 2, S. 63–76
- [65] GAVALA, H. N. ; ANGELIDAKI, I. ; AHRING, B. K.: Kinetics and Modeling of Anaerobic Digestion Process. In: AHRING, B. K. (Hrsg.): *Biomethanation I* : Springer, Berlin, 2003, S. 57–93
- [66] BATSTONE D.J. ; KELLER J. ; ANGELIDAKI I. ; KALYUZHNYI S.V. ; PAVLOSTATHIS S.G. ; ROZZI A. ; SANDER W.T.M. ; SIEGRIST H. ; VAVILIN V.A.: *Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)* : IWA Publishing, London, 2002
- [67] DONOSO-BRAVO, A. ; MAILIER, J. ; MARTIN, C. ; RODRÍGUEZ, J. ; ACEVES-LARA, C. A. ; VANDE WOUWER, A.: *Model selection, identification and validation in anaerobic digestion - A review*. In: *Water research* 45 (2011), Nr. 17, S. 5347–5364
- [68] WEILAND, P.: Wichtige Messdaten für den Prozessablauf und Stand der Technik in der Praxis. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) (Hrsg.): *Messen, Steuern, Regeln bei der Biogasfermentation* : FNR-Verlag, Gülzow, 2008, S. 17–31
- [69] WIESE, J. ; HAECK, M.: *Instrumentation, control and automation for full-scale manure-based biogas systems*. In: *Water science and technology* 54 (2006), Nr. 9, S. 1–8
- [70] BATSTONE, D. J. ; PUYOL, D. ; FLORES-ALSINA, X. ; RODRÍGUEZ, J.: *Mathematical modelling of anaerobic digestion processes : Applications and future needs*. In: *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 14 (2015), Nr. 4, S. 595–613
- [71] JIMENEZ, J. ; LATRILLE, E. ; HARMAND, J. ; ROBLES, A. ; FERRER, J. ; GAIDA, D. ; WOLF, C. ; MAIRET, F. ; BERNARD, O. ; ALCARAZ-GONZALEZ, V. ; MENDEZ-ACOSTA, H. ; ZITOMER, D. ; TOTZKE, D. ; SPANJERS, H. ; JACOBI, F. ; GUWY, A. ; DINSDALE, R. ; PREMIER, G. ; MAZHEGRANE, S. ; RUIZ-FILIPPI, G. ; SECO, A. ; RIBEIRO, T. ; PAUSS, A. ; STEYER, J. P.: *Instrumentation and control of anaerobic digestion processes - A review and some research challenges*. In: *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 14 (2015), Nr. 4, S. 615–648
- [72] NGUYEN, D. ; GADHAMSHETTY, V. ; NITAYAVARDHANA, S. ; KHANAL, S. K.: *Automatic process control in anaerobic digestion technology - A critical review*. In: *Bioresource technology* 193 (2015), S. 513–522

- [73] ARZATE, J. A. ; KIRSTEIN, M. ; ERTEM, F. C. ; KIELHORN, E. ; RAMIREZ MALULE, H. ; NEUBAUER, P. ; CRUZ-BOURNAZOU, M. N. ; JUNNE, S.: *Anaerobic Digestion Model (AM2) for the Description of Biogas Processes at Dynamic Feedstock Loading Rates*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 89 (2017), Nr. 5, S. 686–695
- [74] ARZATE, J.A.: *Modeling and simulation of biogasproduction based on anaerobic digestion of energy crops and manure*. Technische Universität Berlin. 2018
- [75] CHORUKOVA, E. ; SIMEONOV, I.: *A Simple Mathematical Model of the Anaerobic Digestion of Wasted Fruits and Ve-getables in Mesophilic Conditions*. In: *International Journal of Bioautomation* 2015, Nr. 1, S. 69–80
- [76] DONOSO-BRAVO, A. ; MAILIER, J. ; RUIZ-FILIPPI, G. ; VANDE WOUWER, A.: *Identification in an anaerobic batch system: Global sensitivity analysis, multi-start strategy and optimization criterion selection*. In: *Bioprocess and biosystems engineering* 36 (2013), Nr. 1, S. 35–43
- [77] LOPÉZ, I. ; BORZACCONI, L.: *Modelling a full scale UASB reactor using a COD global balance approach and state observers*. In: *Chemical Engineering Journal* 146 (2009), Nr. 1, S. 1–5
- [78] BERNARD, O. ; HADJ-SADOK, Z. ; DOCHAIN, D. ; GENOVESI, A. ; STEYER, J. P.: *Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process*. In: *Biotechnology and bioengineering* 75 (2001), Nr. 4, S. 424–438
- [79] BRULÉ, M. ; OECHSNER, H. ; JUNGBLUTH, T.: *Exponential model describing methane production kinetics in batch anaerobic digestion: A tool for evaluation of biochemical methane potential assays*. In: *Bioprocess and biosystems engineering* 37 (2014), Nr. 9, S. 1759–1770
- [80] DONOSO-BRAVO, A. ; PÉREZ-ELVIRA, S. I. ; FDZ-POLANCO, F.: *Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests: Evaluation of pre-treatment processes*. In: *Chemical Engineering Journal* 160 (2010), Nr. 2, S. 607–614
- [81] WALTER, E. ; PRONZATO, L.: *Identification of Parametric Models from experimental Data* : Springer, Berlin, 1997
- [82] ISERMANN, R. ; MÜNCHHOF, M.: *Identification of Dynamic Systems* : Springer, Berlin, 2011
- [83] MÄHNERT, P.: *Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle*. Humboldt-Universität Berlin. 2007
- [84] WEINRICH, S. ; ASTALS, S. ; HAFNER, S. D. ; KOCH, K.: *Kinetic modelling of anaerobic batch tests*. In: LIEBETRAU, J.; PFEIFFER, D.; THRÄN, D. (Hrsg.): *Collection of Measurement Methods for Biogas*, 2019 (Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“,), angenommen
- [85] RATH, J. ; HEUWINKEL, H. ; TAUBE, F. ; HERRMANN, A.: *Predicting Specific Biogas Yield of Maize- Validation of Different Model Approaches*. In: *BioEnergy Research* 8 (2015), Nr. 2, S. 832–842

- [86] NEHRING, K. ; BEYER, M. ; HOFFMANN, B.: *Futtermitteltabellenwerk*. 2. Aufl. : VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin, 1972
- [87] WEIßBACH, F.: *Wissenschaftliche Grundlagen der Qualitätsbewertung von Nachwachsenden Rohstoffen für die Biogaserzeugung*. persönlicher Austausch. 2007. WEINRICH, S. (Adressat)
- [88] DOCHAIN, D. ; VANROLLEGHEM, P.: *Dynamical Modelling and Estimation in Wastewater Treatment Processes* : IWA Publishing, London, 2001
- [89] GYÖRGY, A. ; KOCSIS, L.: *Efficient Multi-Start Strategies for Local Search Algorithms*. In: *Journal of Artificial Intelligence Research* 41 (2011), S. 407–444
- [90] MCKAY, M. D. ; BECKMAN, R. J. ; CONOVER, W. J.: *A Comparison of Three Methods for Selecting Values of Input Variables in the Analysis of Output from a Computer Code*. In: *Technometrics* 21 (1979), Nr. 2, S. 239
- [91] KUBE, J.: *Dynamische Modellierung physikochemischer Prozesse*. persönlicher Austausch im Rahmen der 3rd International Conference on Monitoring and Process Control of Anaerobic Digestion Plants. 2017. WEINRICH, S. (Adressat)
- [92] BROWNE, J. D. ; ALLEN, E. ; MURPHY, J. D.: *Assessing the variability in biomethane production from the organic fraction of municipal solid waste in batch and continuous operation*. In: *Applied Energy* 128 (2014), S. 307–314
- [93] LIEBETRAU, J. (Hrsg.); PFEIFFER, D. (Hrsg.); THRÄN, D. (Hrsg.): *Collection of Measurement Methods for Biogas, 2019* (Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“,)
- [94] WEINRICH, S. ; PRÖTER, J. ; HOFMANN, J. ; KUBE, J.: *Mass balancing of biogas plants*. In: LIEBETRAU, J.; PFEIFFER, D.; THRÄN, D. (Hrsg.): *Collection of Measurement Methods for Biogas, 2019* (Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“,), angenommen
- [95] PATERSON, M. ; OECHSNER, H. ; TILLMANN, P.: *Inter-Laboratory Test: KTBL/VDLUFA-Proficiency Test Biogas*. In: LIEBETRAU, J.; PFEIFFER, D.; THRÄN, D. (Hrsg.): *Collection of Measurement Methods for Biogas, 2019* (Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“,), angenommen
- [96] HERRMANN, C. ; MUNOZ RICAURTE, M. ; JOST, C.: *Application of a mathematical model for optimization of methane production and minimization of greenhouse gas emissions in agricultural biogas plants*. In: *Proceedings of the Biogas Science Conference 2018*. Turin, 2018, S. 1–2
- [97] HERRMANN, C. ; JOST, C.: *Anwendung eines praxisnahen Berechnungsmodells zur Optimierung von Prozessparametern und Minimierung von Methanemissionen aus Gärresten in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. In: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL) (Hrsg.): *Tagungsband zum FNR/KTBL-Kongress in Leipzig: Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven* : KTBL-Verlag, Darmstadt, 2019

- [98] HAFNER, S. D. ; KOCH, K. ; CARRERE, H. ; ASTALS, S. ; WEINRICH, S. ; RENUIT, C.: *Software for biogas research: Tools for measurement and prediction of methane production*. In: *SoftwareX* 7 (2018), S. 205–210
- [99] SCHUMACHER, B. ; WEDWITSCHKA, H. ; WEINRICH, S. ; MÜHLENBERG, J. ; GALLEGOS, D. ; OEHMICHEN, K. ; LIEBETRAU, J.: *The influence of pressure swing conditioning pre-treatment of chicken manure on nitrogen content and methane yield*. In: *Renewable Energy* 143 (2019), S. 1554–1565
- [100] JANKE, L. ; WEINRICH, S. ; LEITE, A. F. ; SCHÜCH, A. ; NIKOLAUSZ, M. ; NELLES, M. ; STINNER, W.: *Optimization of semi-continuous anaerobic digestion of sugarcane straw co-digested with filter cake: Effects of macronutrients supplementation on conversion kinetics*. In: *Bioresource technology* 245 (2017), S. 35–43
- [101] JANKE, L. ; WEINRICH, S. ; LEITE, A. F. ; STRÄUBER, H. ; RADETSKI, C. M. ; NIKOLAUSZ, M. ; NELLES, M. ; STINNER, W.: *Year-round biogas production in sugarcane biorefineries: Process stability, optimization and performance of a two-stage reactor system*. In: *Energy Conversion and Management* 168 (2018), S. 188–199
- [102] JANKE, L. ; WEINRICH, S. ; LEITE, A. F. ; TERZARIOL, F. K. ; NIKOLAUSZ, M. ; NELLES, M. ; STINNER, W.: *Improving anaerobic digestion of sugarcane straw for methane production: Combined benefits of mechanical and sodium hydroxide pretreatment for process designing*. In: *Energy Conversion and Management* 141 (2017), S. 378–389
- [103] JANKE, L. ; WEINRICH, S. ; LEITE, A. F. ; STRÄUBER, H. ; NIKOLAUSZ, M. ; NELLES, M. ; STINNER, W.: *Pretreatment of filter cake for anaerobic digestion in sugarcane biorefineries: Assessment of batch versus semi-continuous experiments*. In: *Renewable Energy* 143 (2019), S. 1416–1426
- [104] JANKE, L. ; LEITE, A. ; BATISTA, K. ; WEINRICH, S. ; STRÄUBER, H. ; NIKOLAUSZ, M. ; NELLES, M. ; STINNER, W.: *Optimization of hydrolysis and volatile fatty acids production from sugarcane filter cake: Effects of urea supplementation and sodium hydroxide pretreatment*. In: *Bioresource technology* 199 (2016), S. 235–244

ANHANG A

Teilvorhaben 1: Durchführung der Labor- und Praxisversuche (22034614 / DBFZ)

I. Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Das Gesamtziel des Verbundvorhabens „Bewertung von Substraten hinsichtlich des Gasertrags – vom Labor zur großtechnischen Anlage“ war es, die unterschiedlichen Verfahren in ihrer Aussagekraft und Praxisstauglichkeit zu beurteilen und hinsichtlich einer einheitlichen bzw. präzisen Methode zur Substrat- und Prozessbewertung weiterzuentwickeln. Hierfür sollten die unterschiedlichen theoretischen und analytischen Verfahren für die Bestimmung des maximalen Biogasbildungspotentials praxisrelevanter Substrate miteinander verglichen werden. Auf Basis vereinfachter Reaktionsmodelle können diese Ergebnisse dann im Rahmen einer Anlagenbilanzierung zur Effizienzbewertung einer Biogasanlage verwendet werden. Durch die vergleichenden Analysen lassen sich die unterschiedlichen Bewertungsverfahren dabei auch hinsichtlich ihrer Skalierbarkeit evaluieren.

Die Projektergebnisse werden abschließend sowohl in einem praxisnahen Leitfaden (DBFZ-Report) als auch in einer benutzerfreundlichen Webanwendung zur Substrat- und Effizienzbewertung von Biogasanlagen veröffentlicht. Das Projekt leistet damit einen entscheidenden Beitrag, um einen direkten Vergleich und gezielten bzw. aussagekräftigen Einsatz der vielfältigen Kenngrößen im großtechnischen Anlagenbetrieb zu ermöglichen.

II. Bearbeitete Arbeitspakete

Das DBFZ war als Projektkoordinator für die experimentelle Durchführung und modellbasierten Auswertung der Labor- und Praxisversuche verantwortlich. Das zweite Arbeitspaket zur experimentellen Bestimmung des Biogasbildungspotentials (AP2) sowie die Veröffentlichung der Projektergebnisse und Methoden in einem praxisnahen Leitfaden und einer Webanwendung wurden in enger Kooperation mit dem Verbundpartner (KTBL) bearbeitet. Alle übrigen Arbeitspakete (AP1 und AP3 bis AP6) wurden ausschließlich vom DBFZ umgesetzt.

Arbeitspaket 1: Analytische Charakterisierung praxisrelevanter Substrate

Im Rahmen der Projektbearbeitung wurde zahlreiche Analysen vielfältiger Kenngrößen zur Substrat- und Effizienzbewertung durchgeführt. Die einzelnen Analysenergebnisse werden in Verbindung mit den entsprechenden Methoden zur stöchiometrischen Berechnung des Biogasbildungspotentials (AP3) oder der Prozessbilanzierung der kontinuierlichen Labor und Praxisversuche (AP4 bis 6) ausgewertet.

Durch die detaillierte Auswertung und den direkten Methodenvergleich im Rahmen der KTBL/VDLUFA-Ringversuche konnten dabei einzelne Methoden der Futtermittelanalyse am DBFZ überarbeitet und präzisiert werden. Im Rahmen der Auswertungen im Verbundvorhaben zeigte sich dabei deutlich, dass Ringversuche bei der Qualitätssicherung von Laboren und der entsprechenden Vergleichbarkeit eine zentrale Rolle spielen. Für eine repräsentative Darstellung der üblichen Messunsicherheiten in der Biogaspraxis wurden insbesondere die einzelnen Laborergebnisse im KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas verwendet. Dabei gilt es in Zukunft, relevante Methoden zur Substrat- und Effizienzbewertung anhand von Ringversuchen – einschließlich kontinuierlicher Vergärungsversuche im Labormaßstab – systematisch und objektiv zu evaluieren und hinsichtlich einer aussagekräftigen und standardisierten Methodenvorschrift zu konkretisieren.

Arbeitspaket 2: Experimentelle Bestimmung des Biogasbildungspotentials

Neben der versuchsbegleitenden Durchführung von Batchversuchen zur Bewertung des experimentellen Biogasbildungspotentials der in kontinuierlichen Labor- und Praxisversuchen (AP 5 und 6) wurden ausgewählte Einflussfaktoren von Batchversuchen exemplarisch am DBFZ untersucht. Dabei stand sowohl der Ursprung des Inokulums als auch der verwendete Versuchsaufbau im Vordergrund der Untersuchungen.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass selbst in einem einzelnen Labor bei der Verwendung unterschiedlicher Inokula oder Versuchsaufbauten mit erheblichen Abweichungen und Streuungen der Versuchsergebnisse zu rechnen ist. Am Beispiel von Maissilage ermöglicht ein angepasstes Inokulum (Gärrest FBGA: Monovergärung von Maissilage) dabei einen besseren Abbau als ein prozessfremdes Inokulum (Klärschlamm). Auch die am DBFZ vorhandenen Versuchsaufbauten (AMPTS, Eudiometer oder Laborreaktoren) mit den entsprechend unterschiedlichen Reaktionsvolumina (0,4 bis 10 L) weisen im experimentellen Endwert einen Unterschied von bis zu 100 L Methan je kg oTS auf. Auf Basis der Ergebnisse von Eudiometermessungen wurden im Rahmen der KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas wiederholt Abweichungen zu den Ergebnissen andere

Labore festgestellt. Bei der Ringversuchsauswertung mit der KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogas“ und der anschließenden Diskussion mit den teilnehmenden Laboren konnten entsprechenden niedrige Biogasbildungspotentiale in Eudiometerversuchen auch von anderen Teilnehmern im Ringversuch bestätigt werden. Zur systematischen Fehlerüberprüfung konnten im Rahmen der Projektbearbeitung folgende potentielle Fehlerquellen ermittelt werden:

- undichte Schriffverbindungen (Biogas entweicht über Schriffverbindung)
- fehlerhafte Graduierung der Eudiometerrohre (Ermittlung eines falschen Gasvolumens)
- CO₂ Verluste über die Sperrflüssigkeit (Messung ergibt abweichend hohe Methankonzentrationen)
- Entmischung des Biogases (unterschiedliche Methankonzentrationen während des Nullens)
- falsches Schlauchmaterial (Gasdiffusion über Verbindungsschläuche)
- Gastemperatur (Normierung mit falscher Gastemperatur)
- Aktivität des Inokulums (eine zu niedrige Aktivität des Inokulums führt zu niedrigen Gaserträgen)
- Rühren (Entmischung des Probeansatzes ohne Rühren)

Eine detaillierte Evaluation der Einflussfaktoren und Reproduzierbarkeit von Batchversuchen erfolgte im Rahmen der KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas in enger Zusammenarbeit durch den Projektpartner (KTBL). So war das KTBL mit der Durchführung und detaillierten Auswertung der KTBL/VDLUFA-Ringversuche Biogas hinsichtlich der projektspezifischen Arbeitsinhalte betraut. Das DBFZ unterstützte bei der Entwicklung bzw. Überarbeitung des Fragebogens und der gemeinsamen Diskussion der jahresübergreifenden Auswertung. Zusätzlich war das DBFZ während der Projektlaufzeit an der Konzeptionierung (z.B. Substratauswahl) und Auswertung (z.B. stöchiometrische Berechnungen zum Biogas- oder Methanpotential von Cellulose bzw. synthetischer Substratmischungen) der KTBL/VDLUFA-Ringversuche beteiligt. Durch die langjährige Durchführung von Batchversuchen konnte das DBFZ wichtige Hinweise und Erfahrungen – insbesondere bei der experimentellen Ermittlung von Biogasbildungspotentialen mit Eudiometern – im Rahmen der gemeinsamen Treffen mit der KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogas“ einbringen. Auch in der abschließenden Ergebnisbewertung anhand der Fragebögen innerhalb der projektspezifischen Jahrgänge 2015 bis 2017 war das DBFZ durch die grafische Auswertung bzw. Erstellung der Box-Plots sowie die gemeinsame Diskussion der daraus resultierenden Aussagen eingebunden.

Arbeitspaket 3: Analytische Stöchiometrische Berechnung des Biogasbildungspotentials

Neben der experimentellen Ermittlung von Biogas- und Methanpotentialen in Batchversuchen stehen unterschiedliche Berechnungsmethoden auf Basis der Trockensubstanz (TS, oTS, FoTS), Futtermittel-, Elementar- oder Brennwertanalyse zur Verfügung. Für eine laborübergreifende Auswertung wurde im KTBL/VDLUFA-Ringversuch seit Projektbeginn eine einheitliche Charge an Maissilage sowohl zur Ermittlung der Gaserträge als auch zu Bestimmung der charakteristischen Rohstoffe aus der Futtermittelanalyse verschickt. Entsprechend lassen sich die unterschiedlichen Berechnungsmethoden auf Basis der fermentierbaren Nährstoffe oder substratspezifischer Regressionsmodelle in Abhängigkeit von den Messunsicherheiten im Ringversuch bewerten und dem experimentellen Biogasbildungspotential der Batchversuche gegenüberstellen.

Im Vergleich zu den unterschiedlichen Berechnungsmethoden ist bei der experimentellen Ermittlung des Biogas- oder Methanbildungspotentials im Batchversuch mit wesentlich größeren Messunsicherheiten zu rechnen. Durch den methodischen Standard chemischer Analysen weisen die meisten Berechnungsmethoden auf Basis der fermentierbaren Substratbestandteile oder verfügbaren Regressionsmodellen somit einen wesentlich geringeren Wertebereich innerhalb der einzelnen Berechnungsvorschrift aus. Für den jeweiligen Mittelwert des Methanbildungspotentials lässt sich jedoch sowohl innerhalb als auch zwischen den verschiedenen Bestimmungsmethoden keine eindeutige Übereinstimmung ermitteln.

Grundsätzlich weisen die Berechnungsmethoden der VDI-Richtlinie 46030 auf Basis der Verdauungskoeffizienten der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft (DLG) ein sehr niedriges Methanbildungspotential auf, sodass zur Bestimmung der fermentierbaren Substratbestandteile vorzugswise auf die korrigierte Berechnungsvorschrift von Weißbach zurückzugreifen ist.

Zudem ist anzumerken, dass alle Regressionsmodelle auch von den Ergebnissen und der Aussagekraft experimenteller Batchversuchen abhängen. Aufgrund der bestehenden Unterschiede zwischen Messergebnissen verschiedener Labore gelten entsprechende Zusammenhänge zudem streng genommen nur für den verwendeten Versuchsaufbau sowie die konkreten Versuchs- oder Analysenvorschriften des ursprünglichen Labors. Eine Präzisierung der Ergebnisse aus Batchversuchen würde somit auch zu einer entsprechenden Verbesserung der Regressionsmodelle führen.

Arbeitspaket 4: Modellimplementation und Parameteranpassung zur Prozessbilanzierung

Für die modellbasierte Ermittlung von Biogasbildungspotentialen und Abbaukinetiken wurden vereinfachte Reaktionsmodelle auf der Basis von unterschiedlich schnell abbaubaren Fraktionen der oTS entwickelt. An-

hand der numerischen Identifikation der unbekanntenen Modellparameter (Fraktionsanteile und Reaktionskonstanten erster Ordnung) lässt sich die Biogas- oder Methanproduktionsrate diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Labor- und Praxisversuche präzise beschreiben ($R^2 < 0,90$). Trotz guter Simulationsergebnisse variieren die identifizierten Parameterkombinationen in Abhängigkeit von ihren Startwerte mitunter erheblich. Um somit das globale Optimum eindeutig zu bestimmen wurden vielfältige Startwertkombination (*multi-start strategy*) bei der Parameteridentifikation ausgewertet. Zusätzlich wurde der optimierte Parametersatz als Startwert für eine erneute Parameteranpassung eingesetzt. Durch die wiederholte bzw. dreifache Parameteridentifikation konnte eine klare und eindeutige Identifikation der unbekanntenen Reaktionskonstanten und Fraktionsanteile bei einer vertretbaren Anzahl an Startwertkombination und Simulationsdurchläufen ermöglicht werden.

Zusätzlich erfolgten erste Untersuchungen zur Implementierung physikochemischer Prozesse in praxisnahe Bilanzen und Modelle. Die Ergebnisse zeigen, dass unter Berücksichtigung der Löslichkeit und des Phasenübergangs von Kohlenstoffdioxid die dynamische Biogasproduktionsrate sowie der Methangehalt von Labor- und Praxisversuchen anhand des pH-Werts im Detail simuliert werden kann.

Arbeitspaket 5: Kontinuierliche Vergärungsversuche im Labormaßstab

Im Rahmen des vorliegenden Methodenvergleichs wurden unterschiedlicher Verfahren zur Effizienzbewertung der Gärstrecke evaluiert. Die Auswertung zeigt dabei deutlich, dass sich entsprechende Unsicherheiten bei der Bestimmung des Biogasbildungspotentials (AP2) oder der fermentierbaren Substratbestandteile (A3) auch in den resultierenden Kennzahlen zur Effizienzbewertung widerspiegeln. Entsprechende Methoden, welche ein geringes Biogasbildungspotential ausweisen – wie beispielsweise die Berechnung auf Basis der DLG-Verdauungskoeffizienten anhand der VDI-Richtlinie 4630 – sind ebenfalls durch unrealistisch hohe Umsätze der FoTS ($> 100\%$) gekennzeichnet. Zudem ist insbesondere die Berechnung der umgesetzten FoTS anhand des oTS-Abbaus durch die starke Sensitivität der eingesetzten Analysen und einen weiten Wertebereich der daraus resultierenden Effizienz gekennzeichnet. Die Effizienzbewertung anhand des Ligningehalts, der Elementaranalyse oder Brennwertes liefert überwiegend plausible Ergebnisse ($< 100\%$), welche sich jedoch aufgrund der niedrigen Umsätze und der fehlenden Einschätzung der anaerob abbaubaren Substratbestandteile nur bedingt für eine aussagekräftige Effizienzbewertung nutzen lassen

Zusätzlich wurde ein detaillierter Methodenvergleich zur Ermittlung des Biogasbildungspotentials und der effektiven Abbaukinetik bei der Monovergärung von Maissilage in diskontinuierlichen und kontinuierlichen Laborversuchen durchgeführt. Die Untersuchungen anhand eines einstufigen Reaktionsmodells erster Ordnung zeigen, dass widererwarten in beiden Versuchssystemen mit vergleichbaren Abbaukinetiken zu rechnen ist. Dabei konnte im kontinuierlichen Betrieb ein vergleichsweise höheres Methanpotential als im Batchversuch nachgewiesen werden. Für eine belastbare Aussage sind jedoch auch hier die typischen Messunsicherheiten kontinuierlicher Laborversuche durch laborübergreifende Ringversuche zu ermitteln.

Arbeitspaket 6: Datenerfassung an großtechnischen Biogasanlagen

Für die Übertragbarkeit bzw. Skalierbarkeit wurden die verwendeten Bilanzierungs- und Modellierungsmethoden sowohl im Pilotmaßstab an der DBFZ Forschungsbiogasanlage als auch im Praxismaßstab an landwirtschaftlichen Biogasanlagen evaluiert. Für eine definierte Substratzusammensetzung konnten die unterschiedlichen Anlagen im stationären Zustand bei konstanter Raumbelastung betrieben und beprobt werden. Durch den direkten Parallelbetrieb der Forschungsbiogasanlage mit einem kontinuierlichen und diskontinuierlichen Laborfermenter bzw. Eudiometern konnten unterschiedliche Skalierungsstufen im Detail untersucht werden.

Die einzelnen Simulationsergebnisse sowie die unterschiedlichen Modellparameter belegen deutlich, dass eine direkte Übertragbarkeit der charakteristischen Biogasbildungspotentiale und Abbaukinetiken in unterschiedlichen Versuchsaufbauten, Betriebsbedingungen und Skalierungsstufen nicht direkt möglich ist. Somit sind nach aktuellem Kenntnisstand Batch- bzw. Eudiometerversuche nicht zur Beschreibung kontinuierlich betriebener Labor- oder Praxisanlagen geeignet. Durch die Messunsicherheiten im großtechnischen Praxisversuch ist der kontinuierliche Laborversuch für eine belastbare Ermittlung entsprechender Modellparameter (Biogasbildungspotential und Abbaukinetik) zurzeit die verlässlichste Bestimmungsmethode.

Arbeitspaket 7: Veröffentlichung der Projektergebnisse und Methoden (Leitfaden, Webanwendung)

Leitfaden

Im Rahmen der Projektbearbeitung wurde gemeinsam mit dem KTBL ein praxisnaher Leitfaden zur Substrat- und -Effizienzbewertung erstellt. Der Leitfaden beinhaltet die vergleichende Dokumentation aller relevanten experimentellen oder theoretischen Methoden als auch möglichen Handlungsempfehlungen für eine belastbare Bestimmung von Biogasbildungspotentialen und -erträgen. Zusätzlich werden die grundlegenden Berechnungswege und Bilanzgleichungen des verwendeten Rechenmodells (AP4) für den praxisnahen Einsatz im Rahmen der Bilanzierung und Effizienzbewertung von Biogasanlagen dokumentiert. Dem Anlagenbetreiber ist es somit möglich, für einzelne Substrate ein geeignetes Analyseverfahren zur Bestimmung des Bio-

gasbildungspotentials zu ermitteln oder aber für seine bereits verfügbaren Messdaten die bestmöglichen Berechnungsergebnisse zu erhalten

Gemeinsam mit der KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogas“ wurde ein Kapitel zur Anwendung von Batchversuchen und der Auswertungen im KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas erstellt. Zusätzlich konnte auf Basis der langjährigen Erfahrung zur Durchführung und Auswertung von Batchversuchen mit den Arbeitsgruppenmitgliedern eine praxisnahe Liste typischer Fehlerquellen und deren Beseitigung erarbeitet werden. Dabei wurden insbesondere Sachverhalte erläutert, welche typischerweise nicht in den aktuell verfügbaren Richtlinien enthalten sind, aber mitunter ein Einfluss auf die praktische Versuchsdurchführung und das resultierende Messergebnis besitzen.

Der Leitfaden wurde federführend vom DBFZ erstellt. Das KTBL unterstützte bei der grundsätzlichen Konzeptionierung, der allgemeinen Qualitätssicherung (Lektoratsarbeiten) und lieferte die wesentlichen Inhalte und Informationen zur Methodenbeschreibung von Batchversuchen oder dem KTBL/VDLUFA-Ringversuchen Biogas. Zusätzlich wurde die inhaltliche Zuarbeit der projektbegleitenden KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogas“ von den Projektmitarbeitern des KTBL koordiniert.

Webanwendung

Für die konkrete Anwendung und Umsetzung der zahlreichen Bestimmungsmethoden wurde vom DBFZ gemeinsam mit dem Institut für angewandte Informatik e.V. (InfAI) in Leipzig eine geeignete Webanwendung entwickelt. Entsprechend wurde auch hier alle relevanten Verfahren für die Substratcharakterisierung und Bilanzierung implementiert, sodass der Benutzer in Abhängigkeit von den verfügbaren Messdaten sowohl die zurzeit bestmögliche Abschätzung des maximalen Biogasbildungspotentials der eingesetzten Substrate als auch den tatsächlich zu erwartenden Gasertrag unter Berücksichtigung der anlagenspezifischen Raumbelastung und Verweilzeit erhält. Zur Effizienzbewertung werden zusätzliche Auswahlmöglichkeiten für die unterschiedlichen Bilanzierungspfade auf Basis der FoTS oder des korrigierten Brennstoffausnutzungsgrades bereitgestellt.

III. Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

Im Rahmen der Projektbearbeitung wurden zahlreiche Methoden zur Substrat- und Effizienzbewertung in unterschiedlichen Skalierungsstufen und Betriebsvarianten durchgeführt und ausgewertet. Durch zahlreiche Einflussfaktoren und methodische Unterschiede ist bei der experimentellen Ermittlung von Biogasbildungspotentials in Batchversuchen zum Teil mit erheblichen Messunsicherheiten und Abweichungen zwischen den Ergebnissen unterschiedlicher Labore zu rechnen. Der methodische Standard chemischer Analysen erlaubt eine präzise Berechnung der Biogasbildungspotentiale auf Basis der FoTS, Futtermittel-, Elementar- oder Brennwertanalyse. Durch die unterschiedlichen Annahmen zur Bestimmung der fermentierbaren Substratbestandteile, des stöchiometrischen Methan- oder Biogaspotentials und des Substratbedarfs für mikrobielle Wachstumsprozesse unterscheiden sich die Ergebnisse der verschiedenen Berechnungsmethoden jedoch mitunter erheblich.

Dabei spiegeln sich die Unterschiede bei der Bestimmung von Biogasbildungspotentials oder der fermentierbaren Substratbestandteile auch in den resultierenden Kennzahlen zur Effizienzbewertung wider. In Abhängigkeit von den verfügbaren Kenngrößen und Versuchsergebnissen ermöglichen die unterschiedlichen Berechnungsvorschriften eine qualitative Auswertung und Eingrenzung realitätsnaher Wertebereiche.

Im Rahmen der modellbasierten Versuchsauswertung vom Labor- bis zum Praxismaßstab zeigen sich klare Unterschiede im Abbauverhalten von Labor- und Praxisanlagen. Durch die Messunsicherheiten im großtechnischen Anlagenbetrieb ist der kontinuierliche Laborversuch für eine belastbare Ermittlung von Biogasbildungspotentials und Abbaukinetiken zurzeit die verlässlichste Bestimmungsmethode. Für eine objektive Bewertung der Aussagekraft und Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse sind jedoch weitere Ringversuche von kontinuierlichen Vergärungsversuchen im Labormaßstab erforderlich.

Die methodischen Grundlagen zur Substrat- und Effizienzbewertung wurden gemeinsam mit konkreten Handlungsempfehlungen auf Basis der Projektergebnisse in einem praxisnahen Leitfaden mit einer entsprechenden Webanwendung zusammengefasst.

ANHANG B

Teilvorhaben 2: Auswertung der Ringversuche, Erstellung Leitfaden (FKZ 22015915 / KTBL)

I. Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Das Gesamtziel des Verbundvorhabens „Bewertung von Substraten hinsichtlich des Gasertrags – vom Labor zur großtechnischen Anlage (SubEval)“ war es, die unterschiedlichen Verfahren in ihrer Aussagekraft und Praxistauglichkeit zu beurteilen und hinsichtlich einer einheitlichen bzw. präzisen Methode zur Substrat- und Prozessbewertung weiterzuentwickeln. Hierfür sollten die unterschiedlichen theoretischen und analytischen Verfahren für die Bestimmung des maximalen Biogasbildungspotentials praxisrelevanter Substrate miteinander verglichen werden. Auf Basis vereinfachter Reaktionsmodelle lassen sich diese Ergebnisse dann im Rahmen einer Anlagenbilanzierung zur Effizienzbewertung einer Biogasanlage verwenden. Durch die vergleichenden Analysen lassen sich die unterschiedlichen Bewertungsverfahren dabei auch hinsichtlich ihrer Skalierbarkeit evaluieren.

Das hier beschriebene Teilvorhaben (FKZ 22015915), das vom KTBL bearbeitet wurde, beinhaltet das Arbeitspaket 2 „Experimentelle Bestimmung des Biogasbildungspotentials (Batchversuch)“ und das Arbeitspaket 7 „Veröffentlichung der Projektergebnisse und Methoden“.

Im **Arbeitspaket 2** war das KTBL mit der Auswertung der KTBL-Ringversuche auf Reproduzierbarkeit und Aussagekraft von Batchtests und der Begleitung der KTBL/VDLUFA-Ringversuche der Jahrgänge 2015-2017 hinsichtlich der projektspezifischen Arbeitsinhalte betraut. Hierfür wurden u.a. Daten unterschiedlicher Jahrgänge des KTBL/VDLUFA Ringversuchs Biogaserträge mit Hilfe von Fragebögen und Verlaufskurven der Biogas- oder Methanproduktionen systematisch erfasst und ausgewertet. Darüber hinaus wurden die Ringversuchsdurchgänge während der Projektlaufzeit auf projektrelevante Fragestellungen angepasst. Die Auswertung der Ringversuchsdaten sollten zum einen mögliche Fehlerquellen bei der Durchführung von Batchtest im Labor aufzeigen und zum anderen Einflüsse ausgewählter Parameter auf die Laborergebnisse beleuchten. Darüber hinaus flossen die aufbereiteten Daten und gewonnen Erkenntnisse aus den Ringversuchen bei der Modellimplementierung und Parameteranpassung zur Prozessbilanzierung durch den Projektkoordinator ein. Die Datenauswertung erfolgte in Kooperation mit der KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogas“.

Im **Arbeitspaket 7** unterstützte das KTBL den Projektkoordinator inhaltlich bei der Erstellung eines praxisnahen Leitfadens, der die wesentlichen Projektergebnisse zielgruppengerecht präsentiert. Die Erstellung der Veröffentlichung erfolgte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogaserträge“, welche vom KTBL koordiniert wird.

II. Bearbeitete Arbeitspakete

1. Arbeitspaket 2: Experimentelle Bestimmung des Biogasbildungspotentials (Batchversuch)

1.1 Vorstellung des KTBL/VDLUFA Ringversuch Biogas

1.1.1 Einleitung

Für die Auslegung und betriebliche Optimierung von Biogasanlagen werden im Allgemeinen Daten zum spezifischen Methanertrag der verwendeten Gärsubstrate aus Gärversuchen zusammen mit Informationen und Erfahrungswissen aus vorhandenen Anlagen (z. B. Art der verwendeten Gärsubstrate, Raumbelastung, hydraulische Verweilzeit, Substratstruktur, Anforderungen an die Nährstoffzusammensetzung etc.) herangezogen. Häufig werden für die Abschätzung des spezifischen Methanertrages der eingesetzten Substrate KTBL-Richtwerte zum Gasertrag (KTBL 2015 und KTBL 2013) verwendet, die eine Zusammenstellung der Ergebnisse erfahrener Labore darstellen. Wenn genaue Daten für spezielle Substrate gewünscht werden, können Labore für einen Gärversuch beauftragt werden, die sich auf solche Untersuchungen spezialisiert haben.

In der Praxis hat sich gezeigt, dass die dabei erzielten Ergebnisse zum Methanertrag nicht immer übereinstimmen, zum Teil sogar erhebliche Abweichungen erkennbar werden. Dies liegt u. a. daran, dass die Labore

unterschiedliche Methoden für die Untersuchung heranziehen bzw. sie von den Methoden abweichen, die von Verbänden unter Berücksichtigung der speziellen Anforderungen erarbeitet wurden. Hier ist besonders die VDI Richtlinie 4630 relevant, die für diskontinuierliche und kontinuierliche Versuche zunächst im Jahr 2006 erarbeitet wurde und im Jahr 2016 eine Überarbeitung erfuhr. Die KTBL-Arbeitsgruppe Ringversuch Biogas hat zusammen mit der VDLUFA eine Methodenvorschrift für das Vorgehen bei diskontinuierlichen Versuchen zur Bestimmung des Methanertrages von organischen Substraten auf der Basis der genannten VDI Richtlinie erarbeitet (VDLUFA 2011). Beide Methodenvorschriften dienen als Grundlage für die Durchführung von Vergärungsversuchen im Labor.

Trotz der etablierten Methodenvorschriften weichen die Untersuchungsergebnisse der Labore bei diskontinuierlichen Vergärungsversuchen (Batchtests), auch bei scheinbar kleinen Abweichungen von den Methodenvorgaben, häufig voneinander ab. Um eine systematische, laborübergreifende Qualitätsverbesserung der Arbeit der Biogaslabore bei der Bestimmung der Gasausbeute zu erreichen, sah sich das Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL) zusammen mit der VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH (VDLUFA) früh dazu veranlasst, regelmäßig Ringversuche für Gaserträge aus Biogassubstraten anzubieten, um aus den Abweichungen zwischen den Laboren Fehlermöglichkeiten zu identifizieren und abzustellen.

1.1.2 Zielsetzung des Ringversuch Biogas

Ringversuche spielen bei der Qualitätsüberwachung von Laboren eine zentrale Rolle, da Sie den Laboren die Möglichkeit bieten, ihre Leistungsfähigkeit zu prüfen und objektiv darzustellen. Denn die tatsächliche analytische Leistung eines Labors kann am besten im Vergleich mit anderen Laboratorien überprüft werden. Dafür erhalten die teilnehmenden Labore zur gleichen Zeit identische Proben, die sie nach einheitlichen Vorgaben und wie im jeweiligen Labor üblich analysieren. Anhand der anschließenden Ringversuchsauswertung lassen sich Aussagen über die Messgenauigkeit bzw. -qualität der Labore machen. Die Teilnahme am Ringversuch dient dem Labor als Qualitätssicherungsmaßnahme und den nachfragenden Stellen als vertrauensbildende Maßnahme.

Das Ziel des KTBL/VDLUFA Ringversuchs Biogas ist im Wesentlichen, die übergreifende Qualitätssicherung bei der Bestimmung der Gasausbeute und des Restmethanpotentials mittels diskontinuierlicher Laborversuche (Batchtests). Dazu werden mögliche Einflussfaktoren und Ursachen der Abweichungen in den Messergebnissen analysiert, um so die Messgenauigkeit der Biogaslabore zu erhöhen. Dadurch wird eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Gärversuchen erreicht. Mit der Reduzierung der Analysefehler und der damit einhergehenden Verbesserung der Datenqualität steigt auch die Qualität der Datenbasis für die KTBL-Richtwerte für die Gasausbeute (KTBL 2015 und KTBL 2013) und die Akzeptanz der Richtwerte in der Praxis.

Der KTBL/VDLUFA Ringversuch Biogas diente seit Beginn auch zur Prüfung der VDLUFA-Verbandsmethode (VDLUFA 2011), was anfänglich die Plausibilitätsprüfung der eingereichten Labordaten ermöglichte (Ringversuchsart M). Seit 2015 verfolgt der Ringversuch ausschließlich den Ansatz der Qualitätsverbesserung der Labore (Ringversuchsart Q), wozu auch das Qualitätssiegel des Ringversuchs (Zertifikat) über die erfolgreiche Teilnahme geeignet ist. Beim Ringversuch Q ist jedoch keine Prüfung der Eingangsdaten auf Plausibilität durch die Ringversuch-Organisation möglich, was im Verlauf der Wiederholvariations- und Vergleichsvariationskoeffizienten erkennbar ist (siehe Abbildung 4 und Abbildung 5 in Kapitel III 1.1).

1.1.3 Entwicklung/Historie des Ringversuch Biogas

Die Ringversuche für Gaserträge aus Biogassubstraten wurden vom KTBL und der VDLUFA erstmals zwischen 2006 und 2008 im Rahmen eines vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft über die FNR geförderten Projektes durchgeführt. Mit Hilfe dieser Ringversuche konnten Unterschiede bei Versuchsergebnissen von Gärversuchen, die auf Basis der VDI-Richtlinie 4630 aus dem Jahr 2006 durchgeführt wurden, erstmals systematisch identifiziert und Abweichungen reduziert werden (naRoBi 2010). Zeitgleich wurde die KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogas“ gegründet, die seit Anbeginn die Ringversuche fachlich begleitet und die Fehlerdiskussion praxisnah unterstützt.

Im Jahr 2011 beschlossen das KTBL und der VDLUFA den Ringversuch Biogas in Eigenregie – ohne Mittel aus einer Projektförderung - weiter zu organisieren, was bei den im Biogasbereich etablierten Laboren auf positive Resonanz stieß. So entschloss man sich, den Ringversuch regelmäßig alle 18 Monate durchzuführen.

Jedoch bereits zwei Jahre später war der Bedarf bei den (akkreditierten) Biogaslaboren nach einer kontinuierlichen qualitätssichernden Maßnahme deutlich gestiegen, sodass der Ringversuch Biogas, der in der Branche ein großes Ansehen genießt, seit 2014 jährlich angeboten wird.

Vor dem Hintergrund der zunehmenden Relevanz der Bestimmung des Restmethanpotentials für die Effizienzbewertung von bestehenden Biogasanlagen, wurde beschlossen, die Restgasbestimmung von Gärresten in das Analysespektrum des Ringversuchs aufzunehmen. Vor dem Hintergrund der Qualitätssicherung war dies eine richtige Entscheidung, da sich bei den ersten Auswertungen herausstellte, dass zahlreiche Biogaslabore bei der Bestimmung des Restmethans, ähnlich wie zu Beginn des Ringversuchs bei den Biogasertragsmessungen, ein erhebliches Optimierungspotential besitzen.

Seitdem kann der Analyseumfang des Ringversuchs von den jeweiligen teilnehmenden Laboren individuell bestimmt werden. Die Teilnehmer wählen aus den Analysebereichen Gärtest (Bestimmung der Biogas- und Methanausbeute inkl. des Methananteils), Rohnährstoffe (wie z.B. Rohprotein, Rohfaser, Rohfett) und/oder Bestimmung des Restmethanpotentials (bei 20 °C und 37 °C) aus.

Die Anzahl der teilnehmenden Labore liegt jährlich zwischen 20 bis 30 Laboren, die aus dem In- und Ausland stammen und mit unterschiedlichen Versuchsaufbauten teilnehmen. Betrachtet man die Analysebereiche der letzten drei Jahre, liegt ein deutlicher Schwerpunkt bei der Bestimmung der Gasausbeute (Ø 24 Labore pro Durchgang) und des Restgaspotentials (Ø 17 Labore pro Durchgang) (Weinrich und Paterson 2017).

1.1.4 Methodenvorschriften zur Durchführung

Um eine einheitliche Vorgehensweise und gute Basis für den Vergleich der Versuchsergebnisse aus dem Ringversuch Biogas zu erhalten, wurde festgelegt, die Einhaltung der VDI-Richtlinie 4630 (VDI 2016) oder der VDLUFA Methodenvorschrift (VDLUFA 2011) für das Vorgehen bei der Versuchsdurchführung vorzuschreiben.

Die VDI-Richtlinie 4630 wurde erstellt, um der zunehmenden Bedeutung von trockensubstanzreichen Substraten wie nachwachsende Rohstoffe als Substrat für Biogasanlagen Rechnung zu tragen. Ziel war eine an diese Substrate angepasste Methode zur Bestimmung des Methanertrages (Oechsner und Paterson 2013), die aussagekräftigere Ergebnisse liefert als die ursprüngliche, für TM-arme Substrate ausgelegte, DIN 38414.

Die Erkenntnisse aus den ersten KTBL/VDLUFA Ringversuchen der Jahre 2006 bis 2011 führte dazu, dass die gleichnamige KTBL-Arbeitsgruppe eine Methodenvorschrift zur Biogasertragsmessung entwickelte, die durch den VDLUFA als Verbandsmethode „Bestimmung der Biogas- und Methanausbeute in Gärtests“ übernommen wurde (VDLUFA 2011). Die Verbandsmethode dient der einfacheren Umsetzung der VDI-Richtlinie 4630 (VDI 2016) und trägt somit zur Vermeidung von Fehlerquellen bei den Gärversuchen bei.

Die Verbandsmethode beinhaltet folgende Schwerpunkte:

- Die Probe wird unter standardisierten Bedingungen mit einem Inokulum (Impfmateriale) in einem „Kleinfärmenter“ unter kontrollierten Temperaturbedingungen im mesophilen Bereich (37 ± 2 °C) anaerob umgesetzt. Als Ergebnis wird der spezifische Biogas- bzw. Methanertrag auf ein Kilogramm zugeführter organischer Trockenmasse bestimmt. Als Testapparatur werden temperierte Kleinfärmenter eingesetzt.
- Als Inokulum wird biologisch aktives Material aus einer Biogasanlage (besser Mischung mehrerer Anlagen), einem Versuchsfermenter oder/und Faulturm verwendet. Es kann gegebenenfalls auch kultiviert werden. Der oTM-Gehalt sollte zwischen 1-3 Gewichts-% und bei mind. 50 % des TM-Gehaltes liegen, der Essigsäureäquivalent < 500 mg/l betragen. Das Inokulum soll zudem ein geringes Gasbildungspotential besitzen. Die Eigenmethanproduktion sollte unter 20 % der Methanproduktion des Testsubstrates liegen, um die Messgenauigkeit zu verbessern und um zu starke Synergieeffekte des Inokulums zu vermeiden. Falls dies beim Ursprungsmaterial nicht der Fall ist, kann es temperiert ausgefault werden. Abweichungen von den Inokula sind zulässig, wenn nachweislich vergleichbare Ergebnisse erzielt werden.
- Die einzuwiegende Probenmenge wird auf < 10 mm Partikelgröße zerkleinert. Körner wie Getreide oder Ölsaaten werden gequetscht oder geschrotet. Von jeder Probe und dem Inokulum werden die Trockenmasse (Trocknung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz) und die organische Trockenmasse (Veraschen bei 550 °C bis zur Gewichtskonstanz) bestimmt. Vom Inokulum wird der pH-Wert bestimmt. Die oTM

der einzuwiegenden Probe darf maximal 50 % der oTM des zugesetzten Inokulums betragen, die Einwaage ist auf mindestens 1 % genau vorzunehmen. Die Trockenmasse der Mischung aus Inokulum und Probe im Fermenter darf 10 % der Gesamtmasse nicht überschreiten. Das Mischungsverhältnis von Inokulum und Testsubstrat sollte oTM-bezogen über 2:1 liegen, um eine ausreichende Pufferkapazität und optimale Nährstoffversorgung der Bakterien zu gewährleisten. Dieses Mischungsverhältnis soll sicherstellen, dass das Inokulum besonders in der gefährdeten Anfangsphase des Batch-Tests nicht überlastet wird und durch eine übermäßige Säurebildung eine Prozesshemmung auftritt, die das Ergebnis des Tests verfälschen würde.

- Es soll ein Referenzmaterial mitvergoren werden. Hierzu ist mikrokristalline Zellulose einzusetzen, eventuell zusätzlich ein hausinternes Standardsubstrat. Der Sollwert des Biogasertrags der mikrokristallinen Cellulose beträgt im Mittel 745 Nl/kg oTM und sollte mindestens zu 90 % und max. zu 110 % erreicht werden.
- Jede der Proben, auch das Inokulum, wird in mindestens 3 Wiederholungen angesetzt. Das gebildete Gasvolumen wird möglichst häufig bestimmt, ebenso der Methananteil im Biogas. Die gemessenen Gasmengen werden für jedes Messintervall auf Normliter (trockenes Gas bei 273,15 K und 1013,25 hPa) bezogen.
- Die Dauer der Gärtest beträgt mindestens 25 Tage. Die Messung kann auch beendet werden, wenn die gebildete Gasmenge an mindestens 3 aufeinanderfolgenden Tagen unter 0,5 % der seit Versuchsbeginn gebildeten Gasmenge liegt. Die Gasmessapparatur ist so zu gestalten, dass keine Gaskomponente in einer Sperrflüssigkeit gelöst wird. Es ist eine Wasserdampfkorrektur bei der gebildeten Biogasmenge vorzunehmen.

Die Bestimmung des Restmethanpotentials erfolgt bislang gemäß den genannten Methoden zur Gasertragsbestimmung. Da für praxisnahe Versuchsergebnisse jedoch auf besondere Maßgabe zu achten ist, mussten diese eigens für diesen Versuchsansatz angepasst werden: So erfolgt z.B. die Bestimmung des Restmethanpotentials grundsätzlich ohne Zugabe von Impfmateriale zur Probe oder sonstiger Substrate und Hilfsmitteln und bei der betriebsindividuellen Prozesstemperatur. Die Vorgaben für einen standardisierten und vergleichbaren Versuchsansatz werden in der VDI-Richtlinie 4630 (VDI 2016) sowie zukünftig in der Methodenvorschrift „Bestimmung des Restgaspotentials aus Gärresten im Labortest“ (VDLUFA 2018) beschrieben. Beide Methoden dienen zukünftig als Grundvoraussetzung zur Teilnahme am Ringversuch.

1.1.5 Methodik

1.1.5.1 Ringversuch Durchführung

Der Analyseumfang des jährlich stattfindenden KTBL/VDLUFA Ringversuchs wird von den teilnehmenden Biogaslaboren jeweils individuell bestimmt. Die Teilnehmer wählen aus den folgenden Analysebereichen:

- Bestimmung der Biogas- und Methanausbeute von mindestens 3 Probenmaterialien, inkl. Bestimmung von Trockenmasse, organischer Trockenmasse, Rohasche, Gärsäuren,
- Bestimmung der Rohnährstoffe: Rohprotein, Rohfaser, Rohfett, Rohstärke, Zucker und anderer Merkmale der Futterbewertung anhand einer Probe und/oder
- Bestimmung des Restmethanpotentials (bei 20°C und 37°C), inkl. der Bestimmung der C2-C5-Fettsäuren.

Die folgende Beschreibung bezieht sich hauptsächlich auf die Analysebereiche Gärtest (Bestimmung der Biogas- und Methanausbeute) sowie des Restmethanpotentials. Der Schwerpunkt der Darstellung liegt auf der Methanertragsbestimmung.

Als Grundvoraussetzung zur Teilnahme am Ringversuch wird, für die Analysebereiche Biogas- und Methanausbeute sowie Restmethanpotential, die Einhaltung der VDLUFA-Methodenvorschrift „Bestimmung der Biogas- und Methanausbeute in Gärtests“ (VDLUFA 2011) oder die VDI-Richtlinie „Vergärung organischer Stoffe; Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche“ 4630 (VDI 2016) vorausgesetzt.

Für diesen Analysebereichen Gärtest im Ringversuch werden mind. 3 unterschiedliche Proben versandt. Das versandte Probenmaterial soll wie im Labor üblich gehandhabt und analysiert werden. Hierfür wird identisches

Probenmaterial an alle Labore, in der für den jeweilig eingesetzten Versuchsaufbau benötigten Menge, verschickt. Das Probenmaterial beinhaltet zum einen mikrokristalline Cellulose als Referenzsubstrat sowie Mais-silage. Die übrigen verschickten Gärsubstrate sollten die übliche Palette der Substratvariation in der Praxis abdecken. Weitere Substrate der Durchläufe waren u.a. Weizenkorn, Grassilage, Durchwachsende Silphie, Haferkleie, Futtermittel und Biertreber. Die Roh Nährstoffe werden üblicherweise in Maissilage-Proben bestimmt. Die Analyse des Restmethanpotentials erfolgt anhand von Gärrestproben einer landwirtschaftlichen Biogasanlage.

Bei der Versendung frischer Silage ist auch ein Einfluss der Probenlagerung und Probenhomogenisierung auf das Endergebnis möglich (Oechsner und Paterson 2013). Die Proben werden daher in aller Regel per Eilpaket im gekühlten Zustand in isolierten Boxen versendet.

Alle Proben, auch das Inokulum, müssen mit mindestens 3 Wiederholungen vom Labor analysiert werden. Der Analysezeitraum für die Labore bis zur Abgabe der Analyseergebnisse an die Organisatoren beträgt etwa 4 Monate. Die Ergebnisse und Messwerte werden in ringversuchseigenen Datenblätter ggf. mit den entsprechenden Verlaufskurven der Biogas- und Methanbildung eingereicht. Da der Ringversuch die Qualitätssicherung der Biogaslaborare zum Ziel hat, erfolgt keine Plausibilitätsprüfung bei den eingereichten Labordaten durch die Organisation (Ringversuchsart Q).

Beispielhaft findet sich die Einladung an die Labore mit den Details zu den KTBL/VDLUFARingversuchen des Jahres 2017 im Anhang dieses Berichtes (Anhang 1). Den teilnehmenden Laboren wird zudem ein Excel-basiertes Ergebnisblatt übermittelt, mit dem die Analysewerte berichtet wurden.

Die Durchführung und Auswertung des Ringversuchs erfolgt anonym, wofür jedes teilnehmende Labor eine individuelle Laborkennung erhält. Dieser Anonymität der Daten wurde auch im SubEval-Projekt Rechnung getragen. Zum Abschluss des Ringversuchs erhalten die Labore einen umfangreichen, schriftlichen Bericht zur Auswertung (s. nachfolgendes Kapitel II 1.1.5.2).

Die Organisatoren richten in der Regel nach Abschluss der Auswertung ein Abschlusstreffen aus, an dem die Laborvertreter gemeinsam mit der KTBL-Arbeitsgruppe die Resultate der Auswertung besprechen und mögliche Fehlerquellen oder aufgetretene Probleme diskutieren können. Hieraus ergeben sich zum Teil interessante Anhaltspunkte für die Verbesserung der Laborarbeit.

Das Abschlusstreffen besteht, bei entsprechendem Zuspruch der Laborvertreter, aus zwei Teilen: Während des ersten Sitzungsteils findet sich die Arbeitsgruppe zusammen, um die Auswertung und weitere Belange zu besprechen. Während der Projektlaufzeit waren die SubEval-Projektpartner als Gäste dazu eingeladen. Im zweiten Teil der Sitzung sind weitere Vertreter der am Ringversuch teilnehmenden Labore anwesend, um gemeinsam mit der Arbeitsgruppe, der ebenfalls Ringversuch-Teilnehmer angehören, die Auswertung des Ringversuchs zu besprechen und mögliche Fehlerquellen zu diskutieren.

1.1.5.2 Ringversuch Auswertung

Der Auswertungsbericht zum jeweiligen Jahrgang des KTBL/VDLUFARingversuchs Biogas umfasst alle Analysenbereiche und die dazugehörigen Parameter sowie alle relevanten Anmerkungen, Methodenbeschreibung und Einzelergebnisse. Die Ergebnisdarstellung für die Laborbeurteilung erfolgt im Wesentlichen anhand der systematischen Abweichungen der Laborergebnisse (z-Wert-Darstellung).

Die Auswertung erfolgt nach DIN 5725 „Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnisse“ (DIN 1997, DIN 2002), um die Leistungsfähigkeit der Analysemethode zu beschreiben, sowie DIN 38402-45 „Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Teil 45: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien“ (DIN 2014).

Die Auswertung des Ringversuchs mittels DIN 5725 dient dazu, die Möglichkeiten der Methode und insbesondere die Vergleichbarkeit der Ergebnisse über die Labore hinweg zu beschreiben. Dabei wird die Streuung der Ergebnisse unter anderem als Vergleichsstandardabweichung (s_R) und Wiederholstandardabweichung (s_r) berechnet. Gemäß DIN 5725-2 (2002) werden dabei Einzelwerte als Ausreißer bestimmt, die nicht zu den übrigen Werten dieses Labors passen. Ferner werden alle Werte eines Labors markiert, wenn der Labormittelwert dieses Labors statistisch signifikant vom Mittelwert aller Labore abweicht oder die laborinterne Streuung erhöht ist. Bei allen drei Typen von Ausreißern wird unterschieden, ob diese Ausreißer signifikant auf dem 1 %-Niveau liegen (dann werden diese Messergebnisse aus der Auswertung herausgenommen) oder ob die

Signifikanz nur auf dem 5 %-Niveau gegeben ist (dann werden diese Werte markiert und in der weiteren Berechnung berücksichtigt). Ausreißer werden auch per Hand, ohne statistische Berechnungen, aus der Auswertung herausgenommen, wenn begründete Zweifel an den Daten vorliegen. Diese Entscheidungen werden durch die Ringversuch-Organisatoren dokumentiert.

Als Ergebnis der Auswertung nach DIN 5725 erhält man die folgenden Kenndaten der Methode:

- Variationskoeffizient der Wiederholbarkeit (CV_r) – relative Genauigkeit der Werte innerhalb des Labors
- Wiederholstandardabweichung (s_r) – Streuung der Einzelwerte innerhalb eines Labors
- Variationskoeffizient der Vergleichbarkeit (CV_R) – relative Genauigkeit zwischen den Laboren
- Vergleichsstandardabweichung (s_R) – Streuung der Mittelwerte zwischen den beteiligten Laboren.

Die folgende Abbildung 1 aus dem Auswertungsbericht für den Durchgang 2016 (VDLUFa und KTBL 2017) zeigt die Ergebnisdarstellung für die Streuung der eingereichten Analysewerte zur vergleichenden Laborbeurteilung, beispielhaft am Parameter Methanertrag für die Probe mikrokristalline Cellulose.

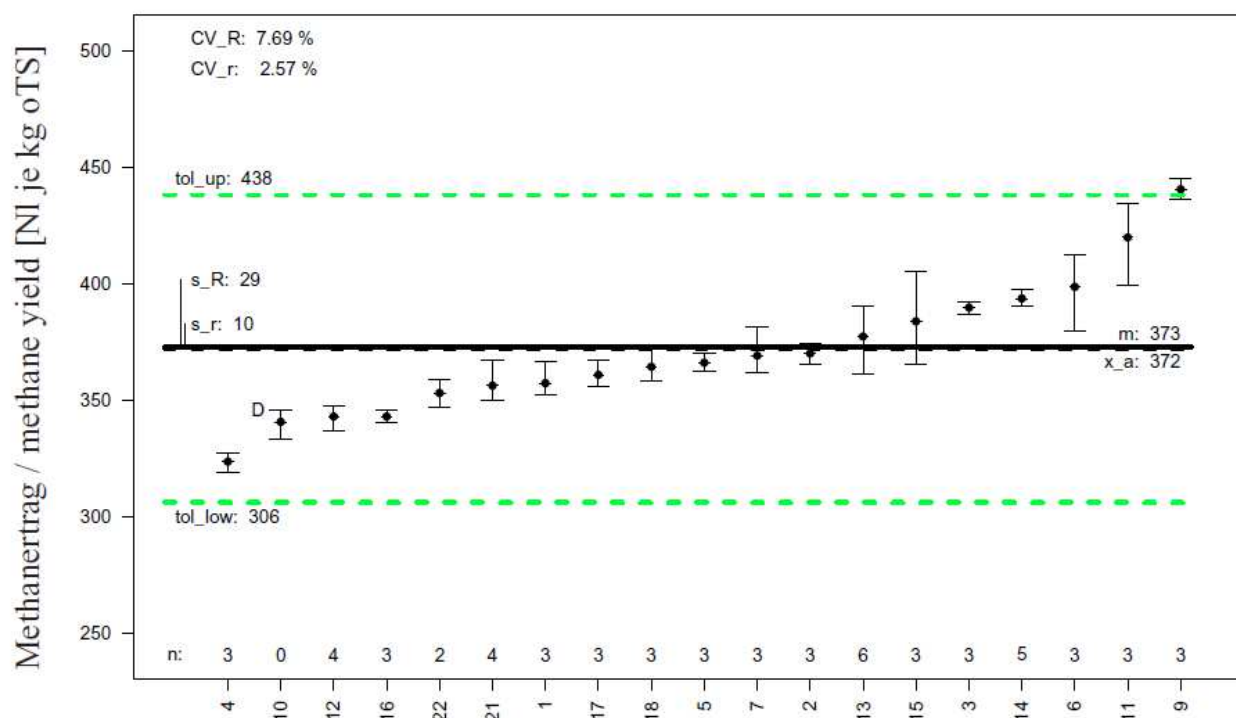


Abbildung 1: Beispielhafte Ergebnisdarstellung für die Streuung der eingereichten Analysewerte zur vergleichenden Laborbeurteilung am Beispiel des Methanertrags für die Probe mikrokristalline Cellulose (VDLUFa und KTBL 2016)

Die durchgezogene waagerechte Linie kennzeichnet den Mittelwert der Analysen aus diesem Ringversuch. Die gestrichelte schwarze Linie- falls vorhanden - markiert den "wahren Wert". Die grünen gestrichelten Linien markieren die mit der Vergleichsstandardabweichung der Methode nach Norm berechneten Toleranz-Grenzen.

Darüber hinaus wird in der Auswertung DIN 38402-45 (2014) angewandt, um eine Laborbeurteilung zu ermöglichen. Dazu wird eine bestehende Methodenbeschreibung - siehe Absatz zu DIN 5725 – vorausgesetzt. Dabei werden z-Werte (Standardnormalverteilung) berechnet und dargestellt. Die Toleranzgrenzen sind mit $m \pm 2$ Vergleichsstandardabweichung (s_R) bzw. $x_a \pm 2$ s_R bestimmt, wenn ein "wahrer Wert" den Proben zugeordnet wurde, wobei m der Mittelwert der Analysen aus dem Ringversuch und x_a der Sollwert der Proben ist. Als Ergebnis der Laborbeurteilung erhält man je Labor und je Probe einen z-Wert. Die z-Werte, die im Bereich von ± 2 s_R liegen, werden als Werte „ohne signifikante Abweichungen“ definiert. Auf diese Weise können systematische Abweichungen bei den Laboren leicht festgestellt werden (siehe Abbildung 2).

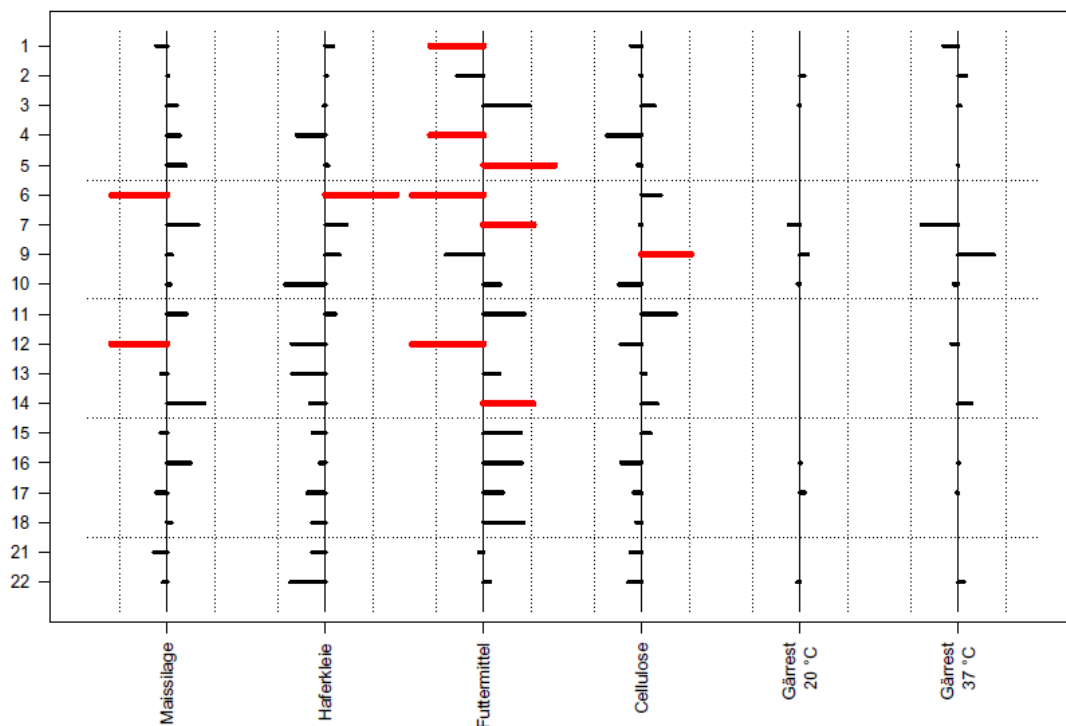


Abbildung 2: Übersicht der z-Werte (Standardnormalverteilung) für die Ringversuch-Proben im Analysebereich Gärtest und Restmethanpotential am Beispiel des Methanertrags (VDLUFA und KTBL 2016). Die senkrechten, gestrichelten Linien markieren einen z-Wert von 2,0 bzw. -2,0. Die waagerechten, gestrichelten Linien sind Hilfslinien zur waagerechten Orientierung. Senkrecht finden sich die Labore, waagerecht jeweils die Proben. Rote Balken markieren Labore, deren Laborergebnisse für diese Probe einen z-Wert kleiner -2 oder größer 2 aufweist.

Mit dieser Darstellung können für die Parameter Biogasenertrag, Methanertrag und Methangehalt systematisch für jedes einzelne Labor dessen Ergebnisse dargestellt werden. So zeigt ein waagerechter Balken nach links von der Mittelwertwertlinie eine geringere Gasfindung an; ein Balken nach rechts entsprechend eine höhere Gasfindung im Vergleich zum Mittelwert aller Labore. Ein roter Balken markiert das Überschreiten der doppelten Vergleichsstandardabweichung. Die Darstellung der Standardnormalverteilung für die Ringversuche der Jahrgänge 2015-2017 kann den Anhängen 2, 3 und 4 entnommen werden.

1.1.6 Qualitätsmerkmal des Ringversuchs

Seit 2015 verfolgt der Ringversuch ausschließlich den Ansatz der Qualitätsverbesserung der Labore (Ringversuchsart Q), was durch das ausgestellte Qualitätssiegel des Ringversuchs (Zertifikat) über die erfolgreiche Teilnahme unterstrichen wird. Wegen des Ansatzes zur Qualitätsverbesserung erfolgt keine Prüfung der Eingangsdaten auf Plausibilität durch die Ringversuch-Organisation.

Die teilnehmenden Labore erhalten nach Abschluss des Ringversuchs ein Qualitätssiegel über ihre „erfolgreiche“ Teilnahme. Dieses Zertifikat bezieht sich derzeit nur auf die die korrekte Ermittlung der Gaserträge (Analysebereich Gärtest) und lässt die Parameter Restgaspotential und Rohnährstoffe unberührt. Das Qualitätssiegel wird einem Labor individuell ausgestellt, wenn

- alle Hauptproben analysiert wurden,
- die Standardnormalverteilung (z-Wert) bei 2 von 3 Proben bei maximal +/- 2 liegt und
- der Soll-Gasertrag der Cellulose gem. VDLUFA-Methode (Wiederfindung von 745 NI/kg oTM +/- 10 %) bestimmt worden ist.

1.1.7 Projektbegleitende Arbeitsgruppe

Die KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogasenerträge“ unterstützt seit Anbeginn die Ringversuche bei der Durchführung, der fachlichen Diskussion sowie bei der praxisnahen Ursachenforschung. Die Arbeitsgruppe

besteht aus acht Expertinnen und Experten aus Wissenschaft und Praxis (siehe Kapitel 3 „Zusammenarbeit mit anderen Stellen“ des Endberichts).

Die KTBL-Arbeitsgruppe Ringversuch Biogaserträge wurde im Projektverlauf grundlegend über das Projekt und ihre fachliche Rolle hinsichtlich der projektspezifischen Arbeitsinhalte informiert: Während der traditionellen Abschlusstreffen im Frühjahr, mit denen der jeweilige Durchgang Ringversuch Biogaserträge beendet wird, hat die KTBL-Arbeitsgruppe eine ausführliche Projektvorstellung durch DBFZ und KTBL erhalten. Im Rahmen dieses Verbundvorhabens fungiert das KTBL-Gremium als projektbegleitende Arbeitsgruppe.

1.2 Anpassung des Ringversuchs an das Verbundvorhaben

1.2.1 Probenmaterial

Der KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas wurde in enger Abstimmung mit der gleichnamigen KTBL-Arbeitsgruppe während der Projektlaufzeit an projektrelevante Fragestellungen angepasst. Hierfür wurden im Analyseumfang 1 des Ringversuchs (Gärttest) für das SubEval-Projekt Proben ausgewählt, die das Wertespektrum für die Modellierung durch das DBFZ verbessern. Die folgende Tabelle zeigt die im Ringversuch der betrachteten Jahre eingesetzten Probenmaterialien und kennzeichnet die zusätzlichen „SubEval-Proben“.

Insbesondere die Nutzung einer synthetischen (künstlich hergestellten) Probe ist zu nennen. Die Zusammensetzung der Probe orientierte sich an ENGLER (2015) und wurde für den Ringversuch eigens zusammengestellt. Die Probe wurde im Probenumfang aufgenommen, da die Verwendung gut vergärbare Substanzen für Ergebnisse nahe am Optimum sorgen bzw. wegen ihrer definierten Stöchiometrie das Biogaspotential bekannt ist. Mit diesen Werten ließe sich die Streuung zwischen den Laborergebnissen aus dem Ringversuch gut erkennen und auch für die kinetische Modellierung nutzen. Leider musste diese Probe zu Beginn des Ringversuchs für die Analyse zurückgezogen werden, da es aufgrund eines fehlenden Puffers zu starkem Aufschäumen der Probe im Versuchsansatz kam und diese für den Versuch somit nicht brauchbar war.

Tabelle 1: Eingesetztes Probenmaterial für den Analysebereich Gärttest in den Ringversuchsdurchgängen 2015-2017

Jahr	Probenmaterial			
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4 (SubEval-Proben)
2015	Maissilage, frisch	Kleie	Mikrokristalline Cellulose (Referenzprobe)	--
2016	Maissilage, frisch	Haferschälkleie	Mikrokristalline Cellulose (Referenzprobe)	Triglyceridhaltiges Futter*
2017	Maissilage, frisch	Durchwachsende Silphie (Silage), frisch	Mikrokristalline Cellulose (Referenzprobe)	Künstliche Probe**

* Diese Probe stammte vom zeitgleich stattfindenden Internationalen Ringversuch der Universität Lausanne. Es war geplant, die Auswertungen vergleichend nebeneinander zu stellen, um den Einfluss der Methodenunterschiede zu beschreiben. Aus organisatorischen Gründen hat kein vertiefter Austausch stattfinden können.

** Die künstlich hergestellte Probe musste im Durchgang 2017 wegen eines fehlenden Puffers in der Mischung zurückgezogen werden und kam in diesem Ringversuch nicht zur Anwendung

Darüber hinaus wurden dem DBFZ Analysedaten einiger Labore von der Untersuchung der Inhaltsstoffe (nach Weender/-van Soest-Methode) aus dem Analysebereich 2 „Rohnährstoffe“ des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas für die Modellierung bereitgestellt. Dies diente der Verbesserung des Wertespektrums für die betrachteten Proben.

1.2.2 Datenerhebung bei den Teilnehmern des Ringversuchs

Zur Datenerhebung bei den einzelnen Laboratorien diente ein Excel-basiertes Datenblatt zur Erfassung der Analysewerte und ein Fragebogen zur Beschreibung der Aufbauten und Durchführungen der Versuche. Darüber hinaus wurden die verfügbaren Verläufe der Biogas- oder Methanproduktion bei den Laboren abgefragt.

Für die Auswertung erhielt jedes Labor eine für alle betrachteten Durchgänge gültige SubEval-Labornummer (in Form von L01, L02 usw.), die in den einzelnen Jahren von der Ringversuchsnummerierung abweicht, da diese zur besseren Anonymisierung jährlich neu festgelegt wird. Wurden durch ein Labor unterschiedliche

Ansätze, z. B. mehrere Versuchsaufbauten oder unterschiedliche Probenaufbereitung, gefahren, erfolgte eine Differenzierung durch Einführung einer LXX,5-Nummer (z. B. L38 und L38,5), um deutlich zu machen, dass es sich um ein und dasselbe Labor handelt. Im Ringversuch wurde dies durch die Vergabe von 100er-Nummer gelöst (z. B. 12 und 112). Die Nummerierung in Kapitel III 1.2 (rückwirkende Auswertung Celluloseergebnisse 2013-2016) ist demnach nicht identisch mit den im Folgenden verwendeten SubEval-Labornummern (s. Tabelle 5).

1.2.2.1 Datenblatt Ringversuch

Zur Erhebung der einzelnen Analysedaten für die im Analyseumfang enthaltenen Parameter, hat jedes Labors eine MS-Excel basierte Datei zur Datenaufnahme erhalten. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die im Datenblatt zum Ringversuch Biogas abgefragten Informationen.

Tabelle 2: Übersicht über die im Datenblatt zum Ringversuch Biogas abgefragten Informationen (Analysebereich Gärtest)

Parameter	Einheit	Probe 1 bis x	Blindwert/Inokulum
Trockenmasse	% in der Probe	Für ≥ 3 Wiederholungen	Für ≥ 3 Wiederholungen
Organische Trockenmasse	% in der Probe % in der TM		
Rohasche	% in der Probe % in der TM		
pH-Wert des Inokulums	(bei Beginn) (am Ende)		
Einwaage	g		
Menge Inokulum	ml		
Versuchsdauer	d		
Abbruch-Kriterium	--		
Biogas-Ertrag	l/kg oTM		
CH ₄ -Ertrag	l/kg oTM		
CH ₄ -Gehalt	%		

Darüber hinaus wurden einige allgemeine Angaben zur verwendete Versuchsmethode aufgenommen. Da diese Angaben jedoch nicht dafür ausreichen, die Versuchsanordnungen im gewünschten Ausmaß in Bezug zu den Analysewerte zu setzen, wurde ein umfangreicher Fragebogen entwickelt, um die relevanten Angaben systematisch zu erheben.

1.2.2.2 Fragebogen SubEval

Ergänzend zum Excel-basierten Ergebnisblatt zur Dokumentation der Analysewerte erhielten die Labore in den Durchgängen 2015-2017 zudem einen mehrseitigen Fragebogen. Dieser wurde in Abstimmung mit dem Projektkoordinator und dem Vorsitzenden der KTBL-Arbeitsgruppe Ringversuch Biogas erarbeitet, um die laborspezifischen Versuchsbedingungen sowie die konkrete Versuchsdurchführung und um Metadaten zu den Laborergebnissen im Rahmen des Ringversuchs zu erheben. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die abgefragten Informationen. Der Fragebogen wurde im Projektverlauf mehrfach angepasst. Die letztgültige Version findet sich im Anhang des Abschlussberichtes (Kapitel V; Anhang 5). Weitere Ausführungen zum Fragebogen und dessen Auswertung finden sich unter 1.3 im Kapitel III.

Tabelle 3: Übersicht über die im Fragebogen zum Ringversuch Biogas abgefragten Informationen (Analysebereich Gärtest)

Bereich	Fragen	Bemerkung
Lagerung Proben	Dauer	--
	Temperatur Art des Auftauens	Raumtemperatur, Kühlschrank, Gefrierschrank Bei gefrorener Lagerung, z.B. im Kühlschrank
Probenaufbereitung	Trocknung	--
	Zerkleinerung	--

Inoculum	Herkunft Eigenschaften	Kontrolliert angezogen, Gärrest, Kläranlage TM, oTM etc.
	Konditionierung	Aushungern, Temperatur
Versuchsaufbau	Apparatur	--
	Volumina	--
	Temperatu	--
	Druck	--
	Durchmischung	Art, Häufigkeit
Volumenbestimmung	Gerät	--
	Häufigkeit Messung	--
	Häufigkeit Kalibrierung	--
Methanmessung	Gerät	--
	Häufigkeit Messung	--
	Häufigkeit Kalibrierung	--
	gemessene Gase	CO ₂ und/oder CH ₄
Korrekturen	Nullwertkorrektur	Häufigkeit, für Biogas, für Methan
	Wasserdampf	Wasserdampffalle bzw. Korrekturformeln
	Kopfraumkorrektur	Ja/Nein, Verfahren
	oTS-Korrektur Alkohole, organische Säuren	Routinemäßige Durchführung im normalen Betrieb
	Gas-Normierung	Normierung auf Standardbedingungen
	Mitführung Standards	Ja/Nein

Die Datenabfrage richtete sich jeweils an die deutschsprachigen Labore unter den Einrichtungen, die in den Jahren 2015 bis 2017 am KTBL-Ringversuch Biogas teilnahmen und eine Bestimmung von Biogas- und Methanausbeute vornahmen (Labore können den Analyseumfang aus den Bereichen Gärtest, Roh Nährstoffe und Restgaspotential individuell wählen). Tabelle 4 zeigt die Rücklaufquoten in den drei abgefragten Durchgängen. Während im Jahr der ersten Befragung ca. 90 % der Labore den Fragebogen beantwortet hat, waren dies in den Folgejahren nur noch zwischen 50 und 60 %. Zum Teil lag dies sicherlich an der wiederholten Durchführung, so dass Labore mit gleichbleibenden Versuchsanstellungen nur einmalig geantwortet haben. Bei Fragenstellungen, die zwischen den einzelnen Durchgängen angepasst worden waren, liegen daher teilweise weniger Antworten vor.

Tabelle 4: Übersicht über Rücklauf der Fragebögen von den Laboren (für den Analysebereich „Gärtest“)

Ringversuch Durchgang	Ringversuch Teilnehmerzahl	Angeschriebene Labore*	Eingereichte Fragebögen
2015/16	24	23	21
2016/17	19	17	10
2017/18	22	20	13

* Es wurden ausschließlich Deutschsprachige Labore aus dem Ringversuch im Projekt berücksichtigt.

Die Auswertung des Fragebogens – in Kombination mit den konkreten Versuchsergebnissen – ermöglicht die Bewertung der Leistungsfähigkeit der Labore sowie die Identifikation von Verbesserungspotentialen der individuellen Methoden. Für eine detaillierte Auswertung der Ringversuche hinsichtlich Reproduzierbarkeit und Aussagekraft der Batchversuche wurden die Angaben aus den Fragebögen systematisch mit den Daten der Ringversuchsdurchgänge 2015 bis 2017 in Verbindung gesetzt, um Korrelationen zwischen einzelnen Details im Versuchsaufbau und dem Versuchsergebnis identifizieren zu können. Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die Häufigkeit der Teilnahme der einzelnen Labore und die Beantwortung der Fragebögen. Werden Labore mit zwei Versuchsaufbauten oder unterschiedlichen Ansätzen (Labore mit einer „LXX,5“-Kennung in Tabelle 5) als zwei eigenständige Labore betrachtet, flossen die Ergebnisse von insgesamt 36 Laboren in die Auswertungen ein. Sechs Labore haben keinen Fragebogen ausgefüllt, so dass für 17 % der Labore keine

ausreichenden Informationen vorlagen, um deren Ergebnisse bei den detaillierteren Auswertungen einbeziehen zu können.

Tabelle 5: Übersicht über die Häufigkeit der Teilnahmen der Labore und der Rücklauf der Fragebögen in den Ringversuchsdurchgängen 2015-2017 sowie von den Laboren verwendete Versuchsmethode. **x**: Teilnahme ohne Beantwortung des Fragebogens; **xx**: Teilnahme und Beantwortung des Fragebogens

Labor-Nr	Ringversuch 2015	Ringversuch 2016	Ringversuch 2017	Anzahl Teilnahmen	Versuchsaufbau
L01	xx	x	x	3	Gassammelsack
L02	xx	xx	xx	3	Gassammelrohr
L03	x	xx	xx	3	Eudiometer
L04		x		1	<i>kein Fragebogen</i>
L05	xx	xx	xx	3	Gassammelsack
L07		xx		1	Gassammelsack
L09	xx	x		2	Eudiometer
L10	xx	xx	x	3	Gassammelrohr
L11		xx		1	Glasspritze (HBT)
L12	xx	x		2	Eudiometer
L12,5 ¹⁾	xx		x	2	AMPTS
L13		x		1	<i>kein Fragebogen</i>
L14	xx	xx	xx	3	Glasspritze (HBT)
L16	xx			3	Gassammelsack
L16,5 ²⁾		xx	x	3	Druckgasmessgerät
L17		xx		1	Gassammelsack
L18	xx	xx		2	Gassammelsack
L21	xx	xx	xx	3	Druckgasmessgerät
L22	xx	x	xx	3	Glasspritze (HBT)
L22,5 ³⁾	xx			1	Glasspritze (HBT)
L23	x		x	2	<i>kein Fragebogen</i>
L25	xx		xx	2	Gassammelsack
L26	x			1	<i>kein Fragebogen</i>
L27			x	1	<i>kein Fragebogen</i>
L28	x		xx	2	Glasspritze (HBT)
L31	xx			1	Gassammelrohr
L32	xx		x	2	Eudiometer
L33	xx			1	Gassammelsack
L34	xx		xx	2	Eudiometer
L38	xx			1	AMPTS
L38,5 ⁴⁾	xx			1	AMPTS
L39	xx			1	Eudiometer
L51			xx	1	Eudiometer
L54			xx	1	AMPTS
L55			xx	1	AMPTS
L57			x	1	<i>kein Fragebogen</i>

¹⁾ Zweite Labormethode; z.T. parallele Durchführung in einem Durchgang.

²⁾ Methodenwechsel von Durchgang 2015 zu 2016.

^{3), 4)} Zusätzlich Analyse von getrockneter Maissilage in LXX,5-Variante, aber ansonsten identische Methodik mit L22 bzw. L38.

1.2.2.3 Erfassung der Verläufe der Biogas- oder Methanproduktion

Im Rahmen der KTBL-Datenerhebung wurden bei den Ringversuch-Laboren Verläufe der Biogas- oder Methanproduktion für die analysierten Substrate Maissilage und Cellulose eingeholt sowie Inhaltsstoff-Analysen (nach Weender/van Soest) aus dem Analysebereich 2 des Ringversuchs von der VDLUFA zur Verfügung gestellt und an das DBFZ übermittelt. Mit Hilfe dieser Daten konnten die Abbaukinetiken für die Substrate präziser dargestellt und im Modell implementiert werden.

Eine beispielhafte Darstellung der Abbaukinetiken, basierend auf dem Datenbestand von 8 Laboren des Ringversuchs 2016, die ihre Biogasproduktionskurven zur Verfügung gestellt haben, zeigt Abbildung 3 vom DBFZ am Beispiel Maissilage.

Weitergehende Auswertungen, auch aus den beiden anderen betrachteten Durchgängen, finden sich im Berichtsteil des DBFZ.

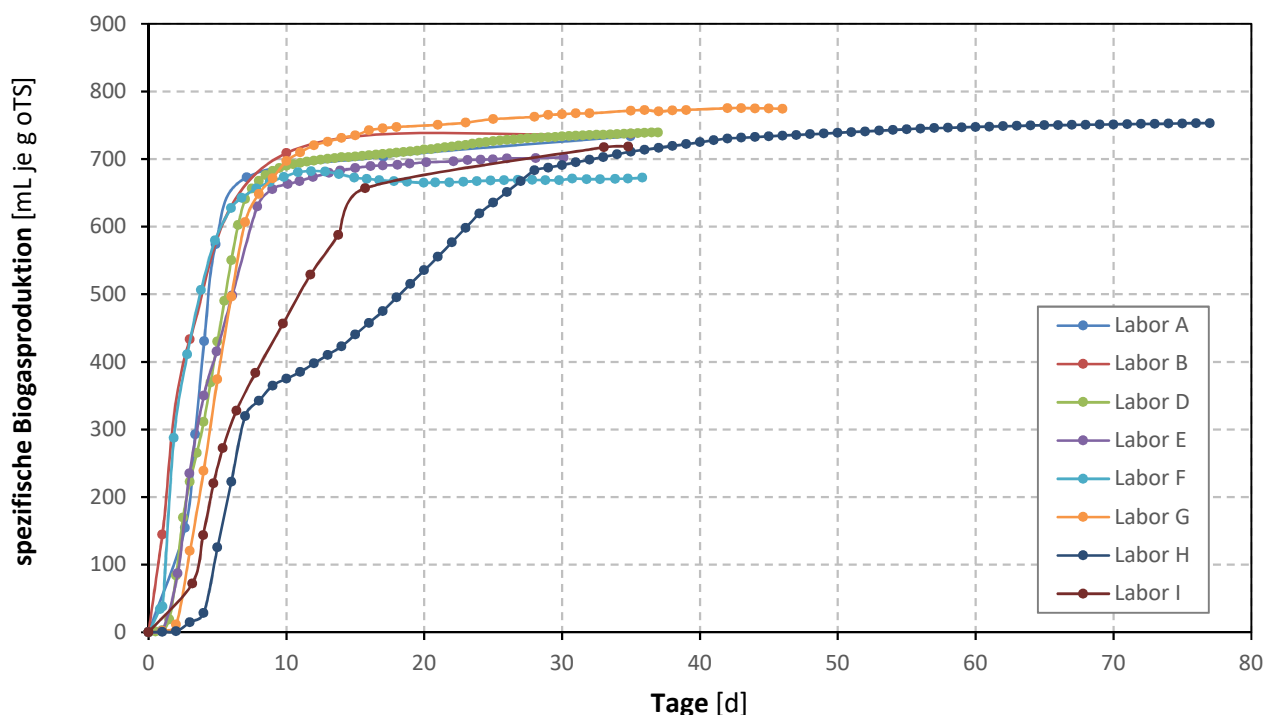


Abbildung 3: Abbaukinetik verschiedener Labore des Ringversuchs 2016 am Beispiel Maissilage (Datenbasis: KTBL/VDLUFA-Ringversuch | Darstellung: DBFZ)

2. Arbeitspaket 7: Veröffentlichung der Projektergebnisse und Methoden

Der Leitfaden zur „Substrat- und Effizienzbewertung an Biogasanlagen“ mit den wesentlichen und praxisnahen Projektergebnissen wurde federführend vom DBFZ erstellt. Die Hauptaufgabe des KTBL für dieses Arbeitspaket war es, u.a. bei der Konzeption der Publikation zu unterstützen, Kapitelinhalte zu erstellen und Ergebnisse zum Thema Batchversuche und Informationen zum Ringversuch Biogas bereit zu stellen. Darüber hinaus wurde die Unterstützung bzw. inhaltliche Zuarbeit der projektbegleitenden KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogaserträge“ vom KTBL koordiniert.

Weitere Informationen zum Arbeitspaket ist dem Hauptteil des Projekt-Abschlussberichtes bzw. dem beige-fügten Leitfaden zur „Substrat- und Effizienzbewertung an Biogasanlagen“ zu entnehmen.

III. Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

1. Arbeitspaket 2

Die Hauptaufgabe des KTBL im Vorhaben „Bewertung von Substraten hinsichtlich des Gasertrags – vom Labor zur großtechnischen Anlage (SubEval)“ war die Auswertung der bisherigen Durchgänge des KTBL/VDLUFA-Ringversuchs Biogas. Auf Basis der oben beschriebenen Auswertungen sollten die Reproduzierbarkeit und Aussagekraft von Batchversuchen geprüft und Verbesserungspotentiale für individuelle Methoden abgeleitet werden. Die KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogas“ (für die Auflistung der Mitglieder siehe Kapitel 3 „Zusammenarbeit mit anderen Stellen“ des Endberichts) wurde intensiv in die Arbeit eingebunden, um die Expertise der Mitglieder bei der Durchführung von Batchtests und der Bewertung der Ergebnisse in das Projekt einfließen zu lassen.

1.1 Bestimmung der Streuungsmaße seit Beginn der Ringversuche

Die ersten Erkenntnisse aus der Betrachtung der Ringversuchsdaten zeigen, dass sich die Analyseergebnisse über die Jahre der Durchführung bei der Bestimmung der Biogas- bzw. Methanausbeute zum Teil deutlich verbessern konnten, trotz steigender Anforderungen an die Messungen, jährlich wechselnder Labore unter den Teilnehmern und variierender Teilnehmerzahl über die Jahre (Weinrich und Paterson 2017). Aufgrund der Fluktuationen in Teilnehmerzahl und –kreis ist ein Vergleich der Auswertung über die Dauer des Ringversuchs nur eingeschränkt aussagekräftig.

Die Streuung wird anhand des Wiederholvariations- (CVr) und Vergleichsvariationskoeffizienten (CVR) für mikrokristalline Cellulose (Referenzstandard) und Maissilageproben dargestellt (siehe Abbildung 4 und Abbildung 5).

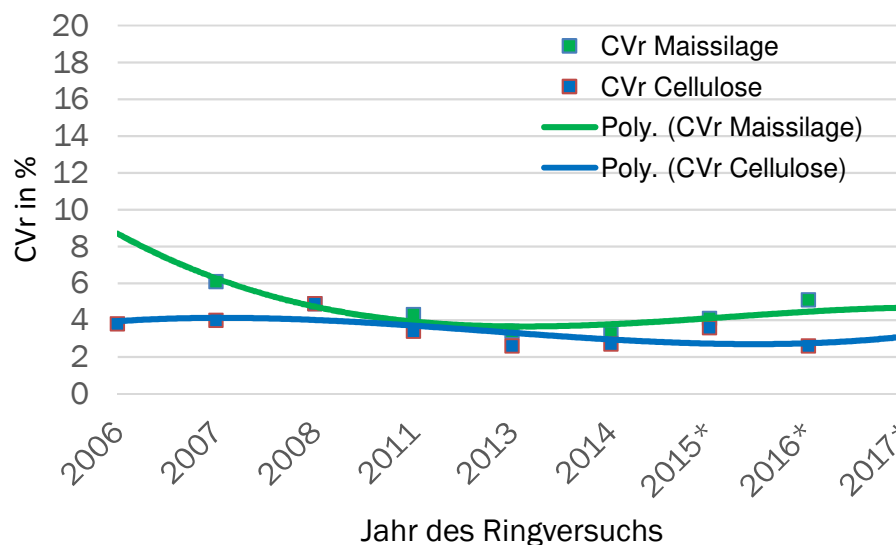


Abbildung 4: Entwicklung des Wiederholvariationskoeffizienten (CVr) beim KTBL/VDLUFA-Ringversuch (Jahrgänge 2006 bis 2017) für die Bestimmung des Methanertrags von mikrokristalliner Cellulose (Referenzstandard) und Maissilage. *Änderung der Zielsetzung des Ringversuchs (nun Ringversuchstyp Q) von der Prüfung der Umsetzung der VDLUFA-Methode (mit Plausibilitätskontrolle der eingehenden Labordaten) hin zur Qualitätsbeurteilung der Labore (ohne Plausibilitätskontrolle der eingehenden Labordaten), wodurch sich Änderungen der Wiederholvariationskoeffizienten erklären lassen.

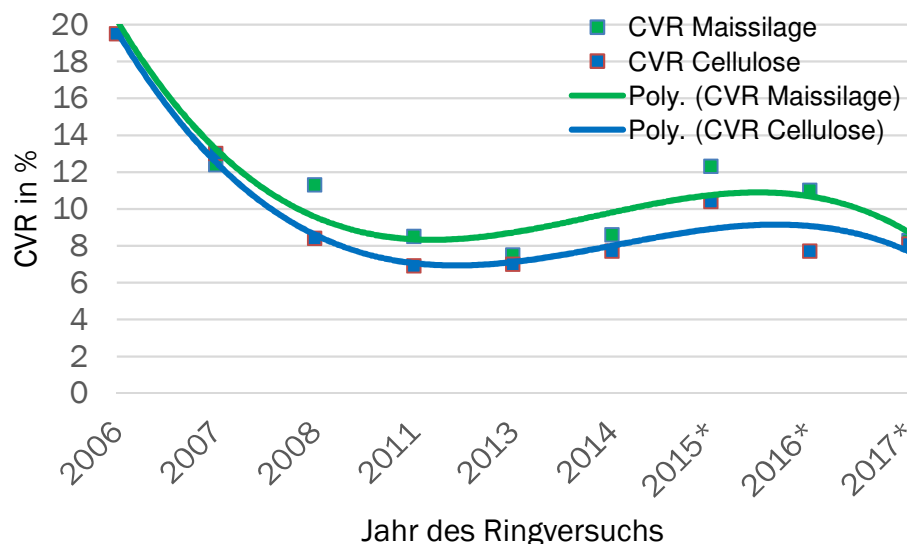


Abbildung 5: Entwicklung des Vergleichsvariationskoeffizienten (CV_R) beim KTBL/VDLUFA-Ringversuch (Jahrgänge 2006 bis 2017) für die Bestimmung des Biogas- und Methanertrags von mikrokristalliner Cellulose (Referenzstandard) und Maissilage. *Änderung der Zielsetzung des Ringversuchs (nun Ringversuchstyp Q) von der Prüfung der Umsetzung der VDLUFA-Methode (mit Plausibilitätskontrolle der eingehenden Labordaten) hin zur Qualitätsbeurteilung der Labore (ohne Plausibilitätskontrolle der eingehenden Labordaten). Dies erklärt den ab diesem Zeitpunkt wieder leicht ansteigenden Koeffizienten.

Auffällig ist, dass beim ersten Durchlauf im Jahr 2006 die Ergebnisse für Cellulose eine relativ breite Streuung aufwiesen, obwohl es sich hierbei um ein standardisiertes und sehr homogenes Testsubstrat handelte. So lag der Vergleichs-Variationskoeffizient des Methanertrages zwischen den Laboren bei 19,5 %. Es wurde beim Vergleich des Versuchsaufbaus und der Ergebnisse deutlich, dass die Abweichungen nicht auf die Art und Größe der jeweiligen Versuchseinrichtungen zurückzuführen waren. Vielmehr spielte die Vorgehensweise bei der Datenerfassung, die Genauigkeit von Methanmessgeräten, die Regelmäßigkeit von Kalibrierungen sowie die korrekte rechnerische Auswertung unter Berücksichtigung der Bezugsgrößen für Normbedingungen oder der Wasserdampfkorrektur bei Abweichungen eine deutlich stärkere Rolle (Oechsner und Paterson 2013). Inzwischen liegen die CVR-Werte für den Methanertrag der Cellulose bei rund 8 %. Der Wiederholvariationskoeffizient (CV_r), der die Genauigkeit der Werte innerhalb eines Labors beschreibt, konnte in den Jahren der Ringversuchsdurchgänge für den Methanertrag auf unter 3 % reduziert werden.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Methanertragsbestimmung von Maissilage zeigt sich ein etwas anderes Bild. Der Wiederholvariationskoeffizient (CV_r) der Labore konnte von anfänglich über 6 % auf nun rund 4 % verbessert werden. Auch hier begannen die Ringversuche mit hohen CVR-Werten (von über 12 %) und über die Jahre des Ringversuchs konnte die Streuung bei diesem Probenmaterial auf rund 8 % reduziert werden. Zwischenzeitlich stiegen sie zum Teil jedoch wieder geringfügig an. Bei einem derartigen Substrat spielen mögliche natürliche Qualitätsunterschiede zwischen den Anbaujahren, der Einfluss der Zerkleinerungstechnik und der Einfluss der Silierung eine Rolle. Beim Ringversuch wurde keine Korrektur um die flüchtigen Fettsäuren eingerechnet. Dies kann ebenfalls zu gewissen Verfälschungen der Ergebnisse führen. Darüber hinaus wurde im Jahr 2015 die Zielsetzung des Ringversuchs hin zur Qualitätsbeurteilung der Labore geändert. Somit entfiel die bis dahin durchgeführte Plausibilitätskontrolle der eingehenden Labordaten (vgl. Kapitel II 1.1.2). Dies erklärt zumindest zum Teil Verschlechterungen in der Wiederholbarkeit in den letzten Jahren des Vergleichs.

Auch die Homogenität der Probe hat einen Einfluss auf den Vergleich der Ringversuch-Auswertungen der vergangenen Jahre. So wird die Maissilage unzerkleinert an die Labore verschickt und diese für den Ringversuch nach im jeweiligen Labor üblichen Verfahren vorbereitet. Aus diesem Grund sind grundsätzlich höhere als auch schwankende CVR-Werte für die Maissilage im Vergleich zur Cellulose plausibel.

1.2 Identifizierung auffälliger Labore (Jahrgänge 2013 – 2016)

Um mögliche, über die Jahre, systematischen Abweichungen einzelner Labore zu identifizieren, wurden die Ergebnisse aller teilnehmenden Labore des KTBL/VDLUFA-Ringversuchs Biogas der Jahrgänge 2013 bis 2016 für das Substrat Cellulose, für das ein stöchiometrischer Sollwert vorliegt, anonym aufgetragen (vollständiger Bericht siehe Anhang 6). Dafür wurde für jedes Labor eine über die Jahre einheitliche Laborkennung vergeben (angelehnt an die Nummerierung der Ringversuche), um eine Zeitreihe erstellen zu können.

Auf der Suche nach Auffälligkeiten wurde, analog zur Ringversuchsauswertung, der z-Wert (Standardnormalverteilung) verwendet, ohne Elimination der Ausreißer gem. der Vorgaben im Ringversuch. Die z-Werte wurden wie im Ringversuch nach DIN 38402-45 mit einer Toleranzgrenzen wurden mit $m \pm 2 \cdot \text{Vergleichsstandardabweichung}$ bzw. $x_a \pm 2 \cdot \text{Vergleichsstandardabweichung}$ berechnet (siehe auch Kapitel II 1.1.5.2), die bei Cellulose z. B. für den Biogasertrag 30 NI/kg oTM entspricht. Auf diese Weise konnten für die Parameter Biogasertrag, Methanertrag und Methangehalt systematische Abweichungen für jedes einzelne Labor über die Jahre festgestellt werden.

Am Beispiel Biogasertrag (siehe Abbildung 6) zeigt – wie im Abschnitt zum Ringversuch beschrieben - ein roter Balken das Überschreiten der doppelten Abweichung vom Mittelwert und somit einen Ausreißer beim Gasertrag der Cellulose (keine Wiederfindung des Cellulose-Sollwertes gemäß VDLUFA-Methode 4.1.1 „Bestimmung der Biogas- und Methanausbeute in Gärtests“ (Wiederfindung von 745 NI/kg oTM \pm 10 %)).

Auf diese Weise konnten systematische Abweichungen bei 5 Laboren (Labor-Ringversuch-Nr. 9, 10, 12, 27 und 32) festgestellt werden; die sich auch bei weiteren Substratproben des Ringversuchs tendenziell wiederfanden. Wie in der Abbildung 6 ersichtlich, handelt es sich in der Regel um negative Ausreißer, was vorläufig auf einen Gasverlust oder eine CO₂-Bindung im Versuchsaufbau bzw. systematische Ablese- oder Rechenfehler u. ä. schließen lässt.

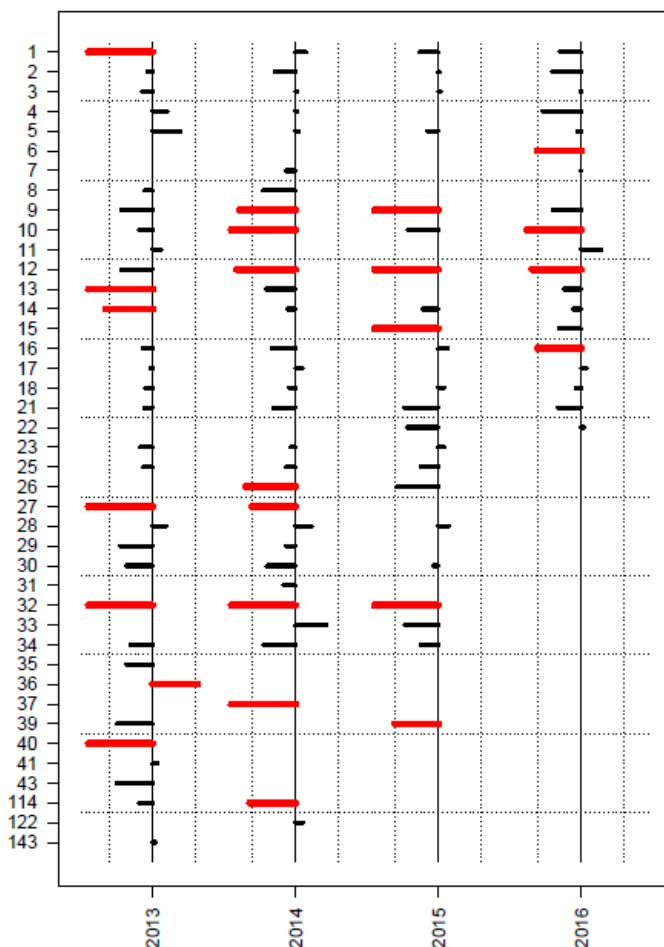


Abbildung 6: Übersicht der z-Werte in Bezug auf den Sollwert am Beispiel der übermittelten Biogasertragsergebnisse für Cellulose in den Jahrgängen 2013 – 2016. Die Laborkennung entstammt den Ringversuchen; die 100er-Nummern sind Labore, die mit einem zweiten Verfahren am Ringversuch beteiligt waren. Die senkrechten, gestrichelten Linien markieren

einen z-Wert von 2,0 bzw. -2,0. Die waagerechten, gestrichelten Linien sind Hilfslinien zur waagerechten Orientierung. Senkrecht finden sich die Labore, waagerecht jeweils die Jahrgänge. Die vier Balken für die vier Jahrgänge liegen auf einer Ebene nebeneinander. Rote Balken markieren Labore, deren Labormittelwert für dieses Jahr einen z-Wert kleiner - 2 oder größer 2 in Bezug auf den Sollwert aufweist. Balken nach links bedeuten die Ermittlung von Mindererträgen im Vergleich zum Mittelwert aller Labore des betreffenden Durchgangs, Balken nach rechts die Ermittlung von Mehrerträgen.

Die fünf auffälligen Labore wurden im Anschluss mit einer kurzen Beschreibung der Auffälligkeiten informiert und erhielten den ausführlichen Bericht für ihre interne Fehleranalyse mit der Bitte, gemeinsam die Ursachen für die Abweichungen zu erörtern, um auf dieser Basis Hinweise für den Einsatz von Batch-Versuchen im Labor erarbeiten zu können. Allerdings erhielt das KTBL trotz mehrmaliger Nachfragen nur von einem Labor eine ausführliche schriftliche Antwort sowie von zwei Laboren rudimentäre Rückmeldungen zur Fehleranalyse, ergänzt um mündliche Anmerkungen im Rahmen eines der Ringversuch-Abschlusstreffen.

Die Zusammenstellung möglicher Fehlerursachen bei der Biogasertragsbestimmung im Labor und deren Behebung werden ausführlich im Projekt-Leitfaden charakterisiert und beschrieben (Arbeitspaket 7).

Tabelle 6: Übersicht auffälliger Labore aus der Betrachtung der Ergebnisse des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas in den Jahrgängen 2013 - 2016 und die Zusammenfassung der Ursachenforschung

Labor-Nr. ¹⁾	Versuchsmethode	Parameter	Auffälligkeit aus Auswertung	Rückmeldung der Labore (Fehleranalyse)
9	Eudiometer	Biogasertrag	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Deutliche negative Ausschläge (sogar 2 Werte unterhalb des Cellulose-Sollwerts) ▪ Im Jahr 2016 eine negative Wertetendenz (geringe Biogasmenge) bei allen Proben 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Keine inhaltliche Rückmeldung
		Methanertrag	<ul style="list-style-type: none"> ▪ In den Jahren 2013 - 2015 mit geringen, überwiegend negativen Ausschlägen erstmal nicht auffällig ▪ Jedoch dann mit einem positiven Soll-Wert-Ausreißer in 2016 bei Cellulose und beim Futtermittel mit einem deutlichen negativen Ausschlag 	
		Methangehalt	<ul style="list-style-type: none"> ▪ In allen Jahren ein deutlicher, positiver Ausschlag, der in den beiden letzten Jahren sogar den Soll-Wert überschreitet 	
10	Faulflasche mit Gas-sammelrohr	Biogasertrag	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tendenziell negative Ausschläge; in den Jahren 2014 und 2016 sogar mit Ausreißern unterhalb des Cellulose-Sollwerts ▪ Im Jahr 2016 sind die negativen Ausreißer bei Haferkleie und Cellulose markant. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Keine inhaltliche Rückmeldung
		Methanertrag	<ul style="list-style-type: none"> ▪ In den Jahren 2014-2016 haben die Werte eine negative Tendenz; mit einem Ausreißer in 2014 und einer deutlichen negativen Abweichung vom Labormittelwert in 2016 ▪ Im Jahr 2016 ist die negative Tendenz bei Haferkleie markant. 	
		Methangehalt	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Im Jahr 2016 haben alle Werte eine positive Tendenz. 	

Labor-Nr. ¹⁾	Versuchsmethode	Parameter	Auffälligkeit aus Auswertung	Rückmeldung der Labore (Fehleranalyse)
12	Eudiometer	Biogasertrag	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Deutliche negative Ausschläge (3 Werte unterhalb des Cellulose-Sollwerts) ▪ Im Jahr 2016 gab es bei Maissilage und Futtermittel ebenfalls negative Ausreißer. 	<p>Mögliche Ursachen:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Aktivität des Inokulums ▪ Undichte Verbindungen (Schliff) ▪ Mögliche CO₂-Verluste durch die Sperrflüssigkeit im Versuchsaufbau (obwohl die gängigen Anweisungen eingehalten werden)
		Methanertrag	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Überwiegend negative Ausschläge ▪ Im Jahr 2013 und 2015 Ausreißer des Cellulose-Sollwerts ▪ Im Jahr 2016 gab es bei Maissilage und Futtermittel negative Ausreißer. 	
		Methangehalt	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Im Jahr 2013 ein positiver Ausreißer ▪ Im Jahr 2016 gibt es eine negative Tendenz der Werte. 	
27	Eudiometer	Biogasertrag	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Reißen der Untergrenze des Cellulose-Zielkorridors in 2013 und 2014 (letzte Teilnahme am Ringversuch) ▪ In 2014 weisen die Werte für Maissilage ein große Spanne auf. ▪ Alle übermittelten Gasausbeuten weisen eine deutliche, negative Wertetendenz auf. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Als Korrekturmaßnahme wurde für die Gasbestimmung ein arbeitstäglicher Kontrollstandard für CH₄ und CO₂ und ein Cellulose-Kontrollstandard zur Überprüfung des Gesamtverfahrens eingeführt. ▪ Außerdem wurde die Apparatur optimiert und verschiedene Materialien für die Verbindungsschläuche getestet. ▪ Die Ursachenanalyse ist noch nicht abgeschlossen.
		Methanertrag	<ul style="list-style-type: none"> ▪ In den Jahren 2013 und 2014 negative Ausschläge bzw. ein Ausreißer in 2014 ▪ Im Jahr 2014 weisen alle übermittelten Werte eine deutliche, negative Wertetendenz auf. ▪ Bei der Maissilage ist der Wert nahe der unteren Grenze. 	
		Methangehalt	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hier wechselt die positive Wertetendenzen von 2013 (Ausreißer!) zu einer negativen im Folgejahr. ▪ Im Jahr 2014 weisen alle CH₄-Gehalte eine negative Tendenz auf (Werte sind immer an der unteren Grenze im Vergleich). 	
32	Eudiometer	Biogasertrag	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Negative Ausreißer (keine Wiederfindung des Cellulose-Sollwertes) ▪ In 2015 unterschreiten Ergebnisse den Cellulose-Sollwert deutlich, die Werte für Kleie (positiv; oberhalb Mittelwert) sind gut, und die Maisprobe (positiv; oberhalb Mittelwert) hat eine große Spannweite. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Testen anderer Materialien für Dichtungen, Schläuche, etc. ▪ Fehler in der Versuchsdurchführung (z.B. durch Ablesfehler durch z.T. täglich wechselndes Personal) ▪ Mögliche CO₂-Verluste durch die Sperrflüssigkeit im Versuchsaufbau (obwohl die gängigen Anweisungen eingehalten werden) ▪ Die Zugabe von Wasser in den Gärbehälter führt ggf. zu Rücklösung von CO₂ im zugegebenen Wasser; nun Versuche mit der Zugabe von CO₂-gesättigtem Wasser.
		Methanertrag	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Werte in 2013 und 2014 (deutlich) negativ (2014 knapp vor den Reißen des z-Wertes). ▪ In 2015 wechseln die übermittelten Werte in den „grünen“ (positiven) Bereich. ▪ In 2015 haben die Werte alle eine positive Tendenz. Bei der Maissilage ist die Spanne verhältnismäßig und bei der Cellulose sehr groß. 	
		Methangehalt	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Positive Ausreißer der z-Werte ▪ Beim Ringversuch 2015 sind alle Werte oberhalb der Ringversuchsmittelwerts (Ausreißer bei der Cellulose). 	

¹⁾ Labor-Kennung der Identifizierung auffälliger Labore (Jahrgänge 2013 – 2016)

1.3 Auswertung der Ringversuch-Ergebnisse nach Fragestellungen aus Fragebogen

Für die Auswertungen des KTBL wurden die Ergebnistabellen des VDLUFA für die einzelnen Durchgänge gemäß den Erfordernissen für die SubEval-Auswertung umstrukturiert. Jeder Durchgang wurde zunächst als Einzeltabelle in der Auswertungsdatei angelegt, um evtl. nötige Korrekturen im Nachhinein besser einpflegen zu können. Anschließend wurden die Ergebnisse der drei Jahre (Einzelwerte der Parallelansätze) in einer Tabelle zusammengeführt. Schließlich wurden für Maissilage und Cellulose, auf die sich die Auswertung hauptsächlich bezieht, die Jahresmittelwerte für Biogas- bzw. Methanertrag sowie für den Methangehalt gebildet (Anhang 7). Diese stellen den Ausgangspunkt für alle weiteren Auswertungen dar.

Cellulose stellt als homogenes, einfach abbaubares Substrat mit einem stöchiometrisch bekannten Gasertrag bzw. Methangehalt eine gute Referenz dar, um die Leistungsfähigkeit einzelner Methoden oder Labore im Vergleich zu anderen darzustellen oder die Abbaukinetik zu modellieren. Bei Maissilage, die auch schwieriger abbaubare Bestandteile enthält und weniger homogen ist, handelt es sich um ein Naturprodukt mit jährlich wechselnden Eigenschaften: Zugleich ist sie aber ein gängiges Biogassubstrat, das von den Laboren in der Regel routinemäßig untersucht wird. Hier spielen zusätzliche Einflussfaktoren wie Lagerung und Vorbehandlung in das Ergebnis hinein. Daher konzentrierte sich die weitere Auswertung auf diese beiden Substrate.

Alle weiteren im Zeitraum 2015-2017 aufgenommenen Substrate wurden jeweils nur einmalig analysiert und flossen deshalb an dieser Stelle des Projekts nicht in die Auswertung ein. Für die Arbeiten des DBFZ konnten jedoch z. B. die Verlaufskurven verwendet werden.

1.3.1 Identifikation von Auffälligkeiten auf Basis der Jahresmittelwerte der Durchgänge 2015-2017

In einem ersten Schritt wurde der Einfluss des Versuchsaufbaus auf die Ergebnisse geprüft. Dazu wurden die Jahresmittelwerte der drei Durchgänge nach Versuchsaufbau gruppiert und gemeinsam mit dem Dreijahresmittelwert über alle Labore und betrachteten Durchgänge dargestellt, jeweils für Biogasertrag, Methanertrag und Methangehalt (Abbildung 7 Cellulose und Abbildung 8 Maissilage). Für AMPTS-Apparaturen wurde zur Prüfung des Soll-Wertes der Cellulose ein theoretischer Biogasertrag errechnet auf Basis des analysierten Methanertrags und einem angenommenen Methangehalt von 50,5 %. Die Bildung eines Dreijahresmittelwertes ist nach Ansicht der Agru auch für die Maissilage zulässig, da sich die TM- und oTM-Gehalte sowie die Gaserträge zwischen den Jahren nur wenig unterscheiden.

Im Folgenden werden vornehmlich die tatsächlich gemessenen Parameter bei der Beurteilung der Ergebnisse herangezogen, also bei den meisten Versuchsaufbauten Biogasertrag und Methangehalt. Der ausgewiesene Methanertrag ist in diesen Fällen nur eine rechnerische Größe. Anders ist dies bei AMPTS-Apparaturen, wo CO₂ vor der Messung aus dem Gas entfernt wird, so dass lediglich der Methanertrag ermittelt wird.

In der Regel werden von den einzelnen Laboren die Sollwerte für den Cellulose-Gasertrag oder die Toleranzgrenzen für die Maissilage (s. Ringversuchsbeschreibung) erreicht bzw. eingehalten (Abbildung 7; Abbildung 8). Auffällige Abweichungen von den Dreijahresmittelwerten der beiden Substrate oder auch den Sollwerten für Cellulose zeigen sich insbesondere bei den Eudiometern (Kategorie 1 in den Abbildungen). Hier werden häufiger als bei anderen Versuchsaufbauten Biogaserträge ermittelt, die unter dem Dreijahresmittel bzw. dem Cellulose-Sollwert liegen. Da im Gegenzug aber die Methangehalte höher sind, zeigen sich für den aus diesen beiden Messwerten berechneten Methanertrag schlussendlich kaum Auffälligkeiten, weder bei Cellulose noch bei Maissilage. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus der oben beschriebenen rückwirkenden Auswertung der Ringversuchsdurchgänge 2013-2016, in der 4 der 5 Labore mit systematischen Abweichungen Eudiometer verwendeten (siehe Kapitel 1.2).

Für die anderen Versuchsaufbauten lassen sich keine systematischen Auffälligkeiten ableiten. Lediglich einzelne Labore weisen z.T. größere Abweichungen von den Mittel- bzw. Sollwerten auf oder zeigen bei mehrmaliger Teilnahme hohe Unterschiede zwischen den Durchgängen. So zeigen sich besonders augenfällige Ausreißer in einem einzelnen der drei Durchgänge bei Labor 1: Hier treten 2015 sowohl bei Cellulose als auch bei Maissilage deutliche Abweichungen v.a. nach unten auf, während in den beiden darauffolgenden Jahren Werte sehr nahe am Soll- bzw. Mittelwert ermittelt wurden. Dies gilt für alle Parameter. Offensichtlich wurde hier auf die Rückmeldung aus dem Durchgang 2015 reagiert und die laborinternen Routinen verbessert bzw. ggf. ein Fehler in der Apparatur behoben. Auch im Durchgang 2018, der nicht in

diese Bewertung eingeflossen ist, für den die Ergebnisse aber zum Zeitpunkt der Zusammenstellung dieses Berichts vorlagen, zeigten sich keine Ausreißer.

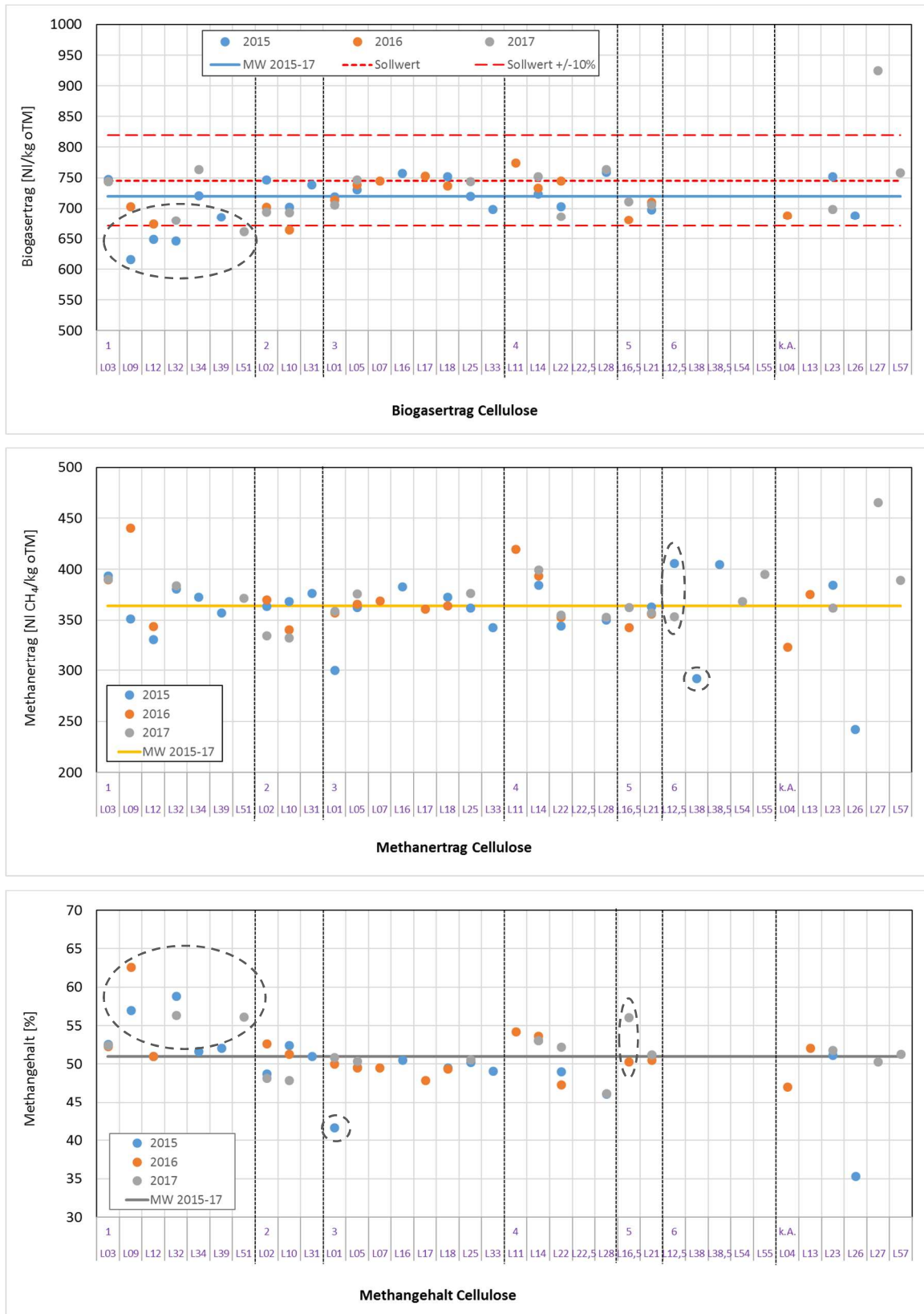


Abbildung 7: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose in Abhängigkeit vom Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder. Durchgezogene Linien stellen den Dreijahresmittelwert (MW) über alle Labor und Durchgänge für den jeweiligen Parameter dar. Für Biogasertrag ist zusätzlich der stöchiometrisch erreichbare Sollwert mit dem Zielkorridor von +/-10 % ausgewiesen (gestrichelte rote Linien; 745 NI/kg oTM +/- 10%). Auf die eingekreisten Datenpunkte in dieser und der folgenden Abbildung wird im Fließtext Bezug genommen.

Versuchsaufbauten: 1: Eudiometer; 2: Gassammelrohr; 3: Gassammelsack; 4: Glasspritze (HBT); 5: Druckgasmessgerät; 6: AMPTS; k.A.: keine Angabe

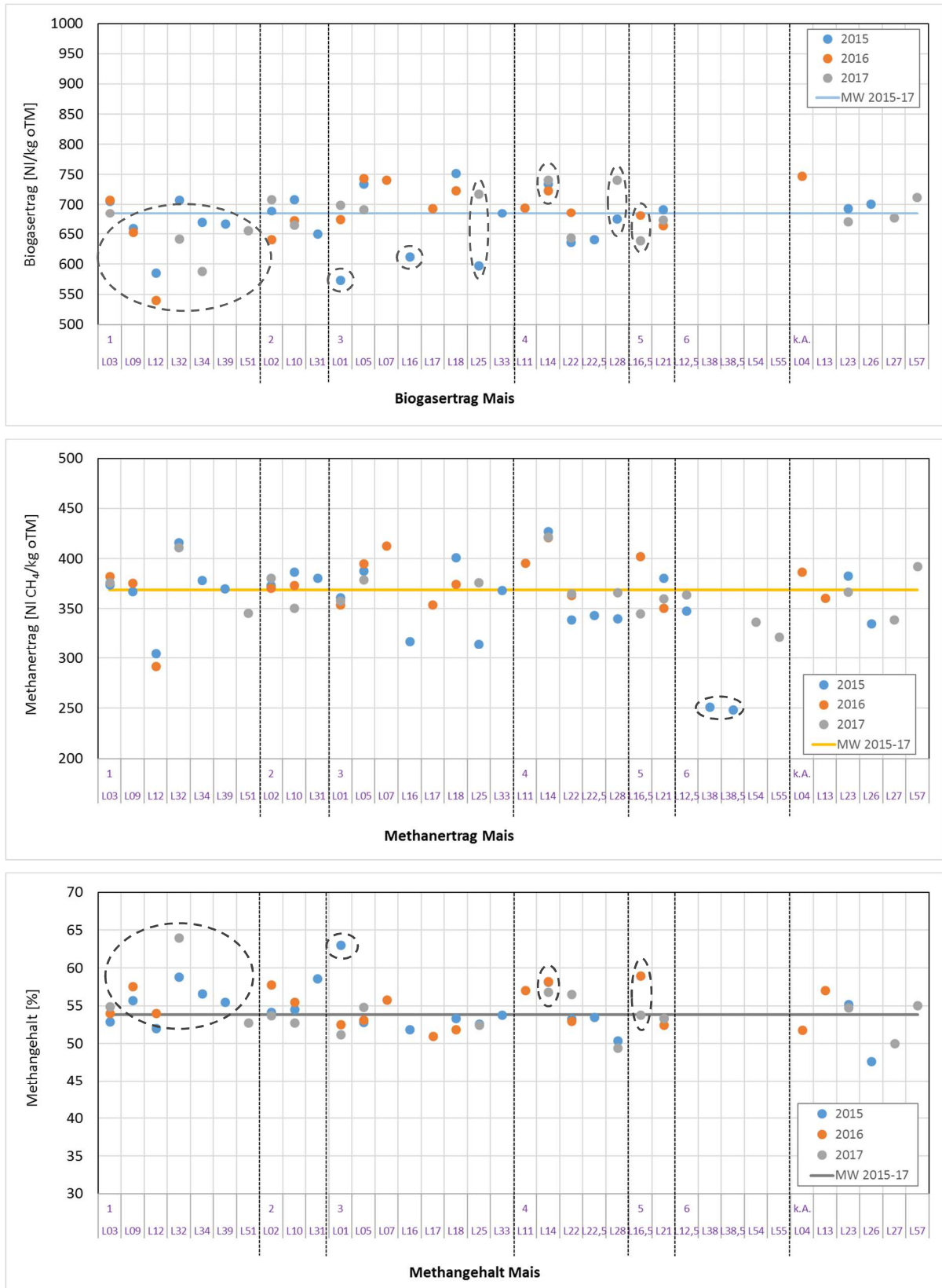


Abbildung 8: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit vom Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder. Durchgezogene Linien stellen den Dreijahresmittelwert über alle Labor und Durchgänge für den jeweiligen Parameter dar. Auf die eingekreisten Datenpunkte in dieser und der vorhergehenden Abbildung wird im Fließtext Bezug genommen. Versuchsaufbauten: 1: Eudiometer; 2: Gassammelrohr; 3: Gassammelsack; 4: Glasspritze (HBT); 5: Druckgasmessgerät; 6: AMPTS; k.A.: keine Angabe

Das Labor 12,5 (AMPTS; direkte Methanertragsbestimmung) ermittelte für Cellulose stark voneinander abweichende Methanerträge für 2015 und 2017 (keine Teilnahme in 2016). Da alle anderen Labore mit diesem Versuchsaufbau jeweils nur einmalig am Ringversuch teilgenommen haben, stehen keine Erkenntnisse zur Verfügung, ob eine solch hohe Varianz in den Ergebnissen ggf. generell für AMPTS gilt.

Bei Labor 16,5 weichen die Ergebnisse bei Cellulose und noch ausgeprägter bei Maissilage für 2017 stark von denen für 2016 ab, jedoch mit unterschiedlichem Trend: Für Maissilage wurden 2017 höhere Werte bestimmt als für 2016, bei Cellulose umgekehrt. Die hohe Varianz zwischen den Jahren könnte dadurch bedingt sein, dass dieses Labor 2016 einen neuen Versuchsaufbau eingeführt hat (zuvor L16) und zunächst eine Analyseroutine erarbeitet werden musste. Im Durchgang 2018 (nicht dargestellt) wurden für beide Substrate die Soll- bzw. Toleranzbereiche erreicht. Die ermittelten Gaserträge lagen durchgängig unterhalb der Mittel- bzw. Sollwerte.

Deutliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen zweier Durchgänge fallen auch bei den Laboren 25 und 28 beim Biogasertrag der Maissilage der Jahre 2015 und 2017 auf (keine Teilnahme in 2016). In beiden Fällen wurde für 2017 ein deutlich höherer Wert ermittelt. Diese Tendenz zeigt sich bei den anderen Laboren nicht, d.h. die beobachteten Abweichungen bei den Laboren 25 und 28 sind nicht durch Unterschiede in den verwendeten Silagen begründet. Bei Labor 25 beträgt die Differenz zwischen den beiden Durchgängen wegen des sehr niedrigen Ergebnisses für 2015 120 NI/kg oTM, bei Labor 28 65 NI/kg oTM. Für den Methangehalt der Maissilage ergaben sich in keinem der beiden Labore größere Abweichungen zwischen 2015 und 2017. Auch für Cellulose zeigen diese Labore keine Auffälligkeiten. Labor 25 hat auch 2018 am Ringversuch teilgenommen und einen Biogasertrag der Maissilage in etwa auf dem Niveau von 2016 und damit im Bereich des mehrjährigen Mittels gemessen. Da zwischen den Durchgängen keine Veränderungen bei der Analyseroutine (z. B. andere Probenaufbereitung) vorgenommen worden waren, ist für dieses Labor beim sehr niedrigen Wert für die 2015er Maissilage eher von einem einmaligen denn einem systematischen Ausreißer auszugehen.

Generelle Abweichungen im Vergleich zu den anderen Laboren sind bei Labor 14 zu beobachten. Hier werden für Maissilage im Betrachtungszeitraum durchgängig höhere Werte ermittelt als im Durchschnitt der Labore (Abbildung 8). Für Cellulose gilt dies nur für den Methangehalt (und in der Folge den errechneten Methanertrag). Dies deckt sich laut Aussage der Agru-Mitglieder mit den Beobachtungen der Jahre vor 2015. Das Labor nimmt seit Beginn an den Ringversuchen teil und hat seine Labor- und Berechnungsroutinen sowie Messapparaturen bereits mehrfach geprüft. Es wurde auch Inokulum eines anderen Labors verwendet, ohne dass sich an der Tendenz der Ergebnisse etwas geändert hätte. Ein Grund für die im Vergleich erhöhten Ergebnisse konnte nicht festgestellt werden. Hinsichtlich des Cellulose-Sollwerts für den Biogasertrag liegt das Labor aber sehr gut. Insofern bestehen keine prinzipiellen Qualitätsprobleme.

Das Labor 38 (und 38,5) wurde aufgrund extrem niedriger Ergebnisse aus den weiteren Auswertungen herausgenommen. Die Aussagen zu AMPTS wären ansonsten zu stark von den Einzelergebnissen dieses Labors beeinflusst worden. Da dieses Labor nur 2015 teilgenommen hat, konnte nicht ermittelt werden, ob es sich um einen systematischen Fehler handelte oder lediglich um einen Ausreißer.

Da lediglich für Eudiometer ein systematischer Einfluss auf die Versuchsergebnisse zu beobachten war, sollten nun weitere Einflussfaktoren überprüft werden. Hierzu wurden in Abstimmung mit der Agru Ringversuch eine Matrix mit Fragestellungen aus dem Fragebogen zusammengestellt (Tabelle 7). In den meisten Fällen wurde der Versuchsaufbau als zweite Einteilungsstufe berücksichtigt. Auf diese Weise sollte sichergestellt werden, dass die Ergebnisse der Eudiometer richtig beurteilt wurden.

Tabelle 7: Matrix für die kombinierten Auswertung von Ringversuchsergebnissen und Informationen aus den Fragebögen für die Durchgänge 2015-2017

Gruppierung nach			Anmerkungen
Bezug 1	Bezug 2	Bezug 3	
Art des Versuchsaufbaus	Labor-Nr.	--	Relevant insbesondere Cellulose, da hier kein Einfluss durch Aufbereitung etc.
Art der Volumenmessung	Art des Versuchsaufbaus	Labor-Nr.	--
Substrat-Lagerung	Art des Versuchsaufbaus		Nur für Maissilage relevant, da für Cellulose nicht nötig
Substrat-Aufbereitung			Nicht bei jedem Verfahren nötig (z.B. HBT)
Kopfraum-Korrektur			--
Herkunft Inokulum			--
Inkubationszeit Inokulum			--
Inokulum-Substrate-Verhältnis (ISR)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ISR bezogen auf oTM ▪ laut VDI 4630 nur maximal 20% aus Inokulum erlaubt 		
Häufigkeit der Gasmessung	Art der Gasmessung		--
Art der CH ₄ -Gehaltsmessung	Labor-Nr.	--	Relevant für Blindwert-Korrektur

Jedoch zeigte sich, dass aufgrund der begrenzten Datenbasis von nur 30 Laboren mit Fragebogen bei einer mehrstufigen Auswertung der Stichprobenumfang in den sich ergebenden Kategorien zu gering wurde, um belastbare Aussagen zu treffen. Beispielhaft ist hier die Darstellung des Biogasertrags von Maissilage für die Herkunft des Inokulums dargestellt (Abbildung 9), mit anschließender Aufschlüsselung nach der Versuchsmethode. Je Kategorie verblieben lediglich ein bis maximal drei Labore. Weitere Grafiken mit mehrstufigen Auswertungen finden sich im Anhang 8.

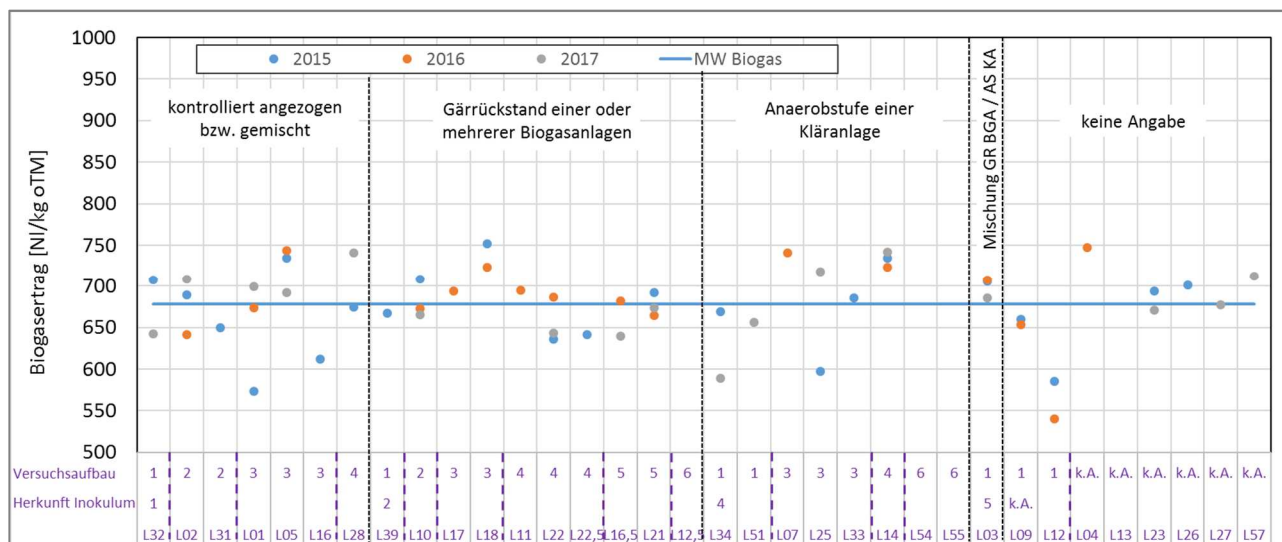


Abbildung 9: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Herkunft des verwendeten Inokulums, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder. Durchgezogene Linien stellen den Dreijahresmittelwert über alle Labor und Durchgänge für den jeweiligen Parameter dar.

Herkunft des Inokulums: 1: kontrolliert angezogen bzw. gemischt; 2: Gärrückstand einer oder mehrere Biogasanlagen; 4: Anaerobstufe einer Kläranlage; 5: Mischung Gärrest Biogasanlage (GR BGA) und Anaerobstufe Kläranlage (AS KA); k.A.: keine Angabe

Versuchsaufbauten: 1: Eudiometer; 2: Gassammelrohr; 3: Gassammelsack; 4: Glasspritze (HBT); 5: Druckgasmessgerät; 6: AMPTS; k.A.: keine Angabe

Aufgrund der Datenlage wurden in der Folge lediglich eindimensionale Auswertungen durchgeführt, um einen Stichprobenumfang in den einzelnen Kategorien zu erreichen, der Hinweise auf tatsächliche Unterschiede liefern konnte. Um mögliche Trends grafisch besser sichtbar zu machen, wurde von der Ausweisung der Jahreswerte (Punktwolken) auf die Darstellung der einzelnen Kategorien als Boxplots gewechselt. Hierfür wurden von der Agru Ringversuch für die Verwendung der Dreijahresmittelwerte der einzelnen Labors statt der drei jährlichen Labormittelwerte plädiert. D.h. die einzelnen Punkte aus den obigen Grafiken (z. B. graue Punkte: Mittelwerte der 3 bis 6 Parallelansätze eines Labors für Maissilage bzw. Cellulose des Durchgangs 2017) gingen nicht direkt in die Boxplotauswertung ein, sondern stattdessen das gewichtete Dreijahresmittel der einzelnen Labore für die drei Durchgänge. Da manche Labore nur einmalig teilgenommen und ggf. jeweils lediglich die vorgeschriebenen drei Parallelansätze durchgeführt haben, während andere bei dreimaliger Durchführung mehr als drei Ansätze untersuchen haben, basieren die Dreijahresmittelwerte der einzelnen Labore auf einem unterschiedlichen Stichprobenumfang von mindestens drei (einmalige Teilnahme mit drei Parallelansätzen) bis hin zu 15 Einzelansätzen (dreimalige Teilnahme mit tw. bis zu sechs Parallelen). Labore mit jährlicher Teilnahme und insgesamt mehr als den dann mindestens nötigen 9 Einzelwerten (3 Jahre mit je 3 Parallelansätzen) sind aber die Ausnahme; nur auf 5 der 36 ausgewerteten Labore trifft dies zu.

1.3.2 Identifikation von Auffälligkeiten auf Basis von Boxplots

1.3.2.1 Boxplotdarstellung - allgemein

In einem Boxplot werden nicht die einzelnen Datenpunkte, sondern lediglich ausgewählte statistische Eckpunkte ausgewiesen, wie in Abbildung 10 dargestellt. Vorab müssen Regeln für die Definition von Ausreißern festgelegt werden, die dann zwar grafisch dargestellt, jedoch nicht in die weitere statistische Auswertung einbezogen werden. Das Boxplot in Form eines Rechtecks („Box“) umfasst den Bereich zwischen dem 1. Quartil (d.h. ein Viertel der Werte liegt unter diesem Wert) und dem 3. Quartil (d.h. ein Viertel der Werte liegt über diesem Wert). Die Hälfte der Werte, das zweite und das dritte Viertel, liegt also innerhalb der Box und damit auch der Median (als Linie in der Box dargestellt). Das Minimum und das Maximum sind über sogenannte „Whiskers“ ausgewiesen. Neben dem Median ist auch der Mittelwert als Punkt dargestellt.

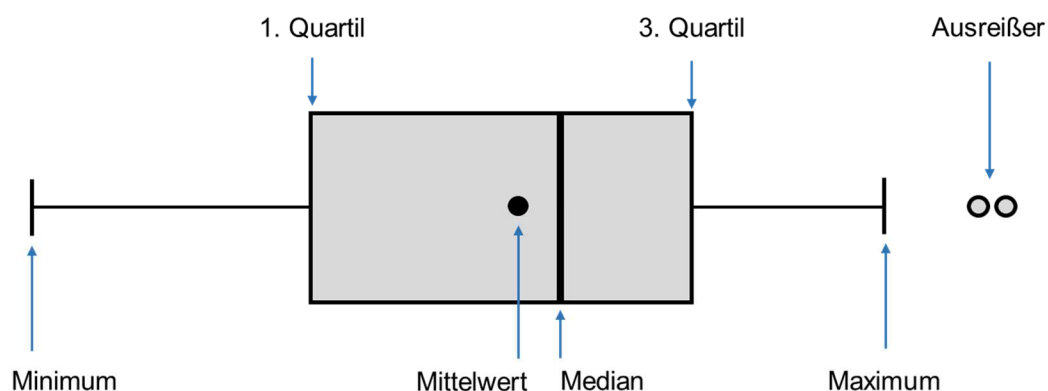


Abbildung 10: Definition des Boxplot unter Berücksichtigung von Außenpunkten (Ausreißer) nach Benesch 2013, verändert

1.3.2.2 Datenauswertung anhand von Boxplots

Für die Auswertungen im SubEval-Projekt nach o.g. Boxplot-Prinzip wurden nicht die Werte der einzelnen Durchgänge, sondern die Dreijahresmittelwerte der Labore herangezogen (s. oben). Somit stellt der in den folgenden Grafiken ausgewiesene Stichprobenumfang n immer auch die Anzahl der Labore dar, die die jeweilige Kategorie bilden. Als Grenze für Ausreißer wurde der doppelte Interquartilsabstand (IQR) vom Median festgesetzt ($\pm 2 \cdot \text{IQR}$; $\text{IQR} = 3.$ minus 1. Quartil bzw. 75 minus 25 Perzentil). Da das KTBL nicht über eine entsprechende Visualisierungssoftware verfügt, wurde die Datenbasis dem DBFZ übermittelt, dass die Daten mittels MatLab© grafisch aufbereitet hat.

Für den Vergleich der folgenden Boxplotdarstellungen mit den oben dargestellten Punktegrafiken muss immer bedacht werden, dass die ursprüngliche Datenbasis zwar dieselbe ist, in die Boxplots aber die über drei Jahre aggregierten Ergebnisse eines Labors (gewichtete Dreijahresmittel) eingegangen sind, während in Abbildung 7 bis Abbildung 9 die Jahresmittel der drei Durchgänge einzeln dargestellt sind. Daher stellen die Maximal-

bzw. Minimalwerte der Punktegrafiken in der Regel nicht die Enden der Whisker bzw. die Ausreißer der Boxplots dar. Dies wäre lediglich der Fall, wenn der Extremwert zu einem Labor gehört, das nur einmalig teilgenommen hat, weil dann das Dreijahresmittel auch dem einjährigen Mittel des Teilnahmejahres entspricht. Die Aggregation erschwert zwar den direkten Vergleich zwischen den beiden Darstellungsformen, jedoch konnte so die gewünschte Kompaktierung der Daten erreicht werden, ohne die sich kaum Trends hätten aufzeigen lassen. Extreme Einzelwerte eines einzelnen Jahrgangs werden so zwar teilweise relativiert, andererseits wird die Auswertung dadurch insgesamt robuster und aussagekräftiger. Zudem treten Auffälligkeiten einzelner Labore deutlicher zutage, da es sich bei Ausreißern oder weit vom Median abweichenden Maximal- oder Minimalwerten in den meisten Fällen um über zwei oder drei Jahre gemittelte Ergebnisse handelt statt um einen ggf. durch einen Einzelausreißer geprägten Mittelwert eines Durchgangs.

Im Folgenden wird in den Grafiken die Kategorie „keine Angabe“ zwar immer dargestellt (ganz rechts). Für die Identifikation von Auffälligkeiten wurde sie jedoch nicht einbezogen, da für diese Labore keine Informationen zur jeweiligen Fragestellung vorlagen. Um mögliche Trends bzw. Auffälligkeiten einzelner Kategorien zu identifizieren, wurde der gemittelte Median über die verbleibenden Kategorien (d. h. mit einer tatsächlichen Antwort) gebildet (= rote Linie in Abbildung 11). Als „auffällig“ oder „abweichend“ wurden jene Kategorien identifiziert, deren Median um mindestens 2,5 % vom mittleren Median abwich (Abweichungen vom mittleren Median = blaue Markierungen in Abbildung 11).

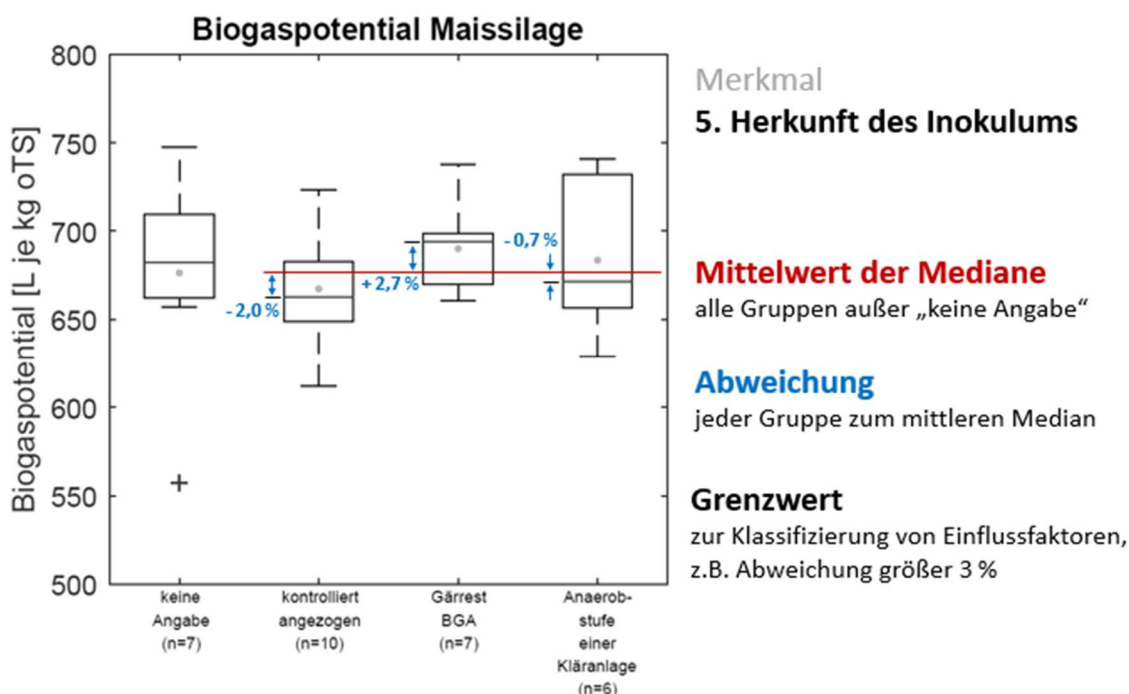


Abbildung 11: Beispiel für die Darstellung der Ringversuch-Ergebnisse 2015-2017 in Form von Boxplots; hier für den Biogasertrag der Maissilage in Abhängigkeit vom Merkmal „Herkunft des Inokulums“ (Datenbasis: KTBL | Darstellung: DBFZ)

1.3.2.3 Ergebnisse

Es wurden insgesamt 19 Boxplotauswertungen durchgeführt, von denen hier nur diejenigen mit relevanten Ergebnissen dargestellt sind (s. Abbildung 12 bis Abbildung 16). Weitere ausgewählte Boxplots, die auf der Matrix in Tabelle 7 basieren, sind in Anhang 9 beigefügt. Nicht dargestellte Aspekte haben entweder keine Unterschiede ergeben bzw. konnten einige Fragestellungen nicht sinnvoll ausgewertet werden, da weitere Einflussgrößen auf das Ergebnis nicht ausgeschlossen werden konnten.

Für jedes Boxplot wurde eine Tabelle mit den Mittelwerten der einzelnen Kategorien, deren Medianen und dem mittleren Median aller Kategorien erstellt und zudem die Abweichungen der einzelnen Kategorien vom Gesamtmedian ausgewiesen; Abweichungen größer als +/- 2,5 bzw. 3 % wurden farblich (hellorange bzw. dunkelorange) markiert (s. Tabelle 8 bis Tabelle 12). Auch diese Übersichtstabellen finden sich für alle weiteren dargestellten Boxplots in Anhang 9.

Auch bei der komprimierten Darstellung in Form von Boxplots lassen sich bis auf wenige Ausnahmen keine deutlichen Effekte aus den Ergebnissen ableiten. Abgesehen von der Versuchsmethode (s. unten) scheint es, zumindest auf den ersten Blick, keine übergeordnete Einflussgröße zu geben, die sich so stark auf die Gasbildung und -zusammensetzung auswirkt, dass die anderen Faktoren überlagert werden. Eine weitere Auswertung würde versierte statistische Methoden zur multivariaten Korrelationsanalyse erfordern. Entsprechende Untersuchungen sind im Rahmen der Projektbearbeitung von SubEval jedoch nicht mehr realisierbar. Zudem ist bei einem Großteil der betrachteten Parameter die Anzahl der Labore (n) oft zu klein, um mehrdimensionale Effekte herausarbeiten zu können. Auch ist die Grundgesamtheit der nutzbaren Daten für detailliertere statistische Auswertungen zu gering; nicht zuletzt aufgrund der relativ großen Anzahl an Laboren, die keine Informationen über den Fragebogen zur Verfügung gestellt haben.

Der bereits aus den Punktgrafiken (Abbildung 7 und Abbildung 8) erkennbare **Einfluss der Versuchsmethodik** zeigt sich in der Boxplotdarstellung noch deutlicher (Abbildung 12). Auch hier weisen Eudiometer in der Regel geringere Biogaserträge bei zugleich erhöhten Methangehalten auf. Besonders zeigt sich dies bei Cellulose, wo ein um 7,1 % geringerer Biogasertrag (Median) als im Mittel (= mittlerer Median) aller Verfahren ermittelt wurde, bei einem Methangehalt, der um 2,4 % über dem mittleren Median liegt (Tabelle 8). So ergibt schlussendlich ein Methanertrag, der im Bereich des Sollwertes liegt. Eine mögliche Erklärung ist, auch nach Ansicht der begleitenden Arbeitsgruppe, ein CO₂-Verlust über die Sperrflüssigkeit oder aber auch ein Gasverlust über Verbindungen mit Schliff.

So hat ein Agru-Mitglied Versuche zu CO₂-Verlusten über die Sperrflüssigkeit durchgeführt, die zeigen, dass sich nach 15 Tagen CO₂-Verluste nachweisen lassen, die zu einer Methanerhöhung von rund 10 % führen können. Hierbei wurden auch unterschiedliche Zusammensetzungen der Sperrflüssigkeit auf ihre Verluste geprüft – die in der VDI genannte Zusammensetzung lieferte dabei nicht die besten Ergebnisse (ARBEITSGRUPPE RINGVERSUCH (2019)). Auch ein laborinterner Vergleich der Ergebnisse aus HBT- und Eudiometerversuchsansätzen eines anderen Arbeitsgruppenmitglieds zeigte, dass der Eudiometerversuch i.d.R. nur 88 % des Cellulose-Sollwerts erreicht (ARBEITSGRUPPE RINGVERSUCH (2019)).

Ein Labor aus der Agru berichtet davon, dass bei Batch-Versuchen in Versuchsanlagen mit Eudiometern in den ersten Stunden nach dem Versuchsstart eine gewisse Entmischung des Gases im Eudiometer beobachtet werden kann, möglicherweise bedingt durch das Spülen des Kopfraums mit Stickstoff. Das betrifft vor allem die ersten ein bis zwei Messungen bzw. die Nullproben, bis es durch eine gesteigerte Gasbildung zu einer guten Durchmischung des Biogases und des Stickstoffs gekommen ist. Folgende Beobachtung wurde regelmäßig gemacht: Die erste Gasmessung inklusive Gasanalyse findet bei Fermentern mit Substrat meistens ca. 6 bis 8 Stunden nach dem Ansatz statt. Lässt man das Gas langsam durch die Gasanalysegeräte (CH₄, CO₂) strömen, so stellen sich nach der ersten Portion (ca. 1/2 der gebildeten Gasmenge) meist Gehalte von etwa 15 % ein. Lässt man dann die zweite Portion Gas ab, sinkt der Gehalt in der Regel auf unter 10 %. Das Labor erklärt sich diese Beobachtung über die anfangs noch sehr geringe Gasbildung im Verhältnis zum großen eingeleiteten Volumen an Stickstoff. Durch die Gasbildung wird Sperrflüssigkeit verdrängt, das Eudiometer füllt sich mit Gas wahrscheinlich zu Beginn eher mit Stickstoff, da dieser in der Gas-Mischung im Kopfraum überwiegt. Im weiteren Verlauf reichert sich das Gas im Kopfraum und Eudiometer mit CH₄ und CO₂ an, weitere Sperrflüssigkeit wird verdrängt. Wahrscheinlich reicht die Diffusion zunächst nicht für eine vollständige Mischung des Gases aus. Auch dieser Effekt könnte zu den systematischen Abweichungen bei Eudiometern im Vergleich zu anderen Versuchsaufbauten beitragen (ARBEITSGRUPPE RINGVERSUCH (2019)).

Für AMPTS, bei dem nur der Methanertrag ermittelt wird, zeigen sich deutlich abweichende Methanerträge im Vergleich zu den anderen Verfahren. Jedoch ist dieser Effekt für Cellulose und Maissilage gegenläufig: Während für Maissilage ein deutlich geringerer Ertrag (Median 6,9 % geringer als mittlerer Median aller Methoden) ermittelt wird, liegt dieser für Cellulose höher (Median 3,4 % höher als mittlerer Median aller Verfahren) als bei den anderen Verfahren (Tabelle 8). Einen Erklärungsansatz konnte auch die Agru nicht liefern. Aufgrund der geringen Anzahl der auswertbaren AMPTS-Labore (n=3) kann zudem allein auf Basis der vorliegenden Daten noch nicht von einer systematischen Abweichung ausgegangen werden.

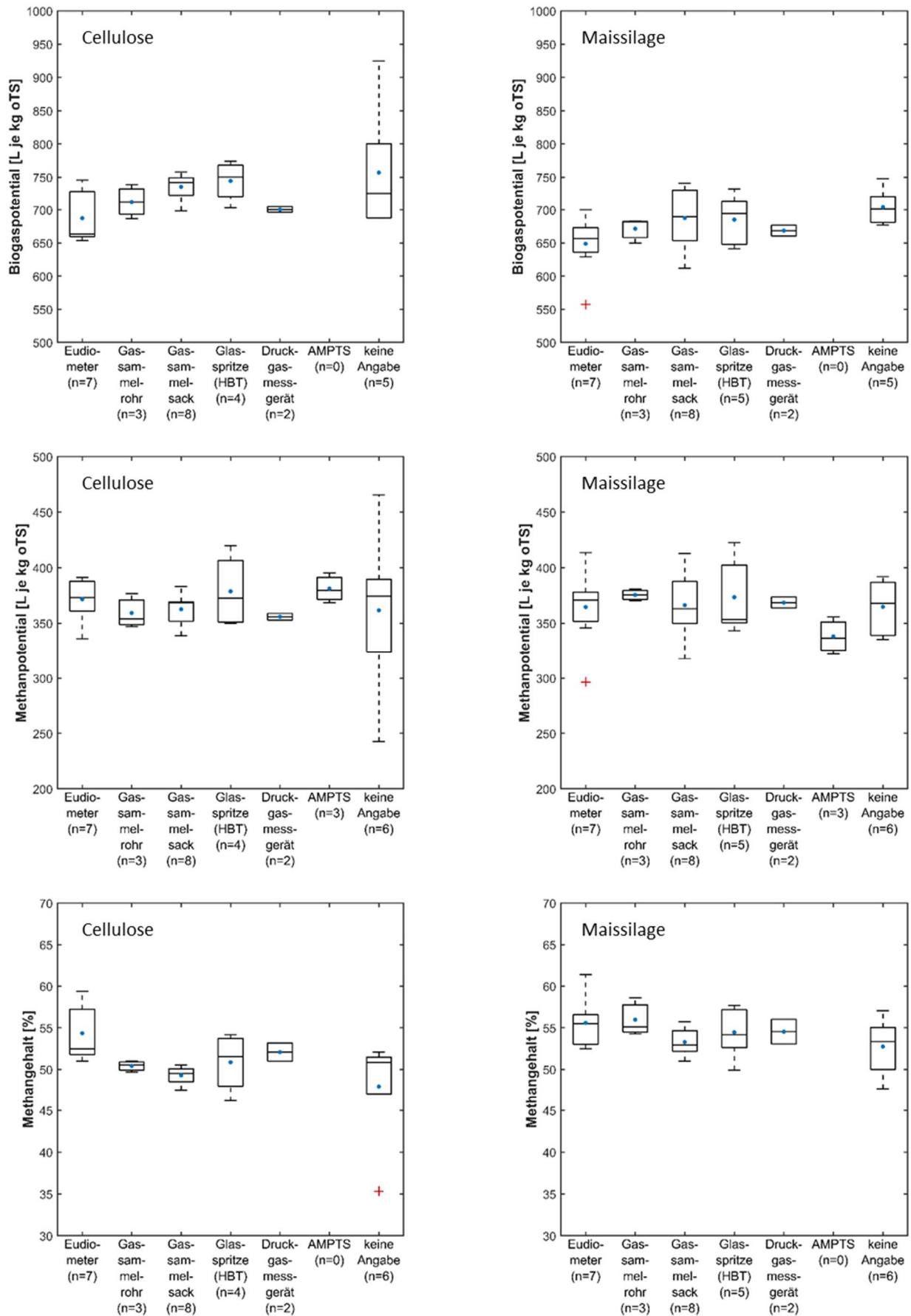


Abbildung 12: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose (links) und Maissilage (rechts) in Abhängigkeit vom Versuchsaufbau (Datenbasis: KTBL | Darstellung: DBFZ). keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6).

Tabelle 8: Übersicht Abweichungen der Mediane der Einzelkategorien vom Mittelwert der Mediane aller Kategorien (ohne k.A.) für das Merkmal „Versuchsaufbau“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median (hellorange: Abweichung größer +/- 2,5 %; dunkelorange: Abweichung größer +/- 3 %).

Kategorie Substrat	Eudio- meter	Gassammel- rohr	Gassammel- sack	Glasspritze (HBT)	Druckgas- messgerät	AMPTS	keine Angabe	
CELLULOSE								
Biogaspotential Cellulose [NI/kg oTM]								
Median	663	713	742	750	701	*)	726	
Mittel	687	713	736	745	701	*)	757	
Mittel Median	714						*)	n.b.
Abweichung [%]	-7,1	-0,2	4,0	5,1	-1,9	*)	n.b.	
Anzahl Labore	7	3	8	4	2	*)	5	
Methanpotential Cellulose [NI/kg oTM]								
Median	373	354	368	373	356	380	375	
Mittel	372	359	363	379	356	381	362	
Mittel Median	367							n.b.
Abweichung [%]	1,6	-3,6	0,3	1,5	-3,1	3,4		
Anzahl Labore	7	3	8	4	2	3	6	
Methangehalt Cellulose [%]								
Median	52,5	50,6	49,5	51,5	52,1	*)	50,9	
Mittel	54,4	50,4	49,3	50,9	52,1	*)	47,9	
Mittel Median	51,2						*)	n.b.
Abweichung [%]	2,4	-1,3	-3,4	0,6	1,7	*)	n.b.	
Anzahl Labore	7	3	8	4	2	*)	6	
MAISSILAGE								
Biogaspotential Maissilage [NI/kg oTM]								
Median	657	682	690	695	669	*)	701	
Mittel	649	672	687	685	669	*)	704	
Mittel Median	678						*)	n.b.
Abweichung [%]	-3,2	0,5	1,7	2,4	-1,4	*)	n.b.	
Anzahl Labore	7	3	8	5	2	*)	5	
Methanpotential Maissilage [NI/kg oTM]								
Median	371	376	363	353	369	337	368	
Mittel	365	375	366	373	369	338	365	
Mittel Median	361							n.b.
Abweichung [%]	2,7	3,9	0,5	-2,2	2,0	-6,9	n.b.	
Anzahl Labore	7	3	8	5	2	3	6	
Methangehalt Maissilage [%]								
Median	55,5	55,09	52,9	54,2	54,5	*)	53,36	
Mittel	55,6	56,0	53,3	54,5	54,5	*)	52,75	
Mittel Median	54,5						*)	n.b.
Abweichung [%]	2,0	1,2	-2,8	-0,5	0,2	*)	n.b.	
Anzahl Labore	7	3	8	5	2	*)	6	

*) nicht im Analyseumfang der Methode enthalten, daher auch nicht bei Ermittlung des mittleren Medians einbezogen.

n.b.: Labore ohne Angaben sind bei der Ermittlung des mittleren Medians nicht berücksichtigt, daher auch Abweichung nicht ausgewiesen.

Abgesehen vom Versuchsaufbau zeichnen sich kaum weitere Tendenzen ab. Ein möglicher Einflussfaktor könnte die **Art der Probenlagerung** sein. So scheint die Gasbildung bei Maissilage aus tiefgekühlten Proben höher zu sein als aus Proben, die lediglich gekühlt gelagert wurden (Abbildung 13; Tabelle 9). Erklärungsansätze könnten sein, dass es entweder zu einem Voraufschluss durch die Tiefkühlung kommt oder trotz verringerter Temperaturen im Kühlschrank bereits ein Abbau leicht flüchtiger Bestandteile stattfindet. Allerdings berichten Agru-Mitglieder, dass sie in der Vergangenheit bei einer systematischen Prüfung keinen Unterschied

zwischen Kühlung im Kühlschrank und Tiefkühlung feststellen konnten. Außerdem könnten sich hier zudem positive Effekte überlagern bzw. verstärken, da z. B. beim HBT die Proben i.d.R. gefroren zerkleinert werden.

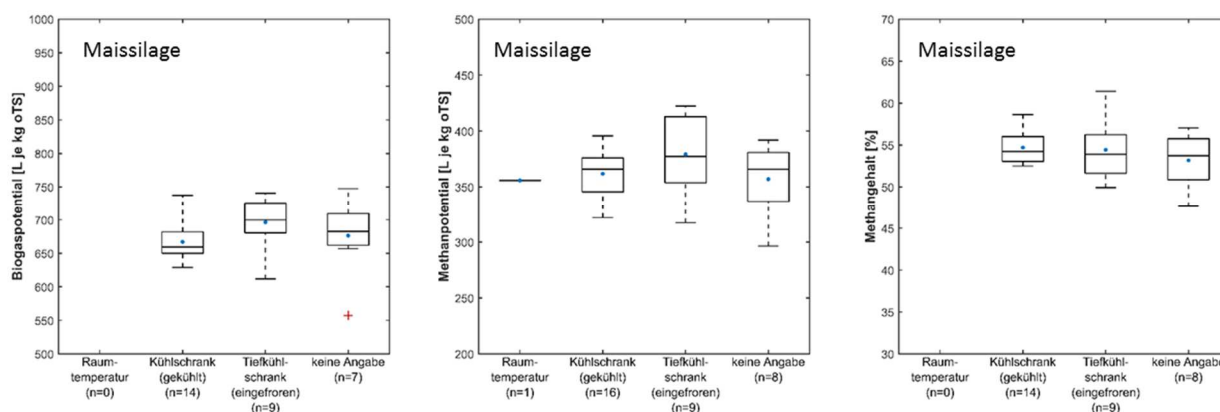


Abbildung 13: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Probenlagerung zwischen Erhalt der Proben und Ansatz des Batchversuches (Datenbasis: KTBL | Darstellung: DBFZ). keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Tabelle 9: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „Art der Probenlagerung“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median (hellorange: Abweichung größer +/- 2,5 %; dunkelorange: Abweichung größer +/- 3 %) keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Substrat \ Kategorie	Raumtemperatur	Kühlschrank (gekühlt)	Tiefkühlschrank (eingefroren)	keine Angabe
MAISSILAGE				
Biogaspotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median	*)	659	700	683
Mittel	*)	667	696	676
Mittel Median	*)	680		n.b.
Abweichung	*)	-3,0	3,0	n.b.
Anzahl Labore	*)	14	9	7
Methanpotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median	356	366	377	366
Mittel	356	362	379	357
Mittel Median		366		n.b.
Abweichung	-2,9	-0,1	3,0	n.b.
Anzahl Labore	1	16	9	8
Methangehalt Maissilage [%]				
Median	*)	54,2	53,9	53,7
Mittel	*)	54,7	54,4	53,2
Mittel Median	*)	54,1		n.b.
Abweichung	*)	0,3	-0,3	n.b.
Anzahl Labore	*)	14	9	8

*) n=1: Biogasertrag und Methangehalt sind nicht im Analyseumfang der Methode des Labors enthalten, daher auch nicht bei Ermittlung des mittleren Medians einbezogen.

n.b.: Labore ohne Angaben wurden bei der Ermittlung des mittleren Medians nicht berücksichtigt, daher auch Abweichung nicht ausgewiesen.

Kein Einfluss kann abgeleitet werden, wenn die Ergebnisse hinsichtlich der Art des Auftauens bei tiefgekühlten Proben gruppiert werden (Abbildung 14; Tabelle 10). Für das Auftauen bei Raumtemperatur standen außerdem lediglich Ergebnisse aus 3 Laboren zur Verfügung.

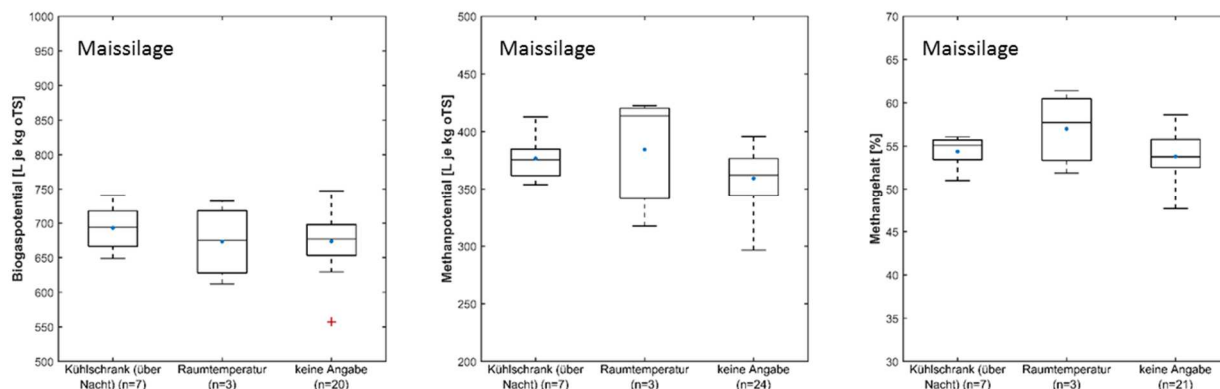


Abbildung 14: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Art des Auftauens bei Tiefkühlagerung der Probe (Datenbasis: KTBL | Darstellung: DBFZ)

keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Tabelle 10: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „Art des Auftauens bei Tiefkühlagerung der Probe“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median (hellorange: Abweichung größer +/- 2,5 %; dunkelorange: Abweichung größer +/- 3 %).

keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Kategorie	Kühlschrank (über Nacht)	Raumtemperatur	keine Angabe
Substrat			
MAISSILAGE			
Biogaspotential Maissilage [l je kg oTS]			
Median	694	675	677
Mittel	693	673	674
Mittel Median	685		n.b.
Abweichung	1,4	-1,4	n.b.
Anzahl Labore	7	3	20
Methanpotential Maissilage [l je kg oTS]			
Median	376	414	362
Mittel	377	385	359
Mittel Median	395		n.b.
Abweichung	-4,8	4,8	n.b.
Anzahl Labore	7	3	24
Methangehalt Maissilage [%]			
Median	55,1	57,7	53,8
Mittel	54,4	57,0	53,8
Mittel Median	56,4		n.b.
Abweichung	-2,3	2,3	n.b.
Anzahl Labore	7	3	21

*) n=1: Biogasertrag und Methangehalt sind nicht im Analyseumfang der Methode des Labors enthalten, daher auch nicht bei Ermittlung des mittleren Medians einbezogen.

n.b.: Labore ohne Angaben wurden bei der Ermittlung des mittleren Medians nicht berücksichtigt, daher auch Abweichung nicht ausgewiesen.

Hingegen weisen die Ergebnisse darauf hin, dass zumindest für Maissilage ein positiver Effekt durch ein Inokulum aus Gärresten von Biogasanlagen erzielt wird (Abbildung 15; Tabelle 11). Da sich dieser Effekt für Cellulose nicht zeigt, liegt die Vermutung nahe, dass die Gärrestbiologie bereits für den Abbau von Maissilage adaptiert ist und daher für dieses Substrat höhere Erträge erzielt werden können als mit anderen Inokula oder auch anderen Substraten.

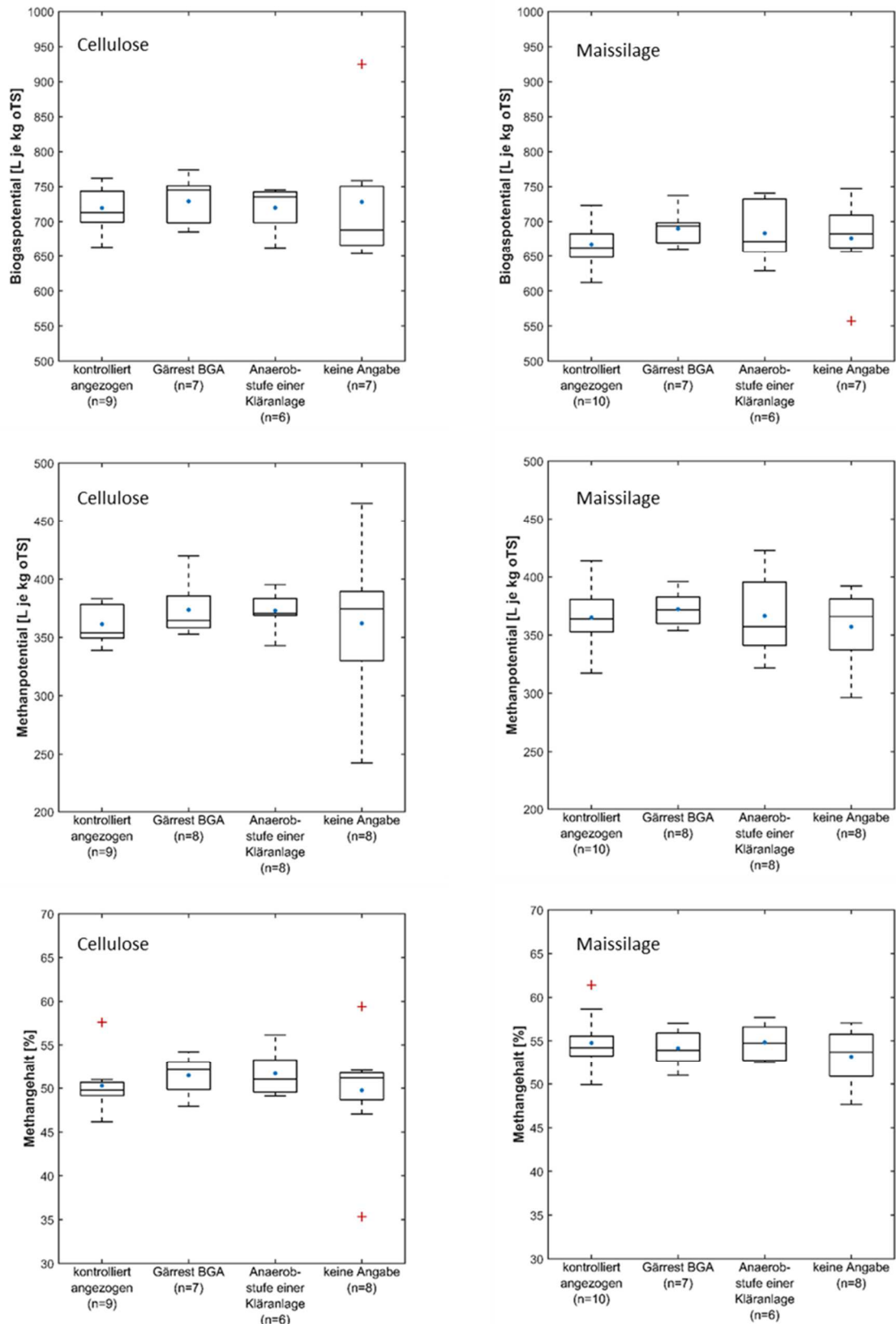


Abbildung 15: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose (links) und Maissilage (rechts) in Abhängigkeit von der Herkunft des Inokulums. (Datenbasis: KTBL | Darstellung: DBFZ).
keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Tabelle 11: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „Herkunft des Inokulums“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median (hellorange: Abweichung größer +/- 2,5 %; dunkelorange: Abweichung größer +/- 3 %).

keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Kategorie	kontrolliert angezogen	Gärrest BGA	Anaerobstufe Kläranlage	keine Angabe
CELLULOSE				
Biogaspotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median	713	745	736	688
Mittel	720	729	720	728
Mittel Median	731			n.b.
Abweichung	-2,5	1,9	0,6	n.b.
Anzahl Labore	9	7	6	7
Methanpotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median	354	365	371	375
Mittel	361	374	373	362
Mittel Median	363			n.b.
Abweichung	-2,5	0,4	2,1	n.b.
Anzahl Labore	9	8	8	8
Methangehalt Cellulose [%]				
Median	49,8	52,1	51,0	51,2
Mittel	50,3	51,5	51,7	49,8
Mittel Median	51,0			n.b.
Abweichung	-2,3	2,2	0,1	n.b.
Anzahl Labore	9	7	6	8
MAISSILAGE				
Biogaspotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median	663	694	672	683
Mittel	667	690	684	676
Mittel Median	676			n.b.
Abweichung	-2,0	2,7	-0,7	n.b.
Anzahl Labore	10	7	6	7
Methanpotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median	364	372	357	366
Mittel	365	372	366	357
Mittel Median	364			n.b.
Abweichung	-0,1	2,1	-2,0	n.b.
Anzahl Labore	10	8	8	8
Methangehalt Maissilage [%]				
Median	54,2	53,9	54,8	53,7
Mittel	54,8	54,2	54,8	53,2
Mittel Median	54,3			n.b.
Abweichung	-0,1	-0,7	0,8	n.b.
Anzahl Labore	10	7	6	8

*) n=1: Biogasertrag und Methangehalt sind nicht im Analyseumfang der Methode des Labors enthalten, daher auch nicht bei Ermittlung des mittleren Medians einbezogen.

n.b.: Labore ohne Angaben wurden bei der Ermittlung des mittleren Medians nicht berücksichtigt, daher auch Abweichung nicht ausgewiesen.

Bei der Auswertung im Hinblick auf die Messapparatur für die Methangehaltsbestimmung zeigt sich für Maissilage eine Abweichung nach unten für AMPTS-Systeme (Abbildung 16; Tabelle 12), wie dies bereits für den allgemeinen Versuchsaufbau festgestellt wurde (Abbildung 12). Aufgrund des geringen Stichprobenumfangs kann jedoch kein Trend abgeleitet werden. Diese Einschränkung gilt auch für die sich in den Boxplots scheinbar abzeichnende deutlich geringere Streuung bei GC-Messungen ($n=3$) im Vergleich zu Infrarotmessgeräten ($n=18$).

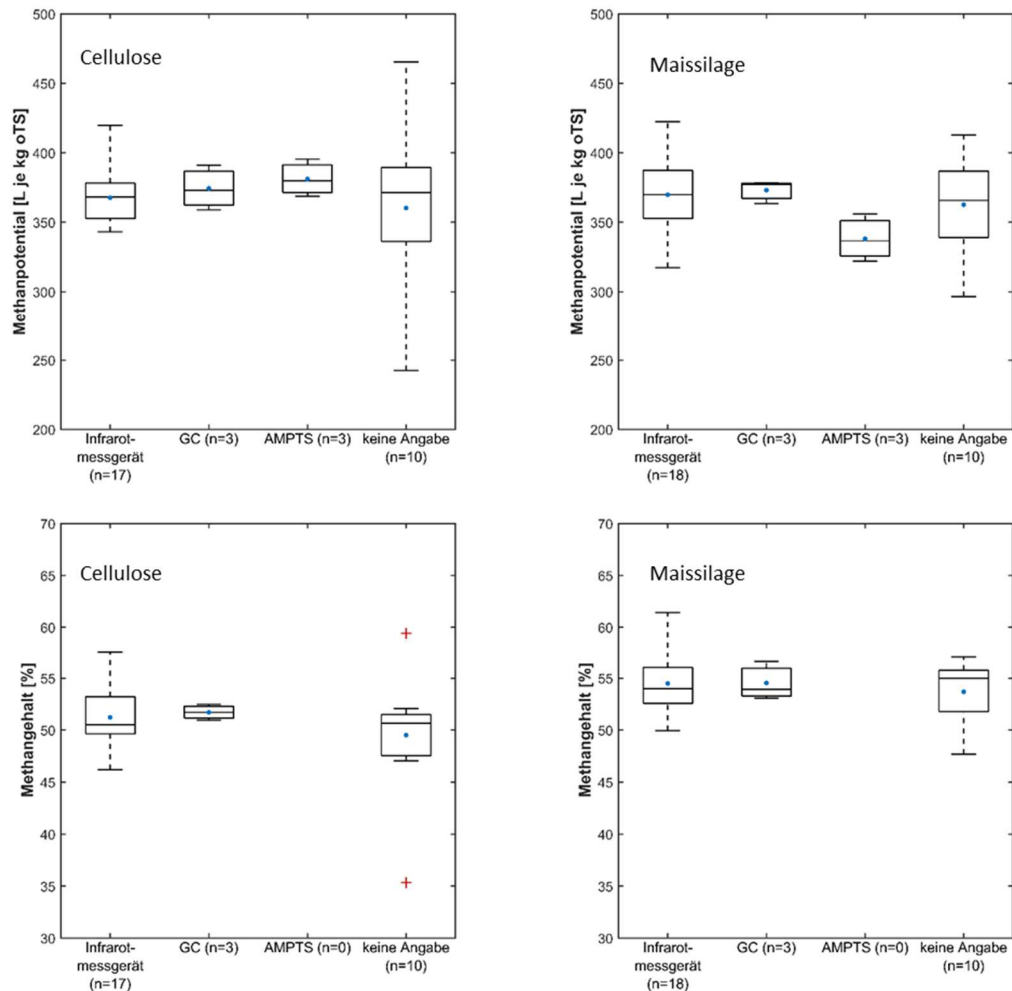


Abbildung 16: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage und Cellulose in Abhängigkeit von der Apparatur zur Methangehaltsbestimmung. Biogas hier nicht relevant. Darstellung Methanpotential, um auch Ergebnisse der AMPTS-Apparaturen berücksichtigen zu können (Messung Methanertrag, nicht Methangehalt).

(Datenbasis: KTBL | Darstellung: DBFZ)

keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen ($n=6$) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Tabelle 12: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „Messapparatur zur Methangehaltsbestimmung“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median (hellorange: Abweichung größer +/- 2,5 %; dunkelorange: Abweichung größer +/- 3 %).
keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Kategorie Substrat	Infrarot- messgerät	GC	AMPTS	keine Angabe
CELLULOSE				
Biogaspotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median	733	743	*)	713
Mittel	721	731	*)	729
Mittel Median	738		*)	n.b.
Abweichung	-0,7	0,7	*)	n.b.
Anzahl Labore	17	3	*)	9
Methanpotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median	368	373	380	371
Mittel	368	374	381	360
Mittel Median	374			n.b.
Abweichung	-1,5	-0,2	1,6	n.b.
Anzahl Labore	17	3	3	10
Methangehalt Cellulose [%]				
Median	50,5	51,7	*)	50,7
Mittel	51,2	51,7	*)	49,5
Mittel Median	51,1		*)	n.b.
Abweichung	-1,1	1,1	*)	n.b.
Anzahl Labore	17	3	*)	10
MAISSILAGE				
Biogaspotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median	679	677	*)	683
Mittel	678	669	*)	680
Mittel Median	678		*)	n.b.
Abweichung	0,1	-0,1	*)	n.b.
Anzahl Labore	18	3	*)	9
Methanpotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median	370	377	337	366
Mittel	370	373	338	363
Mittel Median	361			n.b.
Abweichung	2,4	4,4	-6,8	n.b.
Anzahl Labore	18	3	3	10
Methangehalt Maissilage [%]				
Median	54,0	53,9	*)	55,0
Mittel	54,5	54,5	*)	53,7
Mittel Median	54,0		*)	n.b.
Abweichung	0,0	0,0	*)	n.b.
Anzahl Labore	18	3	*)	10

*) n=1: Biogasertrag und Methangehalt sind nicht im Analyseumfang der Methode des Labors enthalten, daher auch nicht bei Ermittlung des mittleren Medians einbezogen.

n.b.: Labore ohne Angaben wurden bei der Ermittlung des mittleren Medians nicht berücksichtigt, daher auch Abweichung nicht ausgewiesen.

Werden die Ergebnisse daraufhin kategorisiert, ob die Labore für die Bestimmung des Methangehalts im Biogas eine Kopfraumkorrektur durchführen, scheint dies einen Einfluss auf den für Maissilage ermittelten Biogasertrag zu haben. Diesem Plot liegen jedoch nur 4 Labore zugrunde, von denen es sich bei dreien um Eudiometer bzw. Gassammelrohre handelt, die methodisch bedingt CO₂-Verluste für die Sperrflüssigkeit aufweisen können (s. oben Kapitel 1.2 Identifikation auffälliger Labore 2013-2016 und Diskussion zu Ergebnissen Versuchsmethode bei Abbildung 7, Abbildung 8 und Abbildung 12). Von daher ist davon auszugehen, dass hier eher die Versuchsmethode das Ergebnis bestimmt als die Durchführung einer Kopfraumkorrektur. Auch das vierte hier vertretene Labor hat für diesen Parameter im Schnitt der Durchgänge einen geringen Biogasertrag ermittelt, was zu der relativ geringen Schwankungsbreite für diese Kategorie führt. Auch die teilweise breit streuenden Ergebnisse für das HBT-Verfahren sind eher methodisch bedingt, da sich hier die ebenfalls in Abbildung 7, Abbildung 8 und Abbildung 12 bereits diskutierten systematischen Unterschiede zwischen den Laboren 14 (hohe Erträge) und 22 (geringe Erträge) widerspiegeln.

Fünf Labore scheinen, trotz der Vorgaben in den anerkannten Methoden, keine Kopfraumkorrektur vorzunehmen. Es ist davon auszugehen, dass dies einen Einfluss auf die Analyseergebnisse dieser Labore hat. 3 weitere Labore hatten die Fragestellung nicht im Sinne der Bearbeiter aufgefasst: So gaben Labore mit AMPTS ursprünglich an, keine Kopfraumkorrektur durchzuführen, wiesen aber zugleich in den Anmerkungen auf die automatisierte Korrektur der Apparatur hin. Sie wurden daher in die Kategorie „ja“ verschoben. Bei den 5 verbleibenden manuellen Systemen der Kategorie „nein“ besteht diese Möglichkeit der automatischen Korrektur jedoch nicht, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass keine Korrektur stattfindet.

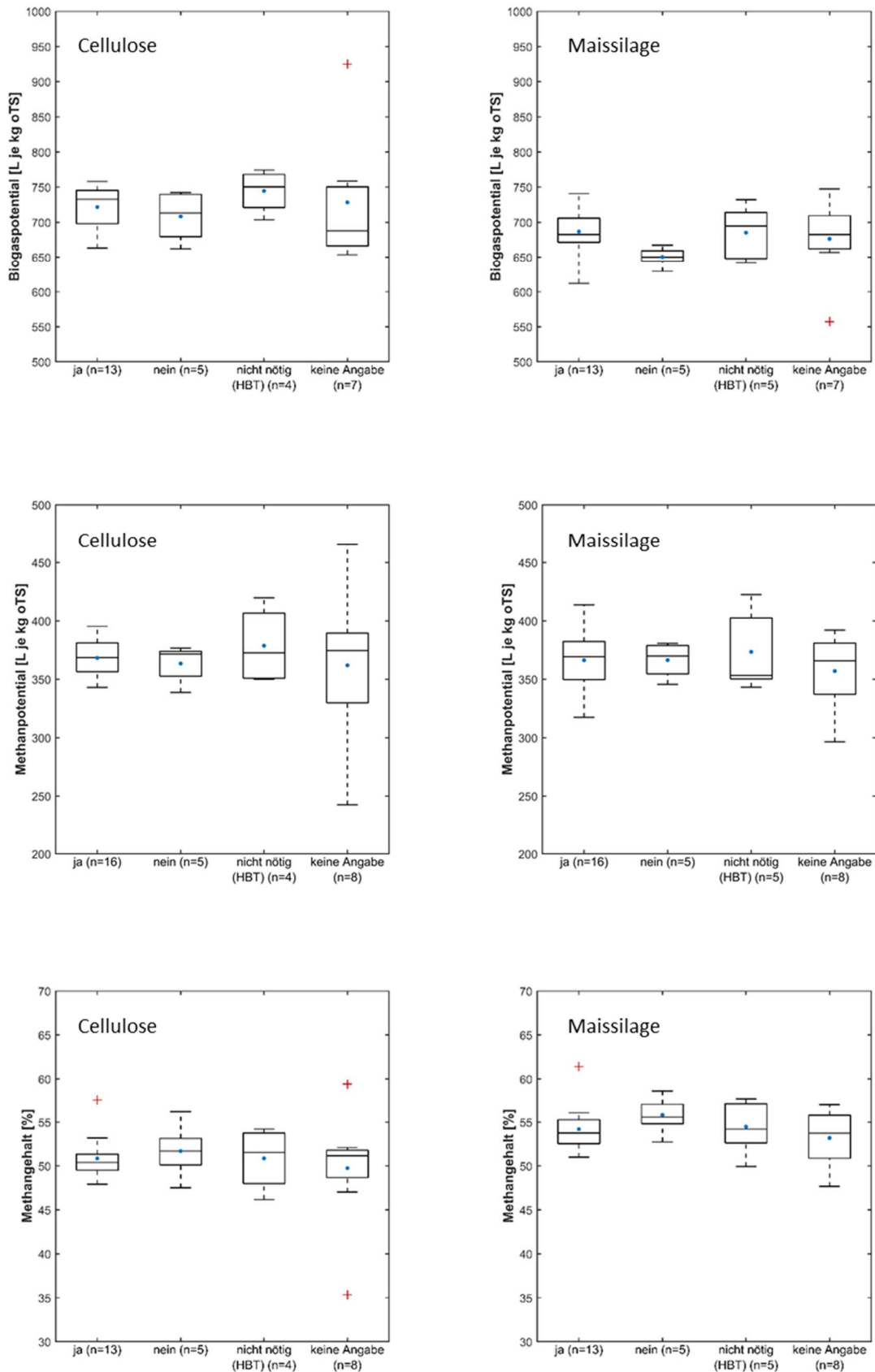


Abbildung 17: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage und Cellulose in Abhängigkeit von der Durchführung einer Kopfraumkorrektur. Darstellung Methanpotential, um auch Ergebnisse der AMPTS-Apparaturen berücksichtigen zu können (Messung Methanertrag, nicht Methangehalt). (Datenbasis: KTBL | Darstellung: DBFZ) keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Tabelle 13: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „Kopfraumkorrektur“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median (hellorange: Abweichung größer +/- 2,5 %; dunkelorange: Abweichung größer +/- 3 %).

keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Kategorie Substrat	ja	nein	nicht nötig (HBT)	keine Angabe
CELLULOSE				
Biogaspotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median	733	713	750	688
Mittel	722	708	745	728
Mittel Median	732			n.b.
Abweichung	0,1	-2,6	2,5	n.b.
Anzahl Labore	13	5	4	7
Methanpotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median	368	372	373	375
Mittel	366	369	379	362
Mittel Median	371			n.b.
Abweichung	-0,7	0,3	0,4	n.b.
Anzahl Labore	15	6	4	8
Methangehalt Cellulose [%]				
Median	50,4	51,7	51,5	51,2
Mittel	50,9	51,7	50,9	49,8
Mittel Median	51,2			n.b.
Abweichung	-1,6	0,9	0,6	n.b.
Anzahl Labore	13	5	4	8
MAISSILAGE				
Biogaspotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median	683	650	695	683
Mittel	687	650	685	676
Mittel Median	676			n.b.
Abweichung	1,0	-3,8	2,8	n.b.
Anzahl Labore	13	5	5	7
Methanpotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median	370	364	353	366
Mittel	369	359	373	357
Mittel Median	362			n.b.
Abweichung	2,1	0,4	-2,5	n.b.
Anzahl Labore	15	6	5	8
Methangehalt Maissilage [%]				
Median	53,8	55,6	54,2	53,7
Mittel	54,2	55,8	54,5	53,2
Mittel Median	54,5			n.b.
Abweichung	-1,4	1,9	-0,6	n.b.
Anzahl Labore	13	5	5	8

*) n=1: Biogasertrag und Methangehalt sind nicht im Analyseumfang der Methode des Labors enthalten, daher auch nicht bei Ermittlung des mittleren Medians einbezogen.

n.b.: Labore ohne Angaben wurden bei der Ermittlung des mittleren Medians nicht berücksichtigt, daher auch Abweichung nicht ausgewiesen.

1.3.3 ISR und Eigenschaften des Inokulum

Neben den Boxplots, für die nur Gaserträge und -qualität berücksichtigt wurden, wurden im Rahmen von SubEval auch die Inokulumseigenschaften sowie unterschiedliche Inokulum-Substrat-Verhältnisse (ISR: Inoculum-Substrate-Ratio) betrachtet und mit den Gasparametern in Beziehung gesetzt. Hintergrund für diesen Ansatz ist die Erkenntnis, dass das verwendete Inokulum bei der Ermittlung von Gaserträgen durch Batchtests immer von zentraler Bedeutung ist. Mit diesem Ansatz, der im Folgenden beschrieben wird, sollte ein möglicher Einfluss der Inokulumseigenschaften bzw. des Verhältnisses von Inokulum zum eingesetzten Probenmaterial (auf Basis von z. B. oTM-Einwaage oder Biogas- bzw. Methanertrag) bestimmt werden. Die für die Betrachtung der Inokulumseigenschaften sowie Inokulum-Substrat-Verhältnisse der den Versuchsdurchgängen zugrundeliegenden Werte finden sich im Anhang 10.

Insgesamt lassen sich auch aus dieser Art der Darstellung keine eindeutigen Schlussfolgerungen ableiten. So zeigt sich kein Zusammenhang zwischen dem **Verhältnis der oTM aus dem Inokulum zum Substrat in der Probe** (Abbildung 18). Die VDI-Richtlinie schreibt hier vor, dass ein ISR von mindestens 2 einzuhalten ist, d. h. die oTM aus dem Inokulum im Batchansatz mindestens doppelt so hoch sein sollte wie aus dem Probenmaterial. Diese Vorgabe wird von den meisten Laboren eingehalten.

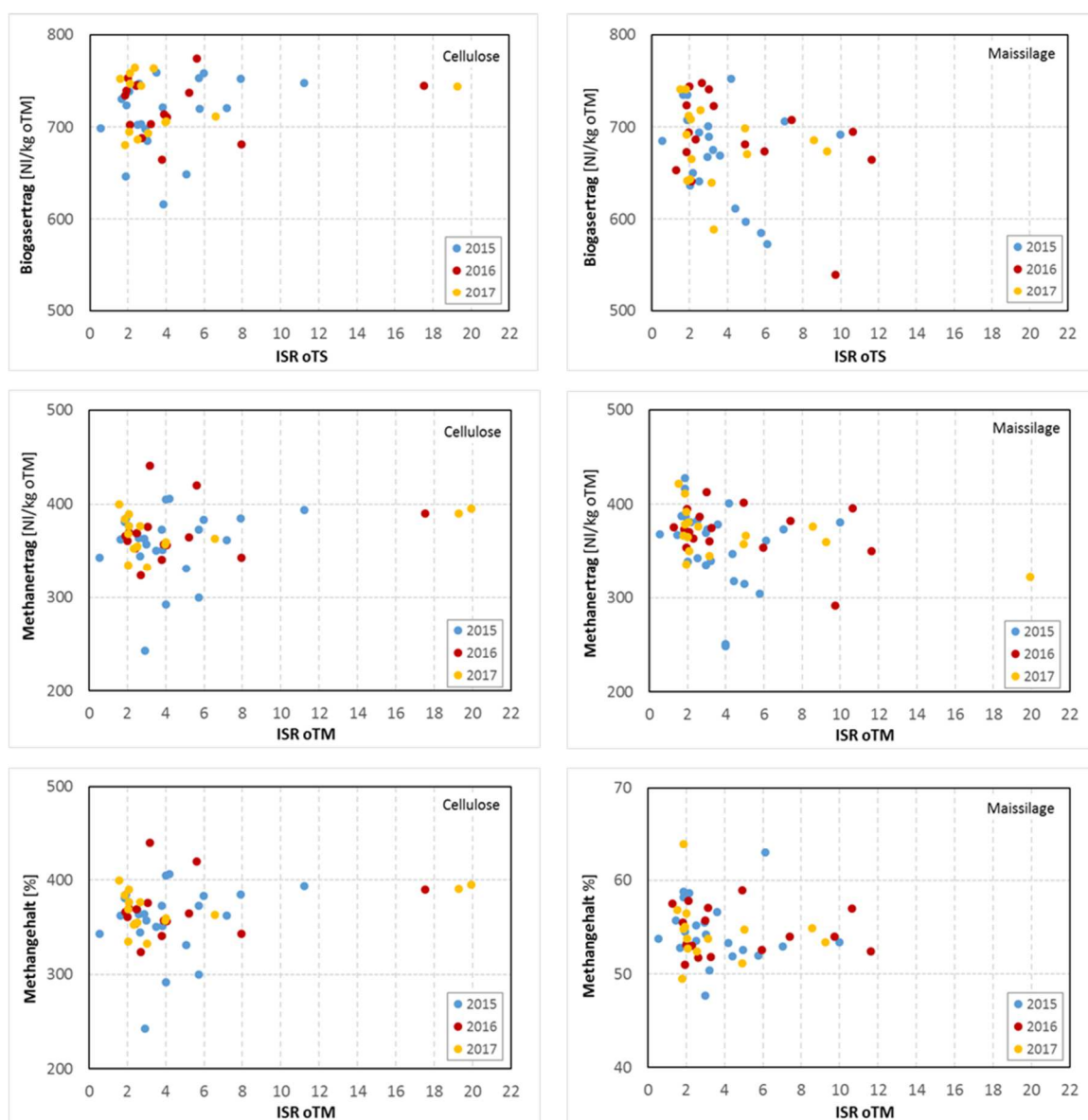


Abbildung 18: Einfluss des auf oTM-Gehalt basierten Inokulum-Substrat-Verhältnisses (ISR) auf Biogas-ertrag, Methan-ertrag und Methan-gehalt von Cellulose und Maissilage

Demgegenüber weisen die Ergebnisse darauf hin, dass ein hoher **Anteil des Inokulums am Gesamtbiogasertrag** eine geringere Gasausbeute aus dem Substrat bedingen könnte (Abbildung 19). Dies kann jedoch aufgrund der geringen Anzahl Proben mit hohen Gaserträgen aus dem Inokulum lediglich als mögliche Tendenz interpretiert werden. Auf den Methangehalt hat dies keinen Einfluss.

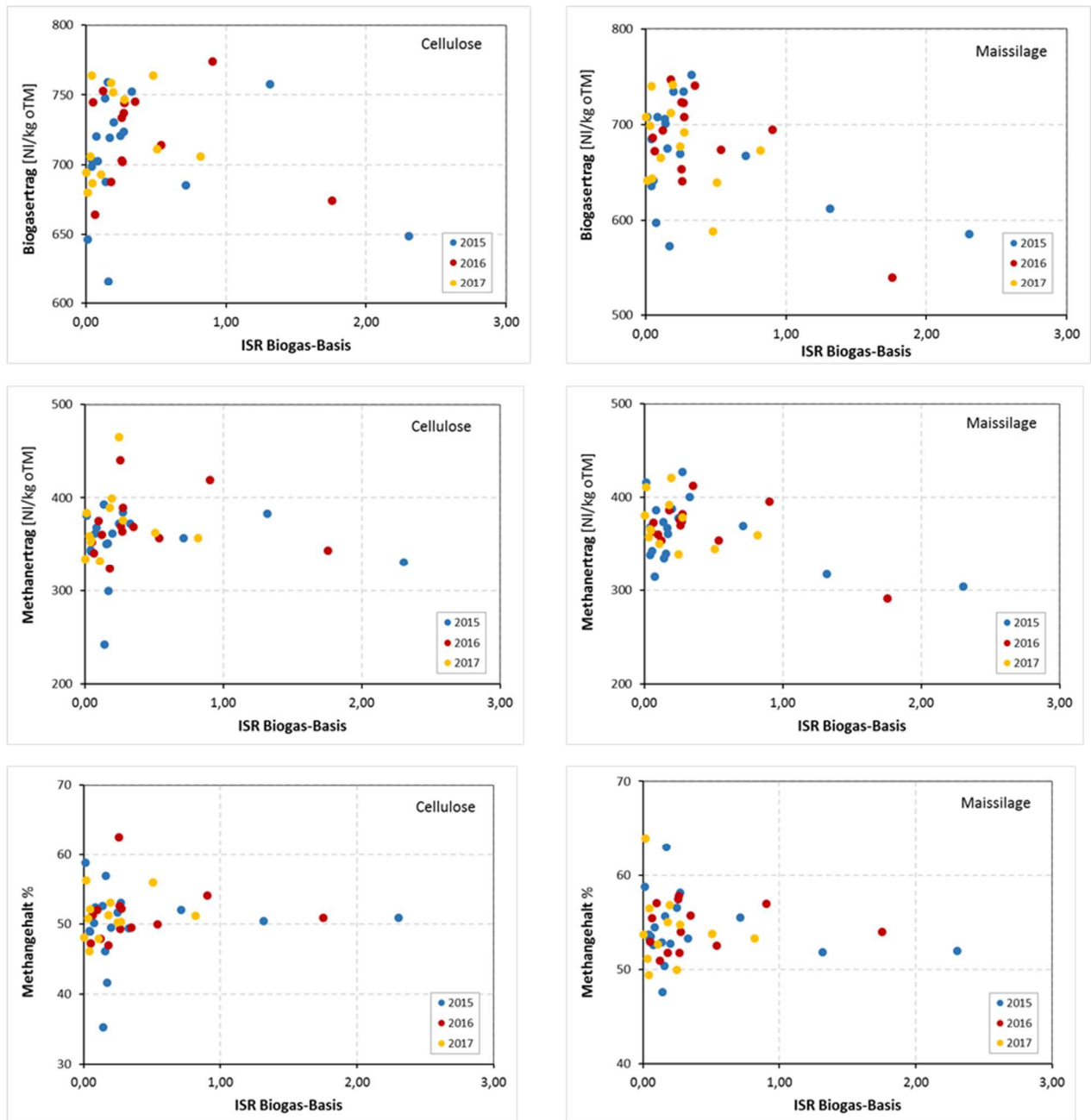


Abbildung 19: Einfluss des auf dem Biogasertrag basierten Inokulum-Substrat-Verhältnisses (ISR) auf Biogasertrag, Methanertrag und Methangehalt von Cellulose und Maissilage

Der **oTM-Gehalt des Inokulums**, für den in der VDI-Richtlinie ein Mindestwert von 50 % gefordert wird, scheint hingegen keine Auswirkung auf die betrachteten Parameter Biogas- bzw. Methanertrag und Methangehalt zu haben, wie Abbildung 20 nahelegt.

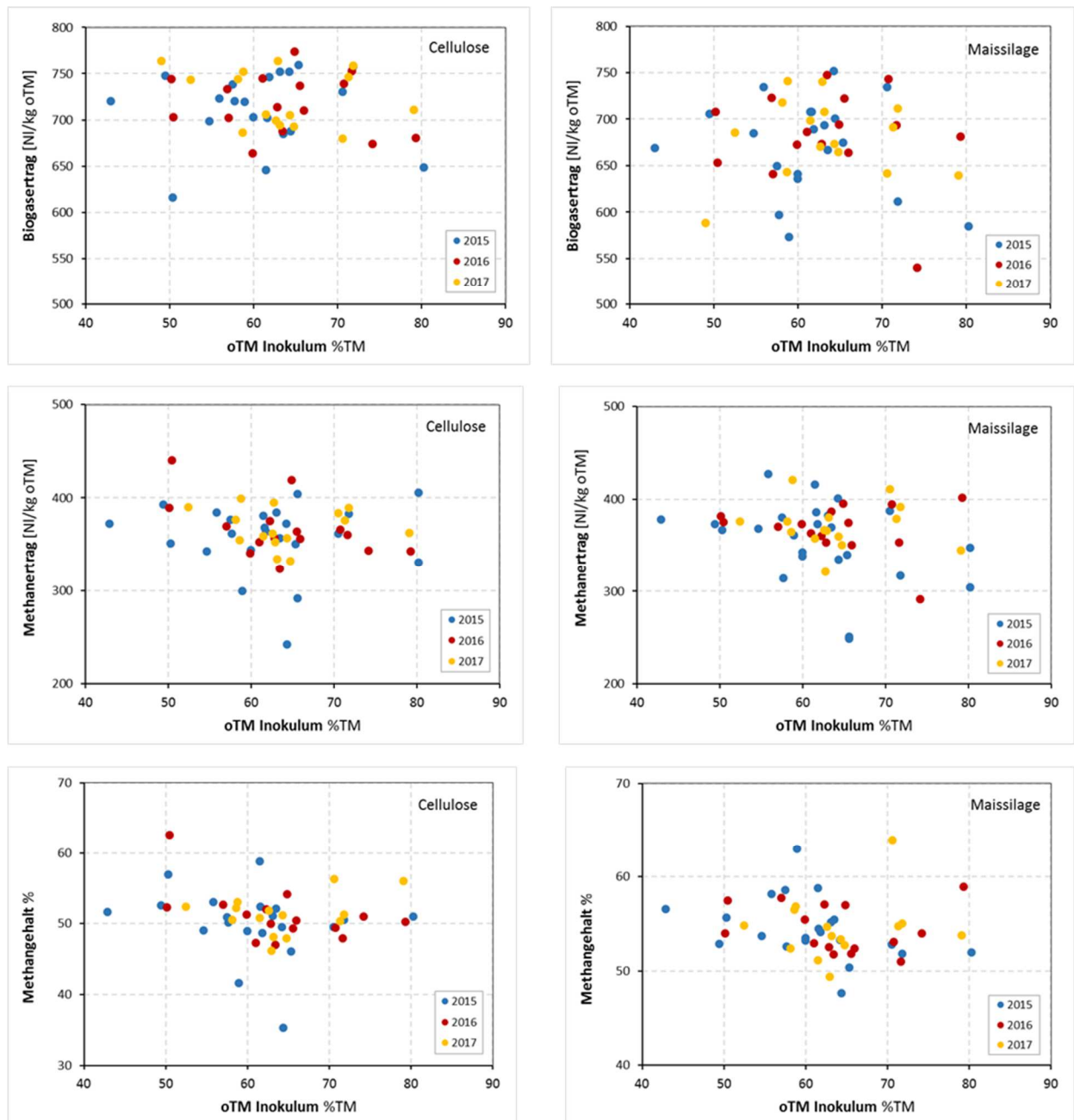


Abbildung 20: Einfluss des oTM-Gehalts des Inokulums auf Biogasertrag, Methanertrag und Methangehalt von Cellulose und Maissilage

Auch wenn die Auswertungen im Rahmen von SubEval keinen sicheren Nachweis für einen systematischen Einfluss der Inokulumseigenschaften oder der ISR auf den Gasertrag oder die Gasqualität erbracht haben, sollten nach Ansicht der Arbeitsgruppe in Zukunft die Einhaltung der VDI-Richtlinie bzw. der Methodenvorschrift im Ringversuch geprüft werden. Dies geschieht bisher nicht systematisch. Der Großteil der Labore hält die Vorgaben aber bereits ein.

1.4 Resümee der Ergebnisse

In den vergangenen Jahren wurden umfangreiche Erfahrungen bei der Bestimmung des Methanertrages aus verschiedenen organischen Substraten erarbeitet und es gibt eine Reihe von Veröffentlichungen zur Vorgehensweise. Für die Durchführung im Labor haben sich die VDI-Richtlinie 4630 und die VDLUFA-Methodenbeschreibung etabliert, um die Versuchsdurchführung anzugleichen und um bei der Durchführung von Gärtests verlässliche Ergebnisse zu erzielen.

Seit 2006 werden vom Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL) zusammen mit der VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH (VDLUFA) Ringversuche für Biogaslabore durchgeführt, an denen inzwischen jährlich zwischen 20 und 30 Laboren teilnehmen. Diese Labore beachten die vorgegebenen Richtlinien weitestgehend, sie arbeiten aber häufig mit unterschiedlichen Apparaturen, was auch zulässig ist. Die ersten Erkenntnisse aus der Betrachtung der Ringversuchsdaten von 2006 bis 2017 zeigen, dass sich die Analyseergebnisse über die Jahre der Ringversuche bei der Bestimmung der Biogas- bzw. Methanausbeute, trotz steigender Anforderungen an die Messungen, wechselnder Labore unter den Teilnehmern und variierender Teilnehmerzahl über die Jahre, zum Teil deutlich verbessern konnten (Weinrich und Paterson 2017). Das zeigt besonders deutlich die Entwicklung der Wiederholvariations- (CV_r ; Beschreibung der Genauigkeit der Werte innerhalb des Labors) und Vergleichsvariationskoeffizienten (CV_R ; Beschreibung der Präzision zwischen den Laboren) für mikrokristalline Cellulose (Referenzstandard) und Maissilageproben aus dem Ringversuch Biogas.

Zu Beginn der Ringversuche lag der CV_R -Wert des Methanertrages zwischen den Laboren bei 19,5 %. Durch den Vergleich des Versuchsaufbaus und der Ergebnisse wurde deutlich, dass die Abweichungen nicht auf die Art und Größe der jeweiligen Versuchseinrichtungen zurückzuführen sind. Vielmehr spielte die Vorgehensweise bei der Datenerfassung, die Genauigkeit von Methanmessgeräten, deren regelmäßige Kalibrierung, die rechnerische Auswertung unter Berücksichtigung der Bezugsgrößen für Normbedingungen und die Wasserdampfkorrektur bei Abweichungen eine deutliche Rolle (Oechsner und Paterson 2013). Inzwischen liegen die CV_R -Werte für den Methanertrag für Cellulose bei rund 8 %. Die Genauigkeit innerhalb des Labors (CV_r -Wert) konnte in den Jahren der Ringversuchsdurchgänge für den Methanertrag auf unter 3 % reduziert werden. Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Methanertragsbestimmung von Maissilage zeigt sich ein etwas anderes Bild. Der Wiederholvariationskoeffizient (CV_r) der Labore konnte von anfänglich über 6 % auf nun rund 4 % verbessert werden. Auch bei der Maissilage lagen die CV_R -Werte anfänglich sehr hoch (bei ca. 12 %), die Streuung konnte über die Jahre des Ringversuchs auf rund 8 % reduziert werden. Bei einem derartigen Substrat spielen mögliche natürliche Qualitätsunterschiede zwischen den Anbaujahren, der Einfluss der Zerkleinerungstechnik und der Einfluss der Silierung eine Rolle. Auch die Homogenität der Probe hat einen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Ringversuch-Auswertungen der vergangenen Jahre, da die Maissilage unzerkleinert an die Labore verschickt wird und diese für den Ringversuch nach den im jeweiligen Labor üblichen Verfahren vorbereitet wird. Aus diesem Grund sind grundsätzlich höhere als auch stärker schwankende CV_R -Werte für die Maissilage im Vergleich zur Cellulose plausibel.

Es lässt sich anhand der Betrachtung der Ringversuch-Auswertung der bisherigen Durchgänge klar erkennen, dass sich die Teilnahme an Ringversuchen positiv auf die analytische Leistung der Labore auswirkt. Es zeigte sich aber auch, dass es unerlässlich ist, dass die grundlegenden Bedingungen der Richtlinien eingehalten werden, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Dies sind die Auswahl und Qualität des Inokulums, die passenden Mischungsverhältnisse aus Testsubstrat und Inokulum, gasdichte Versuchapparaturen, regelmäßig kalibrierte Messgeräte und eine korrekte Datenerfassung und Auswertung der Gaserträge.

Vor diesem Hintergrund und der Tatsache, dass die Auswertung des Ringversuchs nach anerkannten Qualitätsrichtlinien erstellt wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Analysewerte der Ringversuche eine ausreichend solide Datenlage für das SubEval-Projekt darstellen. Entgegen der Darstellung für die Ringversuch-Auswertung wurden für die Betrachtung im Forschungsvorhaben die Ausreißerwerte zur Identifizierung von Einflussgrößen und Fehlerquellen in die Datengrundlage wiederaufgenommen.

Weniger belastbar ist die Datenlage aus den Rückmeldungen auf den im Vorhaben entwickelten Fragebogen zu methodischen Fragestellungen. Dies liegt zum einen an der mangelnden Bereitschaft einiger Labore zur Informationsbereitstellung. So wurden entweder Teile des Fragebogens nur lückenhaft beantwortet oder beschreibende Erläuterungen bzw. Antworten auf Nachfragen der Projektnehmer erfolgten nur sehr rudimentär. Daher konnten einige Fragestellungen nicht scharf ausgewertet werden oder fußen auf einer reduzierten

Grundgesamtheit, da Angaben teilweise nicht berücksichtigt werden konnten. Von 6 Laboren (17 %) fehlt sogar jegliche Rückmeldung auf den Fragebogen, was die Belastbarkeit der Ergebnisse von vornherein einschränkt. Insgesamt reichte für eine Reihe von Fragestellungen die Anzahl der Labore nicht aus, um eine detaillierte Analyse durchzuführen, da sonst der Stichprobenumfang für die einzelnen Merkmale keine belastbaren Aussagen zugelassen hätte.

Zum anderen zeigte sich erst im Nachhinein, dass einige Fragestellungen von den Laboren unterschiedlich interpretiert wurden, wie z. B. bei der Kopfraumkorrektur, wo Labore mit automatisierten Systemen eine Korrektur verneinten, obwohl es hierfür eine automatisierte Funktion gibt. Oder es ergaben sich Mehrfachnennungen, z. B. bei der Substrataufbereitung, so dass Effekte nicht zweifelsfrei einer bestimmten Behandlungsmethode zugeordnet werden konnten.

Als eine wesentliche Einflussgröße auf die Ergebnisse von Batchversuchen konnte der Versuchsaufbau identifiziert werden. Dies zeigte sich sowohl bei der rückwirkenden Auswertung für Cellulose der Jahre 2013 bis 2016 als auch beim Verschnitt von Laborergebnissen der Jahre 2015 bis 2017 mit den Angaben aus dem Fragebogen.

Beim Cellulose-Vergleich wurde auf die Standardnormalverteilung der einzelnen Labore zurückgegriffen um systematische Abweichungen einzelner Labore zu identifizieren, was Rückschlüsse auf mögliche Fehlerursachen bei der Biogasertragsbestimmung im Labor zulassen sollte. Diese Analyse brachte fünf Labore hervor, (vier Eudiometerversuche und eine Faulflasche mit Gassammelrohr), von denen drei Labore Anhaltspunkte zur Fehlerdiskussion lieferten. Als mögliche Fehlerquellen wurden u.a. CO₂-Verluste durch die Sperrflüssigkeit oder undichte Verbindungen (Schliff) und Materialien im Versuchsaufbau sowie Fehler in der Versuchsdurchführung (z.B. durch Ablesefehler) genannt. Die Ursachenanalyse ist bei den Laboren i.d.R. noch nicht abgeschlossen.

Für die Jahre 2015 bis 2017 wurden die nach ausgewählten methodischen Merkmalen kategorisierten Laborergebnisse für Cellulose und Maissilage in Form von Boxplots dargestellt und auf Abweichungen vom mittleren Median über alle Kategorien hin überprüft. Als Basis wurden hier nicht Einzelergebnisse oder Mittelwerte der einzelnen Durchgänge eines Labors verwendet, sondern jeweils der Dreijahresmittelwert des Labors für 2015 bis 2017.

Als auffällig erwiesen sich in beiden Herangehensweisen die Eudiometerversuche durch geringe Biogaserträge bei zugleich erhöhten Methangehalten. Ursache könnten CO₂-Verluste über Sperrflüssigkeit aufgrund der hohen Löslichkeit in Wasser sein. Insgesamt ergeben sich Methanerträge, die im Bereich der anderen Labore liegen.

Aus den auf 3-Jahreswerten basierten Boxplot-Auswertungen konnten darüber hinaus keine eindeutigen Einflussgrößen auf die Ergebnisse von Batchtests identifiziert werden. Jedoch zeigten sich für einige methodische Merkmale Abweichungen, die auf eine systematische Wirkung hindeuten. Aufgrund der oben beschriebenen Einschränkungen im Hinblick auf die Aussagekraft der Fragebogenergebnisse (Unschärfe, geringer Stichprobenumfang, überlappende Effekte) müssten diese Schlussfolgerungen in systematischen Versuchen verifiziert werden.

Zu den beobachteten Effekten zählt u.a. die Art der Probenlagerung vor dem Ansatz des Batchversuchs. So scheint bei Maissilage die Tiefkühlung einen positiven Effekt zu haben, was auf einen Voraufschluss durch das Gefrieren zurückgeführt werden könnte. Wie die Proben aufgetaut werden, hat jedoch keinen Einfluss auf den Gasertrag.

Außerdem deuten die Ergebnisse darauf hin, dass mit einem Inokulum aus Gärrest(en) von Biogasanlagen höhere Erträge aus Maissilage im Vergleich zu Inokulum aus z. B. Kläranlagen erzielt werden. Für Cellulose ließ sich dieser Effekt nicht beobachten, was darauf hindeutet, dass das Gärrest-Inokulum bereits auf das Substrat Maissilage adaptiert ist.

Auch für die Art der Gasmessung lassen sich Auffälligkeiten feststellen, wie eine deutlich geringere Streubreite bei Gaschromatografen (GC) im Vergleich zu Infrarotmessgeräten. Jedoch basieren die Ergebnisse für das GC nur auf wenigen Laboren, beim Infrarotgerät auf einem Vielfachen, so dass fraglich ist, ob hier tatsächlich ein Unterschied besteht.

Unterschiede für Labore, die keine Kopfraumkorrektur durchführen, sind wahrscheinlich eher durch die Versuchsanordnung bestimmt als durch die unterlassene Korrektur. Denn die Ergebnisse für die Labore ohne Korrektur spiegeln deutlich das Muster von Eudiometern mit geringen Biogaserträgen und hohen Methangehalten wider, die in dieser Kategorie überwiegen.

Als weiterer Auswertungsansatz wurden das Inokulum-Substrat-Verhältnis (ISR) für verschiedene Parameter (z. B. Verhältnis oTM-Einwaage aus Inokulum zu Einwaage aus Substrat) oder auch Inokulumeigenschaften wie oTM-Gehalt den Laborergebnissen gegenübergestellt. Die VDI macht für einige dieser Parameter Vorgaben. Aus den Ergebnissen zeigt sich jedoch nicht, dass ein Über- oder Unterschreiten der festgelegten Werte zu schlechteren Ergebnissen führt. So scheint der oTM-Gehalt des Inokulums, der laut VDI nicht unter 50 % liegen soll, keinen Einfluss auf die Ergebnisse zu haben. Allerdings verletzen nur wenige Labore die Vorgaben deutlich, weshalb die Datenbasis für gesicherte Aussagen nicht ausreicht.

Als Ausblick lässt sich festhalten, dass die Auswertungen des Forschungsvorhabens u.a. deutlich zeigen, dass Ringversuche bei der Qualitätsüberwachung von Laboren eine zentrale Rolle spielen, da sie den Laboren die Möglichkeit bieten, ihre Leistungsfähigkeit zu prüfen und objektiv darzustellen. Denn die tatsächliche analytische Leistung eines Labors kann am besten im Vergleich mit anderen Laboratorien überprüft werden. Eine Verbesserung der analytischen Aussagen aus den Ringversuchen für die Batchversuche zur Bestimmung des Gasertrags setzt jedoch die uneingeschränkte Bereitschaft der Labore zur Fehlerdiskussion bzw. -analyse voraus.

Um belastbare und statistisch robuste Aussagen zu möglichen Einflüssen auf die Gasertragsbestimmung bei Batchversuchen machen zu können, müssten systematisch durchgeführte Ringversuche mit vorab definierten Aufgabenstellungen (z. B. Vergleich Gärrest- mit Klärschlamm-Inokulum) durchgeführt werden. Hierzu wäre eine ausreichend große Anzahl an kontinuierlich am Vorhaben teilnehmenden Laboren nötig, die aber auch das Spektrum der verfügbaren Batchmethoden abbilden müssten. Erst durch den Ausschluss von Überlagerungseinflüssen bei der Fehlerbetrachtung könnten belastbare Aussagen ggf. auch mit einer geringeren Datenbasis erfolgen.

2. Arbeitspaket 7

Der Leitfaden zur „Substrat- und Effizienzbewertung an Biogasanlagen“ mit den wesentlichen und praxisnahen Projektergebnissen wurde federführend vom DBFZ erstellt. Die Hauptaufgabe des KTBL für dieses Arbeitspaket war es, u.a. bei der Konzeption der Publikation zu unterstützen, Kapitelinhalte zu erstellen und Ergebnisse zum Thema Batchversuche und Informationen zum Ringversuch Biogas bereit zu stellen. Darüber hinaus wurde die Unterstützung bzw. inhaltliche Zuarbeit der projektbegleitenden KTBL-Arbeitsgruppe „Ringversuch Biogaserträge“ vom KTBL koordiniert.

Ziel des vorliegenden Leitfadens ist es, die unterschiedlichen Verfahren zur Bestimmung des Methanbildungspotentials einzelner Substrate hinsichtlich ihrer praxisnahen Anwendung und Aussagekraft zu beschreiben. Auf Basis vereinfachter Massen- oder Energiebilanzen können die charakteristischen Kenngrößen der eingesetzten Substrate oder Gärreste dann zur Effizienzbewertung einer Biogasanlage verwendet werden.

Der Leitfaden wurde von den Projektbearbeiter, bei einigen Kapiteln unterstützend durch die projektbegleitende Arbeitsgruppe, verfasst und thematisiert folgende Punkte:

- 1 Einleitung
- 2 Methoden zur Substratcharakterisierung
 - 2.1 Probenahme
 - 2.2 Laborauswahl
 - 2.3 Analytische Kenngrößen
 - 2.3.1 Fermentierbare organische Trockensubstanz
 - 2.3.2 Futtermittelanalyse
 - 2.3.3 Elementaranalyse
 - 2.3.4 Brennwert
 - 2.3.5 Chemischer Sauerstoffbedarf
 - 2.3.6 Gesamter organischer Kohlenstoff

- 2.4 Batchversuche
 - 2.4.1 KTBL/VDLUFA Ringversuch Biogas
 - 2.4.2 Fehlerquellen und -beseitigung
- 2.5 KTBL Richtwerte
- 2.6 Methodenauswahl
- 3 Methoden zur Effizienzbewertung
 - 3.1 Massenbilanzierung
 - 3.1.1 Berechnung der fermentierbaren Substratbestandteile
 - 3.1.2 Berechnung des Umsatzes der anaeroben Vergärung
 - 3.1.3 Berechnung der resultierenden Biogas- und Gärrestmengen
 - 3.2 Energiebilanzierung
 - 3.3 Methodenauswahl
- 4 Zusammenfassung

Weitere Informationen zum Arbeitspaket ist dem Hauptteil des Projekt-Abschlussberichtes bzw. dem beige-fügten Leitfaden zur „Substrat- und Effizienzbewertung an Biogasanlagen“ zu entnehmen.

IV. Verwendete Literatur (gesamt KTBL)

- ARBEITSGRUPPE RINGVERSUCH (2019): Persönliche Mitteilung der KTBL-Arbeitsgruppe Ringversuch, Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe vom 19. Februar 2019 in Fulda
- BENESCH, T. (2013): Schlüsselkonzepte zur Statistik. Hrsg. Springer-Verlag, ISBN 978-3-8274-2771-1, Berlin, Heidelberg
- ENGLER, N. (2015): Spurenelementkonzentrationen und biologische Aktivität in NaWaRo-Biogasfermentern. Dissertation, Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock; https://doi.org/10.18453/rosdok_id00001779
- DIN 38402-45 (2014): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 45: Ringversuche zur Eignungsprüfung von Laboratorien. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN ISO 5725-2 (2002): Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN ISO 5725-1 (1997): Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- HELFFRICH, D., OECHSNER, H. (2003): Hohenheimer Biogasertragstest - Vergleich verschiedener Laborverfahren zur Vergärung von Biomasse. Landtechnik 3/2003. Hrsg. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt
- KTBL (2013) Faustzahlen Biogas. 3. Auflage, Hrsg. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), ISBN 978-3-941583-85-6, Darmstadt
- KTBL (2015): Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. 3. Auflage, Heft Nr. 107, Hrsg. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), ISBN 978-3-945088-03-6, Darmstadt
- NARObi (2010): Abschlussbericht Verbundvorhaben „Bewertung nachwachsender Rohstoffe zur Biogaserzeugung für die Pflanzenzüchtung“; Teilvorhaben 3: Biogaserträge in Laborversuchen - Fragen zur Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit; FKZ: 22019205; <http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/berichte/22019205.pdf>
- OECHSNER, H., PATERSON, M. (2013): Methanertrag aus Biomasse – Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf die Praxis. In Tagungsband „Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven“, FNR/KTBL-Kongress vom 10. bis 11. September 2013, Kassel, Hrsg. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), ISBN 978-3-941583-82-5, Darmstadt
- POCKLINGTON, W.D. (1991): Precision and accuracy of analysis: Standardisation of analytical methods. In: J.B. Rossell und J.L.R. Pritchard: Analysis of Oilseeds, Fats and Fatty Foods. Elsevier Science Publishers, Barking, UK. S. 1-38.
- VDI 4630 (2016): Richtlinie „Vergärung organischer Stoffe; Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche“ (4630). Hrsg. Verband Deutscher Ingenieure, Beuth Verlag GmbH, Berlin
- VDLUFA (2018): Bestimmung des Restgaspotentials aus Gärresten im Labortest. VDLUFA-Methodenbuch, Band VII, Umweltanalytik, Methode 4.1.2, Hrsg. Verbands deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e.V., VDLUFA-Verlag, Darmstadt, 2018, derzeit unveröffentlicht
- VDLUFA (2011): Methodenvorschrift „Bestimmung der Biogas- und Methanausbeute in Gärtests. VDLUFA Methodenbuch VII, Umweltanalytik, 4.1.1, Hrsg. Verbands deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e.V., ISBN 978-3-941273-10-8, VDLUFA-Verlag, Darmstadt
- VDLUFA und KTBL (2014): Auswertung des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2013. Hrsg. VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH und Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V., Kassel und Darmstadt, unveröffentlicht
- VDLUFA und KTBL (2015): Auswertung des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2014. Hrsg. VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH und Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V., Kassel und Darmstadt, unveröffentlicht
- VDLUFA und KTBL (2016): Auswertung des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2015. Hrsg. VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH und Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V., Kassel und Darmstadt, unveröffentlicht
- VDLUFA und KTBL (2017): Auswertung des KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2016. Hrsg. VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH und Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V., Mai 2017, Kassel und Darmstadt, unveröffentlicht

VDLUFA und KTBL (2018): Auswertung des KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2017. Hrsg. VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH und Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V., Kassel und Darmstadt, unveröffentlicht

WEINRICH, S., ET AL. (2018). Value of batch tests for biogas potential analysis; method comparison and challenges of substrate and efficiency evaluation of biogas plants. Murphy, J.D. (Ed.) IEA Bioenergy Task 37, 2018: 10; ISBN: 978-1-910154-49-6 (eBook electronic edition), 978-1-910154-48-9 (printed paper edition)

WEINRICH, S., PATERSON, M. (2017): Aussagekraft von diskontinuierlichen Laborversuchen (Batchtests) zur Substrat- und Prozessbewertung von Biogasanlagen. In Tagungsband „Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven“, FNR/KTBL-Kongress vom 26. bis 27. September 2017, Bayreuth, Hrsg. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), ISBN 978-3-945088-52-4, Darmstadt

V. Liste der Anhänge zum Abschlussbericht

- Anhang A 1: Einladungsschreiben Ringversuch (beispielhaft für 2017)
- Anhang A 2: Auszüge aus den Auswertungen der Ringversuchsdurchgänge 2015
- Anhang A 3: Auszüge aus den Auswertungen der Ringversuchsdurchgänge 2016
- Anhang A 4: Auszüge aus den Auswertungen der Ringversuchsdurchgänge 2017
- Anhang A 5: SubEval-Fragebogen an Labore für die Methodik der Batchtests im Ringversuch; beispielhaft für den Ringversuchsdurchgang 2017
- Anhang A 6: Auszug aus dem Bericht zur Auswertung der Ergebnisse der Ringversuchsdurchgänge 2013-2017 für Cellulose
- Anhang A 7: Jahresmittelwerte der Labore für Cellulose und Maissilage in den Ringversuchsdurchgängen 2015-2017
- Anhang A 8: Ergänzende Grafiken mit mehrstufigen Auswertungen auf Basis der Jahresmittelwerte
- Anhang A 9: Ergänzende Boxplot-Darstellungen
- Anhang A 10: Ergänzende ISR-Verhältnisse für Cellulose und Maissilage sowie ausgewählte Inokulumgemeinschaften der Ringversuchsdurchgänge 2015 bis 2017

Sehr geehrte Damen und Herren,

Bartningstraße 49
64289 Darmstadt
Telefon: 06151 7001-0
Telefax: 06151 7001-123
E-Mail: ktbl@ktbl.de
www.ktbl.de

KTBL | Bartningstraße 49 | 64289 Darmstadt

An alle Interessenten

09.09.2015

MP / EN 2.6.7

Telefon 06151 7001-234

E-Mail m.paterson@ktbl.de

auch in diesem Jahr findet wieder der **Ringversuch Biogaserträge** des Kuratoriums für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL) statt.

Beim diesjährigen Durchgang kann jedes Labor wieder den Analyseumfang des Ringversuchs aus den Bereichen Gärtest, Roh Nährstoffe und Restgaspotential individuell bestimmen.

Der Zeitplan für den Ringversuch Biogaserträge 2015 sieht wie folgt aus:

- Zusage der Labore zur Teilnahme bis zum 9. Oktober 2015
- Versand der Proben an die Labore ab dem 12. Oktober 2015
- Analysezeitraum bzw. Abgabe der Analysedaten bis zum 15. Januar 2016
- Übermittlung der Ringversuch-Auswertung an die Labore im Februar 2016
- Ringversuch-Abschlusstreffen voraussichtlich im März 2016.

Zur Durchführung des Ringversuchs Biogas:

Die Proben sollen, wie in Ihrem Labor üblich, unter Einhaltung der VDI-Richtlinie 4630 bzw. der VDLUFA-Methodenvorschrift „Bestimmung der Biogas- und Methanausbeute in Gärtests“, zur Analyse vergoren werden.

Optional werden Proben zur Bestimmung des Restgaspotenzials verschickt, die gemäß der VDI-Richtlinie 3475 für 60 Tage bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ vergoren werden. Zusätzlich soll eine Vergärung für 60 Tage bei mesophiler Temperatur ($37 \pm 2^\circ\text{C}$) erfolgen.

Analyseumfang	Bereich	Merkmale (Methode)	Probenart	Probenmenge¹	Kosten
1	Gärtest	Gasausbeute, Methanausbeute, CH ₄ -Gehalt (VDLUFA 4.1.1, Band. VII)	Maissilage (ca. 30 % TM), Kleie ² (ca. 90 % TM), Mikrokristaline Cellulose	je ca. 1 kg TM	€ 345,-
	oTM-Block	TM, Rohasche, oTM (VDLUFA Bd. III)	wie oben	inkl.	inkl.
	Gärsäuren	Milchsäure, Essigsäure, Ethanol (andere)	Silagen aus dem Bereich "Gärtest"	inkl.	inkl.
2	Rohnährstoffe ³	Rohprotein, Rohstärke, andere (frei)	1-2 Maissilagen (ca. 30 % TM)	je ca. 300 g TM	-
3	Restgaspotential	Restgasmenge (20/37°C), CH ₄ -Gehalt (VDI 3475)	Gärrest, zentrifugiert	10 l	€ 135,-
	Fettsäuren	C2-C5-Fettsäuren, Wiederfindungsrate, FOS/TAC (frei)	Gärrest und Silagen aus dem Bereich "Gärtest"	inkl.	inkl.
Zusätzliche Frachtkosten Over-night, außerhalb Deutschland					€ 100,-

Anmerkung 1: Bei Mehrbedarf geben Sie bitte Bescheid. Es wird Ihnen evtl. der Mehraufwand, der beim Versand entsteht, berechnet.

Anmerkung 2: Abhängig von der Beschaffung, kann evtl. ein anderes Material verwendet werden.

Anmerkung 3: Die Untersuchung der Inhaltsstoffe (nach Weender/-van Soest) wird in dieses Jahr zum ersten Mal angeboten und ist wegen des Versands von ungetrockneten Proben für diese Art von Analytik als experimentell an zu sehen.

Die Liste der zu bestimmenden bzw. abgefragten Merkmale wird noch festgelegt.

Das Ziel dieses Teils des Ringversuchs ist es, die Kette Trocknung-Vermahlung-Analytik einmal in einem Ringversuch abzudecken.

In Abhängigkeit vom Ergebnis des Homogenitätstests behalten wir uns vor, diesen Teil des Ringversuchs kurzfristig zu streichen.

Sämtliche Labor-Ergebnisse müssen bis spätestens zum 15. Januar 2016 zur Auswertung übermittelt werden.

Die Auswertung des Ringversuchs erfolgt anonym. Jedes teilnehmende Labor erhält im Vorfeld eine individuelle Laborkennung. Der Auswertungsbericht wird allen Teilnehmern nach Beendigung des Ringversuchs mit allen Details elektronisch zugestellt.

Die KTBL-Arbeitsgruppe Ringversuch hat sich darauf verständigt, ggf. zielgerichtet Resultate der durchgeführten Ringversuche (anonym) zu veröffentlichen. Sie erklären sich mit der Anmeldung zum Ringversuch Biogaserträge 2015 damit einverstanden, dass Ihre anonymisierten Laborergebnisse/Daten des Ringversuchsdurchgangs durch die Organisatoren für Veröffentlichung genutzt werden darf.

Der Ringversuch Biogaserträge 2015 wird traditionell mit einem gemeinsamen Abschlusstreffen beendet, um mit der KTBL-Arbeitsgruppe bzw. weiteren Ringversuchsteilnehmern die anonymisierte Auswertung und mögliche Fehleranalyse zu besprechen. Der Ort und der genaue Termin des Treffens werden den Teilnehmern rechtzeitig übermittelt. Für die Sitzung wird keine Teilnahmegebühr erhoben.

Den teilnehmenden Laboren wird zum Abschluss des Ringversuchs ein Qualitätssiegel über die erfolgreiche „Teilnahme“ ausgestellt. Die Bestimmung der „erfolgreichen“ Teilnahmen bezieht sich jedoch nur auf die korrekte Ermittlung der Gaserträge (Analysebereich Gärtest). Die Parameter „Restgaspotenzial“ und „Rohnährstoffe“ werden nicht berücksichtigt. Zur erfolgreichen Bestimmung der Biogas-Erträge müssen mindestens 2 von 3 Proben mit einem Z-Wert von >-2 und <2 erreicht werden. Es gilt die Bemerkung 8.9 der VDLUFA Methode 4.1.1, Methodenbuch "Umweltanalytik". Das Zertifikat wird den entsprechenden Laboren nach der Abschlusssitzung zugeschickt.

Die Teilnehmer werden gebeten, die Kosten für das Probenmaterial (die angegebenen Preise sind zuzgl. 19 % USt.) selbst zu tragen, die Organisation des Ringversuchs ist für Sie weiterhin kostenlos. Die bei den Teilnehmern anfallenden Kosten, z.B. für Probenanalysen oder Reisekosten für das Ringversuch-Abschlusstreffen, werden durch die jeweiligen Labore selbst getragen.

Falls Sie sich mit ihrem Labor am Ringversuch Biogaserträge 2015 beteiligen möchten, senden Sie bitte bis spätestens 9. Oktober 2015 ihre verbindliche Teilnahmebestätigung unter Angaben des Analyseumfangs des Ringversuchs (Gärtest, Rohnährstoffe, Restgaspotential) und benötigter Probenmenge sowie der Kontaktdaten der zuständigen Person und Lieferadresse.

Ich würde mich über Ihre Teilnahme am Ringversuch freuen und stehe Ihnen für Fragen gern zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen,



i.A. Mark Paterson
Geschäftsführer der KTBL-Arbeitsgruppe
„Ringversuch Biogasertrag“

Fragebogen zum KTBL/VDLUFA-Ringversuch Biogas 2017

Bitte beantworten Sie die folgenden Fragen zur jeweiligen Versuchsanstellung vollständig. Die grundlegende Beschreibung des Versuchsaufbaus ist für die Ergebnisdarstellung bzw. für eine nötige Fehleranalyse im Rahmen der Ringversuch-Auswertung für das FNR-Projekt „SubEval“ erforderlich. Die Auswertung des Fragebogens erfolgt natürlich anonym.

Wir bitten Sie, uns zudem durch folgende Angaben zu unterstützen:

- differenzieren Sie die Aussagen in diesem Fragebogen für unterschiedliche Substrate des Ringversuchs, wenn nötig
- übermitteln Sie mit diesem Fragebogen auch den Verlauf der Biogas- oder Methanproduktionskurven für die analysierten Substrate sowie die Null- und Referenzprobe (in Microsoft Excel, Word oder als Textfile).

Bitte senden Sie den ausgefüllten Fragebogen an Ursula Roth vom KTBL (u.roth@ktbl.de).

Einrichtung:

Versuchsaufbau:

1. Substratlagerung und -vorbehandlung

Postalischer Eingang der Probe (Datum)

Datum der Einlagerung

Aufbewahrung zwischen Eingang und Einlagerung:

.....

Versuchsbeginn (Datum)

Maissilage
Silphie, Silage
(SubEval-Probe)
künstliche Probe
Mikrokristalline
Cellulose

1.1. Substratlagerung:

- bei Raumtemperatur
- im Kühlschrank (gekühlt)
- im Tiefkühlschrank (eingefroren)

	Maissilage	Silphie, Silage (SubEval-Probe)	künstliche Probe	mikrokristalline Cellulose
1.2. bei Einfrieren: Art des Auftauens				
▪ im Kühlschrank (über Nacht):				
▪ bei Raumtemperatur:				
▪ erwärmt (Temperatur angeben in °C)
1.3. zusätzliche Aufbereitung				
▪ verwendet wie geliefert (nur homogenisiert)				
▪ getrocknet (Temperatur in °C)
▪ <i>zerkleinert</i>				
<i>bei Zerkleinerung</i>				
1.3.1. Art der Zerkleinerung				
○				
○				
○				
○				
1.3.2. Partikelgröße in mm
1.3.3. Größe nicht definiert				

Anmerkungen zur Substratlagerung und -vorbehandlung

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Charakterisierung des Impfmaterials (Inokulum)

2.1 Herkunft des Impfmaterials:

- kontrolliert angezogen bzw. gemischt
- Gärrückstand einer externen Biogasanlage
- Gärrestmischung aus verschiedenen Biogasanlagen
- Anaerobstufe einer Kläranlage

2.2 Lagerung des Impfmaterials zur Ausfäulung:

- Spezielles, kontrolliert gefüttertes Inokulum
- Dauer des Ausgasens:(Tage)
- bei Raumtemperatur:
- temperiert (Temperatur angeben):(°C)
- Festlegung der Ausfäuldauer nach welchen Kriterien
.....
.....

2.3 Eigenschaften des Impfmaterials:

- TM-Gehalt:(% FM)
- oTM-Gehalt:(% TM)
- Gehalt an flüchtigen Fettsäuren (wenn Einzelsäuren bekannt, bitte angeben)
Säure angeben:(mg/l)
Säure angeben:(mg/l)
Säure angeben:(mg/l)
- pH-Wert
- *sonstige Parameter:*
.....

2.4 Behandlung des Impfmaterials vor dem Einsatz:

- wird das Inokulum gesiebt: Ja / Nein
- wird das Inokulum verdünnt Ja / Nein
- wird das Inokulum ausgehungert Ja / Nein
 - wenn ja:
 - für wie lange ständig (spezielles Inokulum) oder(h)
 - bei welcher Temperatur(°C)
 - unter welchen Bedingungen:
.....
.....

3. Versuchsansatz

Probe	Maissilage	Silphie, Silage (SubEval-Probe)	künstliche Probe	mikrokrist. Cellulose
Wie viel <u>Impfmateri</u> al wird zugegeben in (g FM / Fermenter) TM Impfmaterial in % FM oTM Impfmaterial in % TM				
Wie viel <u>Testmateri</u> al wird zugegeben in (g FM / Fermenter) TM Testmaterial in % FM oTM Testmaterial in % TM				

Anmerkungen:

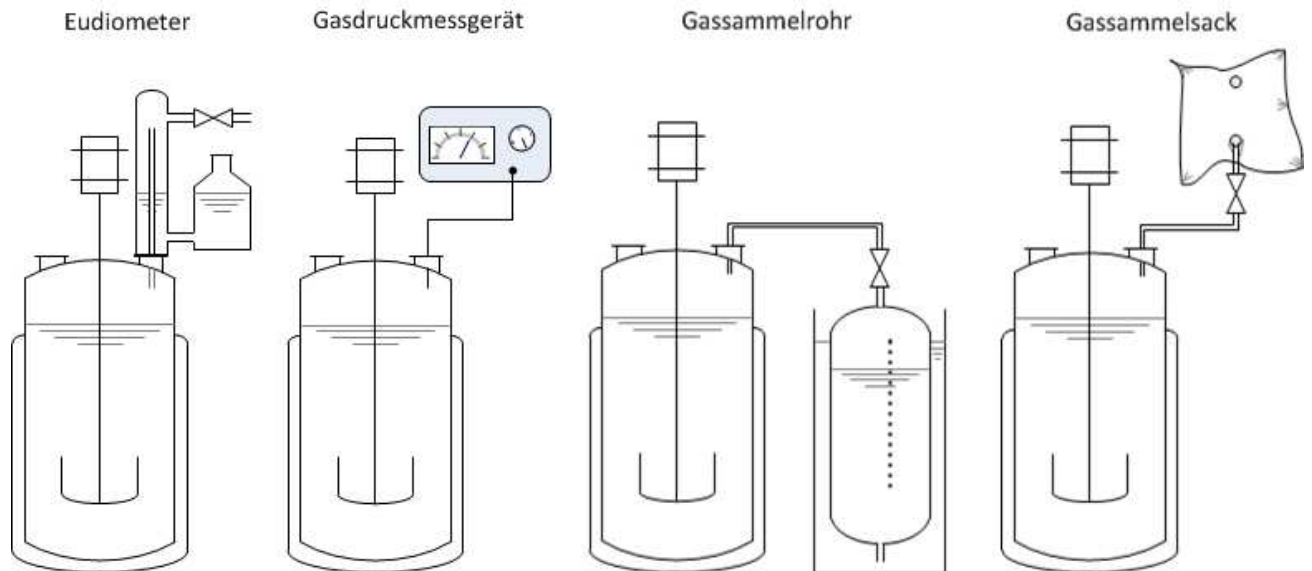
.....

.....

4. Charakterisierung des Versuchsaufbaus (siehe auch Abbildungen nächste Seite)

4.1 Welchen Versuchsansatz verwenden Sie:

- Eudiometer
- Druckgasmessgerät
- Gassammelrohr
- Gassammelsack
- Glasspritze (HBT) (ohne Abb.)
- andere (bitte beschreiben und ggf. Skizze als Anhang beifügen):
-
-
-
-



4.2 für Eudiometer und Gassammelrohr:

maximaler Niveauunterschied zwischen Sperrflüssigkeit in Ausgleichsgefäß und Eudiometer bzw. Gassammelrohr:cm

- Welches Volumen besitzen die einzelnen Fermenter
 - Netto-Volumen (aktives Volumen)(Liter)
 - Brutto-Volumen (inkl. Kopfraumvolumen)(Liter)

4.3 - Wurde eine Korrekturformel für den Niveauausgleich verwendet: Ja / Nein

5. Wie hoch ist die eingehaltene Gärtemperatur(°C)

6. Wurden die Ansätze während der Vergärung durchmischt

6.1 Art der Durchmischung:

- gerührt
- geschwenkt
- Drehbewegung
- keine Durchmischung
- andere (bitte beschreiben):

6.2 Häufigkeit der Durchmischung:

- (Quasi-) kontinuierlich
- 1 x täglich
- andere (bitte beschreiben):

7. Steht das gasführende System des Fermenters unter Druck?

Ja: / Nein

wenn ja:

- Differenzdruck zur Umgebung:(mbar)
- Wie wird der Umgebungsdruck bestimmt:

8. Führen Sie einen/mehrere laborspezifische Standards mit?

Ja: / Nein

wenn ja:

- welche/n:
- nutzen Sie den Standard zur Kontrolle
- zur Korrektur zeitgleich ermittelter Messwerte
 - Ab welchem Grenzwert (z.B. Min./Max.-Wert zum üblichen, langjährigen Standard) wird eine Korrektur durchgeführt (bitte beschreiben):
 -

9. Volumenmessung

9.1 Was für ein Messgerät zur Volumenbestimmung verwenden Sie:

- Trommelgaszähler
- Eudiometer / Gassammlerrohr
- Milligascounter
- Glasspritze (HBT)
- andere (bitte beschreiben):
-

9.2 wie häufig erfolgt bei Ihnen die Bestimmung des Gasvolumens

- (quasi)-kontinuierlich
- (arbeits)-täglich
- alle 2 Tage
- angepasst auf Gasmenge, anfangs mehrmals täglich
- andere (bitte beschreiben):
-
-

10. Methanmessung

10.1 Wie wird bei Ihnen der Methangehalt bestimmt:

- Infrarotmessgerät
- FTIR
- GC
- andere (bitte beschreiben):
-

10.2 Wird vor der CH₄-Messung der Wasserdampf entfernt? Ja: / Nein

10.3 Messen Sie neben CH₄ auch die CO₂-Konzentration? Ja: / Nein

10.4 Wie häufig erfolgt bei Ihnen die Bestimmung des Methangehaltes:

- bei jeder Gasentnahme
- (arbeits)-täglich
- alle 2 Tage
- angepasst auf Gasmenge, anfangs täglich
- Gassammlung, Mischprobe zum Versuchsende
- andere (bitte beschreiben):

10.5 Wie häufig wird Ihr CH₄-Messgerät mit Prüfgas kontrolliert?

- vor jeder Gasanalyse
- vor und nach jeder Gasanalyse
- wenn regelmäßig, in welchem Rhythmus?.....
-

10.6 Wie häufig bzw. wann wird Ihr CH₄-Messgerät kalibriert?

.....

11. Nullprobe (nur Impfmateriäl)

11.1 Wie hoch ist der Gasertrag aus dem Impfmateriäl im Verhältnis zum Gasertrag der Proben? Bitte Spanne angeben.

- Fermenter mit Probe - (l Biogas/Fermenter)
- Nullprobe (Impfmateriäl) - (l Biogas/Fermenter)

Anmerkungen:

.....

.....

11.2 Wie wird bei Ihnen die Nullwertkorrektur vorgenommen? (Abziehen des Gasertrags aus dem Impfmateriale vom Gasertrag der Probenfermenter - kann sich für den Biogasertrag und den Methanertrag unterscheiden)

- für jede einzelne Gasmessung Biogas / CH₄
- am Ende des Versuchs für das Gesamtvolumen Biogas / CH₄

wenn für jede Einzelmessung: Wie ermitteln sie den CH₄-Gehalt aus dem Impfmateriale für die Einzelmessung:

- durch tatsächliche Messung
- durch Interpolation des CH₄-Ertrages, da nicht genügend Gasvolumen vorhanden ist, um den CH₄-Gehalt für jede Einzelmessung zu bestimmen

12. Wird zur Bestimmung des CH₄-Gehaltes im Biogas eine Kopfraumkorrektur durchgeführt?

Ja: / Nein

wenn ja: Kurze Beschreibung des Verfahrens (z.B. Spülen mit Stickstoff)

.....
.....
.....

13. Wird der Wasserdampfgehalt im Gas berücksichtigt

- durch Wasserdampffalle vor der Volumenbestimmung
- durch rechnerische Korrektur (über Gastemperatur)

wenn Korrektur: Auf welcher Basis wird korrigiert? (Formel oder Quellenangabe):

.....
.....
.....

14. Wurde bei der Berechnung eine rechnerische Korrektur des Gasvolumens auf Normbedingung (T = 0°C, p = 1013,25 mbar) durchgeführt?

Ja: / Nein

Insbesondere bei örtlicher Trennung von Fermenter und Ort der Volumenmessung nötig.

An welcher Stelle werden die Temperatur (Gas) und der Druck (Gas und Umgebung) gemessen?

.....
.....

(ggf. Skizze beifügen)

15. Erfolgt im normalem Laborbetrieb eine oTM-Korrektur bei Proben mit leicht-flüchtigen Bestandteilen (Fettsäuren, Alkohole)?

Ja: / Nein

wenn ja, wie erfolgt die Korrektur

- nach Weißbach-Methode
- nach Standardzahlen
- durch analytische Bestimmung der Säuren und Alkohole (bitte angeben):

Anmerkung:.....
.....
.....

16. Ergänzende Daten

Bitte übermitteln Sie mit dem Fragebogen auch einen genauen Verlauf der kumulativen Gasproduktionskurven (Summenkurve Biogas und/oder Methan) für die analysierten Substrate sowie die Null- und Referenzprobe in diesem Ringversuch. Bitte nutzen Sie gängige Datenformate wie Microsoft Excel, Word oder Textfile (*.txt oder *.csv) und kennzeichnen Sie bei den Substraten, ob es sich um die Bruttogasbildung oder die Nettogasbildung (abzüglich der Nullprobe) handelt.

17. Weitere Anmerkungen

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Anhang A 7: Jahresmittelwerte der Labore für Cellulose und Maissilage in den Ringversuchsdurchgängen 2015-2017.

Die den einzelnen Jahresmittelwerten zugrundeliegende Anzahl der Wiederholungen variiert von mindestens drei bis zu sechs je Labor und Jahr und ist hier nicht ausgewiesen.

Labor	Cellulose											
	Biogaspotenzial				Methanpotenzial				Methangehalt			
	2015	2016	2017	MW 15-17	2015	2016	2017	MW 15-17	2015	2016	2017	MW 15-17
	NI/kg oTS								%			
L01	719,67	714,00	706,00	713,22	299,91	357,21	359,06	338,73	41,67	50,03	50,87	47,52
L02	746,83	702,26	694,59	712,56	363,92	369,96	334,65	354,02	48,73	52,68	48,18	49,70
L03	748,00	744,67	744,00	745,56	393,57	389,64	390,33	391,18	52,62	52,32	52,47	52,47
L04*		687,87		687,87		323,57		323,57		47,03		47,03
L05	730,58	739,40	746,95	738,98	362,37	366,03	376,22	368,21	49,60	49,50	50,40	49,74
L07		745,33		745,33		369,03		369,03		49,53		49,53
L09	616,47	703,22		653,65	351,36	440,42		389,53	57,00	62,63		59,41
L10	702,70	664,27	693,30	686,76	368,43	340,60	332,60	347,21	52,43	51,30	47,93	50,56
L11		774,23		774,23		419,73		419,73		54,20		54,20
L12	649,03	674,17		659,08	331,00	343,83		336,13	51,00	51,00		51,00
L12,5	**		**	0,00	405,94		353,53	379,74	**		**	0,00
L13*		k.A.				375,65		375,65		52,09		52,09
L14	723,84	733,84	752,24	738,53	384,41	393,54	399,38	393,44	53,11	53,63	53,09	53,28
L16	758,00			758,00	383,04			383,04	50,53			50,53
L16,5		681,01	711,45	696,23		342,94	362,84	352,89		50,30	56,07	53,18
L17		753,25		753,25		360,77		360,77		47,93		47,93
L18	752,74	737,43		745,08	372,69	364,25		368,47	49,51	49,39		49,45
L21	697,72	710,80	705,80	704,77	363,41	356,13	357,19	358,91	51,16	50,50	51,25	50,97
L22	703,41	745,00	686,80	703,42	344,69	353,00	355,20	350,01	49,00	47,33	52,21	49,79
L22,5												
L23*	752,33		699,33	725,83	384,67		362,33	373,50	51,13		51,83	51,48
L25	720,67		744,67	732,67	362,00		376,67	369,33	50,23		50,57	50,40
L26*	687,90			687,90	242,57			242,57	35,33			35,33
L27*			925,00	925,00			465,51	465,51			50,33	50,33
L28	759,40		764,33	762,09	350,60		352,83	351,82	46,15		46,19	46,17
L31	738,72			738,72	376,68			376,68	50,99			50,99
L32	646,33		680,33	663,33	380,98		384,00	382,49	58,87		56,33	57,60
L33	698,64			698,64	343,03			343,03	49,12			49,12
L34	721,00		764,00	742,50	373,00			373,00	51,69			51,69
L38					291,93			291,93				
L38,5					404,72			404,72				
L39	685,31			685,31	357,27			357,27	52,12			52,12
L51			662,00	662,00			371,67	371,67			56,17	56,17
L54			**				368,64	368,64			**	
L55			**				395,17	395,17			**	
L57*			758,72	758,72			389,45	389,45			51,33	51,33
MW**	720,88				365,47				50,86			
n***	181				197				176			

* Für dieses Labor liegt kein Fragebogen vor.

** Labor mit AMPTS-Apparatur, daher keine Bestimmung von Biogasertrag und Methangehalt.

1) Dreijahresmittelwert über alle Labore und die drei Durchgänge.

2) Anzahl der Wiederholungen, die in den Dreijahresmittelwert eingeflossen sind.

Maissilage												
	Biogaspotenzial				Methanpotenzial				Methangehalt			
Labor	2015	2016	2017	MW 15-17	2015	2016	2017	MW 15-17	2015	2016	2017	MW 15-17
	NI/kg oTS								%			
L01	573,33	674,00	699,00	648,78	361,20	353,95	357,64	357,60	63,00	52,53	51,17	55,57
L02	689,60	641,15	708,44	682,60	373,65	370,59	380,68	375,54	54,19	57,80	53,74	55,09
L03	706,00	708,00	685,67	699,89	373,69	382,19	376,21	377,36	52,93	53,98	54,87	53,93
L04*		747,53		747,53		386,87		386,87		51,77		51,77
L05	734,64	743,73	691,98	723,45	387,89	395,07	378,88	387,28	52,80	53,10	54,80	53,26
L07		740,73		740,73		412,70		412,70		55,75		55,75
L09	659,66	653,22		656,90	367,44	375,70		370,98	55,70	57,52		56,48
L10	708,13	672,77	665,27	682,06	386,43	373,37	350,73	370,18	54,53	55,50	52,73	54,26
L11		694,57		694,57		395,80		395,80		57,00		57,00
L12	585,39	540,23		557,17	304,40	291,72		296,48	52,00	54,00		52,50
L12,5	**		**		347,67		364,18	355,92	**		**	0,00
L13*		k.A.				360,66		360,66		57,06		57,06
L14	734,63	723,52	741,32	732,26	427,28	420,98	421,42	422,49	58,16	58,19	56,85	57,71
L16	612,00			612,00	317,42			317,42	51,87			51,87
L16,5		681,57	639,59	660,58		401,96	345,19	373,57		58,97	53,80	56,01
L17		694,04		694,04		353,89		353,89		51,00		51,00
L18	752,05	722,99		737,52	400,94	374,69		387,81	53,31	51,83		52,57
L21	691,96	664,59	673,46	676,67	380,61	350,41	359,88	363,63	53,37	52,43	53,36	53,05
L22	636,27	686,33	643,50	650,05	338,90	363,67	365,00	352,65	53,26	53,00	56,50	54,20
L22,5	641,42			641,42	343,20			343,20	53,50			53,50
L23*	694,00		671,00	682,50	383,00		367,00	375,00	55,17		54,73	54,95
L25	597,67		718,00	657,83	314,67		376,33	345,50	52,60		52,43	52,51
L26*	701,07			701,07	335,20			335,20	47,67			47,67
L27*			677,33	677,33			339,09	339,09			50,00	50,00
L28	675,00		740,60	707,80	340,20		366,40	353,30	50,40		49,45	49,93
L31	650,06			650,06	380,69			380,69	58,63			58,63
L32	708,00		642,00	675,00	416,33		411,00	413,67	58,80		64,00	61,40
L33	685,18			685,18	368,47			368,47	53,76			53,76
L34	669,33		588,67	629,00	378,33		k.A.	378,33	56,61		k.A.	56,61
L38	**				251,24			251,24	**			
L38,5	**				248,74			248,74	**			
L39	667,42			667,42	369,90			369,90	55,51			55,51
L51			656,33	656,33			345,67	345,67			52,73	52,73
L54			**				336,58	336,58			**	
L55			**				321,94	321,94			**	
L57*			712,18	712,18			392,09	392,09			55,05	55,05
MW ¹⁾	677,98				364,26				54,46			
n ²⁾	186				207				181			

* Für dieses Labor liegt kein Fragebogen vor.

** Labor mit AMPTS-Apparatur, daher keine Bestimmung von Biogasenertrag und Methangehalt.

1) Dreijahresmittelwert über alle Labore und die drei Durchgänge.

2) Anzahl der Wiederholungen, die in den Dreijahresmittelwert eingeflossen sind.

Anhang A8: Ergänzende Darstellungen Jahreswerte (Punktdiagramme)

Abbildung A8-1: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Probenlagerung zwischen Erhalt der Proben und Ansatz des Batchversuches, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau.	2
Abbildung A8-2: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Art des Auftauens bei Tiefkühlagerung der Probe, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau.	3
Abbildung A8-3: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose in Abhängigkeit von der Herkunft des verwendeten Inokulums, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau.....	4
Abbildung A8-4: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Herkunft des verwendeten Inokulums, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau.....	5
Abbildung A8-5: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose in Abhängigkeit von der Lagertemperatur des Inokulums, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder.....	6
Abbildung A8-6: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Lagertemperatur des Inokulums, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau.	7
Abbildung A8-7: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose in Abhängigkeit von der Durchführung einer Kopfraumkorrektur, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau.....	8
Abbildung A8-8: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Durchführung einer Kopfraumkorrektur, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau.....	9

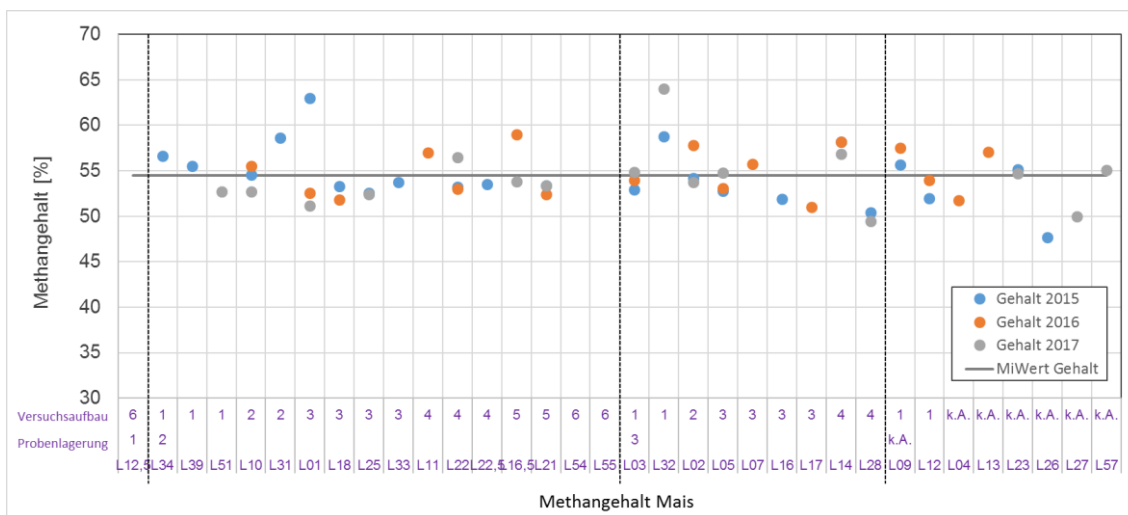
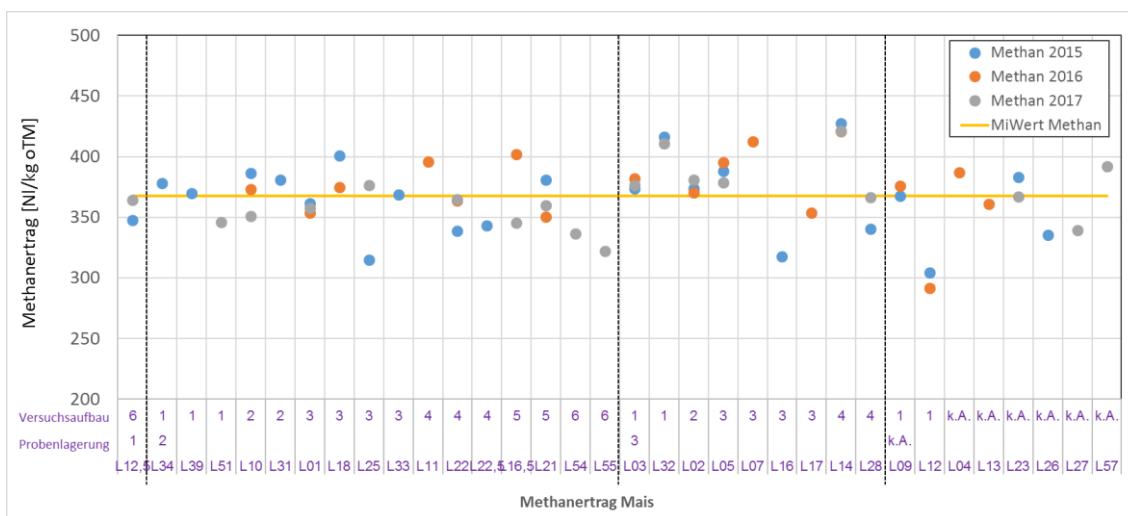
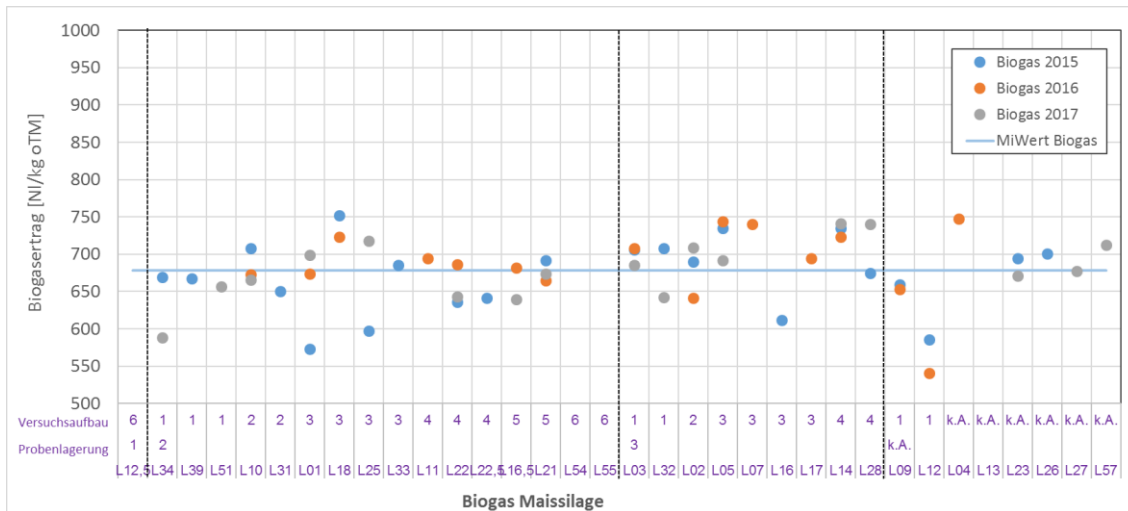


Abbildung A8-1: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Probenlagerung zwischen Erhalt der Proben und Ansatz des Batchversuches, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder. Durchgezogene Linien stellen den Dreijahresmittelwert über alle Labor und Durchgänge für den jeweiligen Parameter dar.

Art der Lagerung: 1: bei Raumtemperatur; 2: im Kühlschrank (gekühlt); 3: im Tiefkühlschrank (eingefroren); k.A.: keine Angabe
 Versuchsaufbauten: 1: Eudiometer; 2: Gassammelrohr; 3: Gassammelsack; 4: Glasspritze (HBT); 5: Druckgasmessgerät; 6: AMPTS; k.A.: keine Angabe

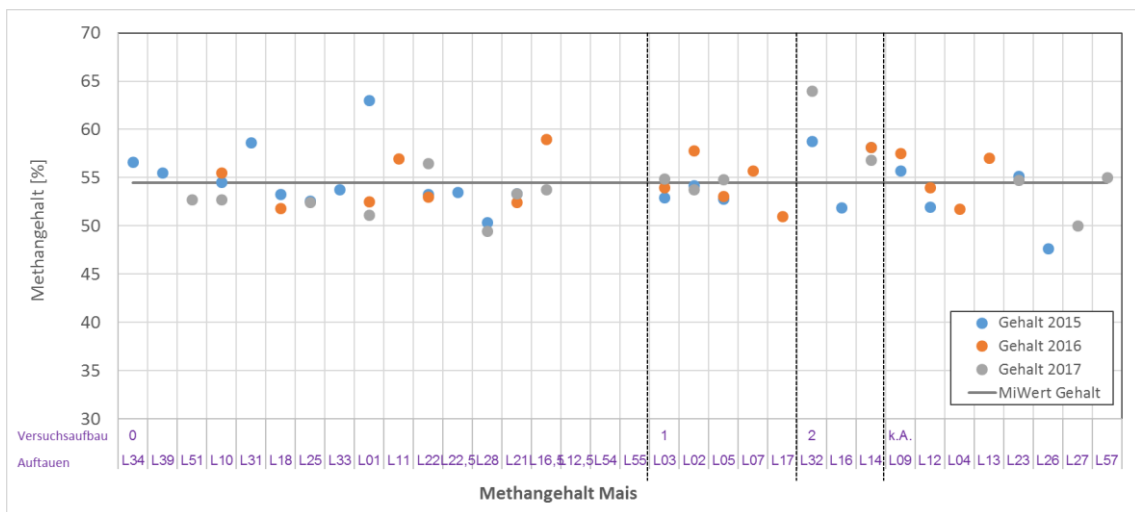
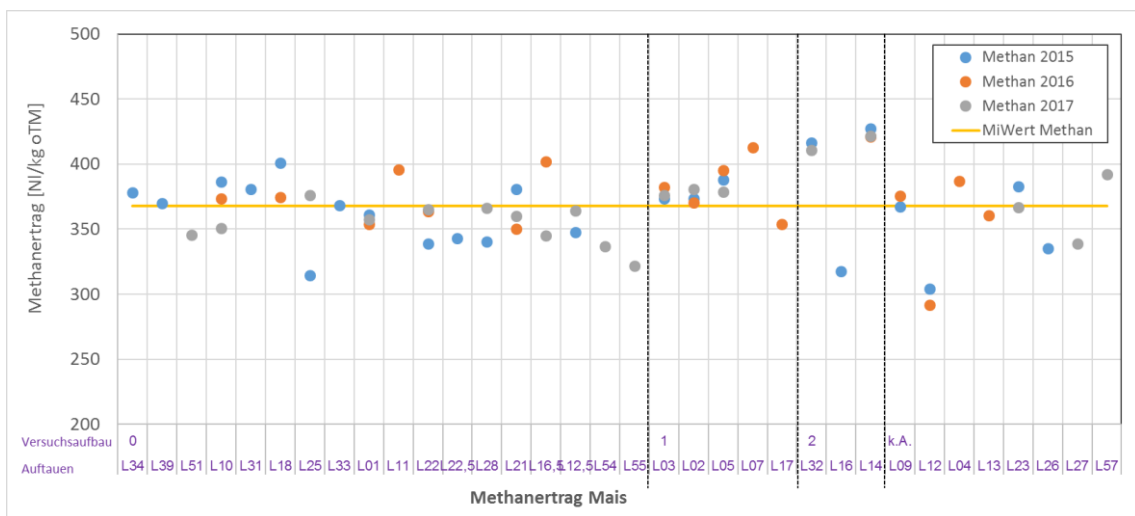
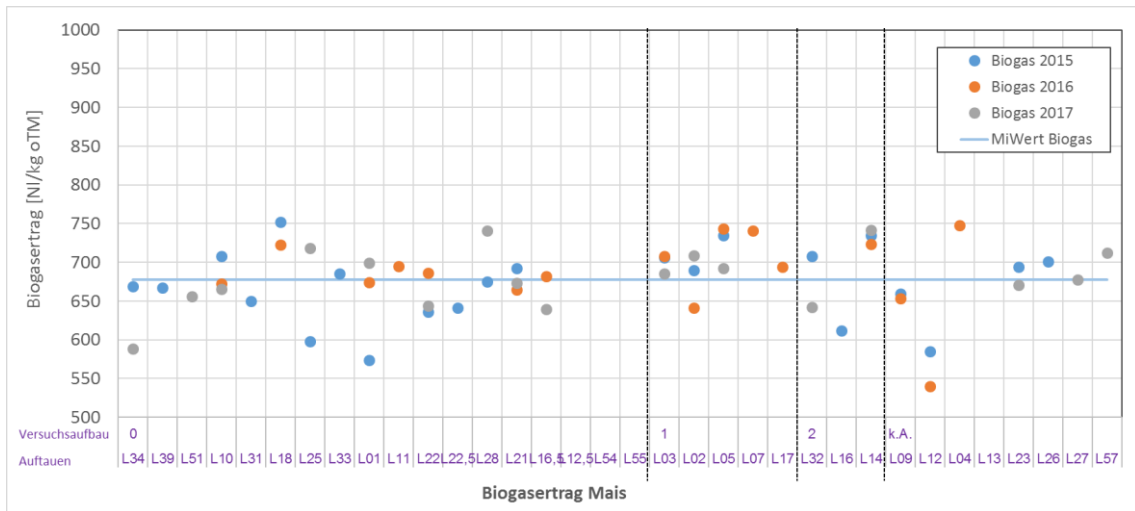


Abbildung A8-2: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Art des Auftauens bei Tiefkühlagerung der Probe, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder. Durchgezogene Linien stellen den Dreijahresmittelwert über alle Labor und Durchgänge für den jeweiligen Parameter dar.

Art des Auftauens: 0: keine Tiefkühlung der Proben; 1: im Kühlschrank (über Nacht); 2: bei Raumtemperatur; 3: erwärmt; k.A.: keine Angabe

Versuchsaufbauten: 1: Eudiometer; 2: Gassammelrohr; 3: Gassammelsack; 4: Glasspritze (HBT); 5: Druckgasmessgerät; 6: AMPTS; k.A.: keine Angabe

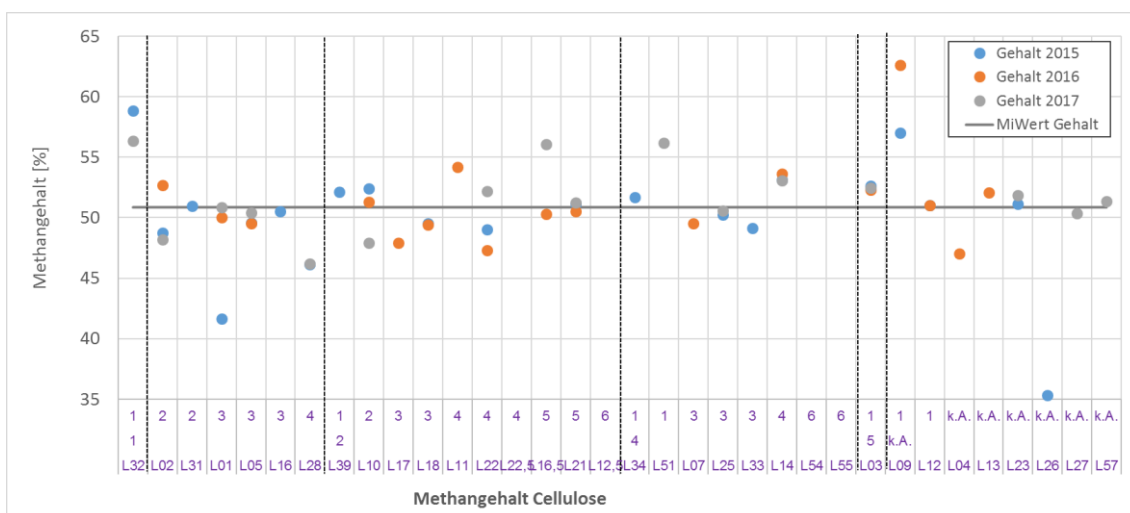
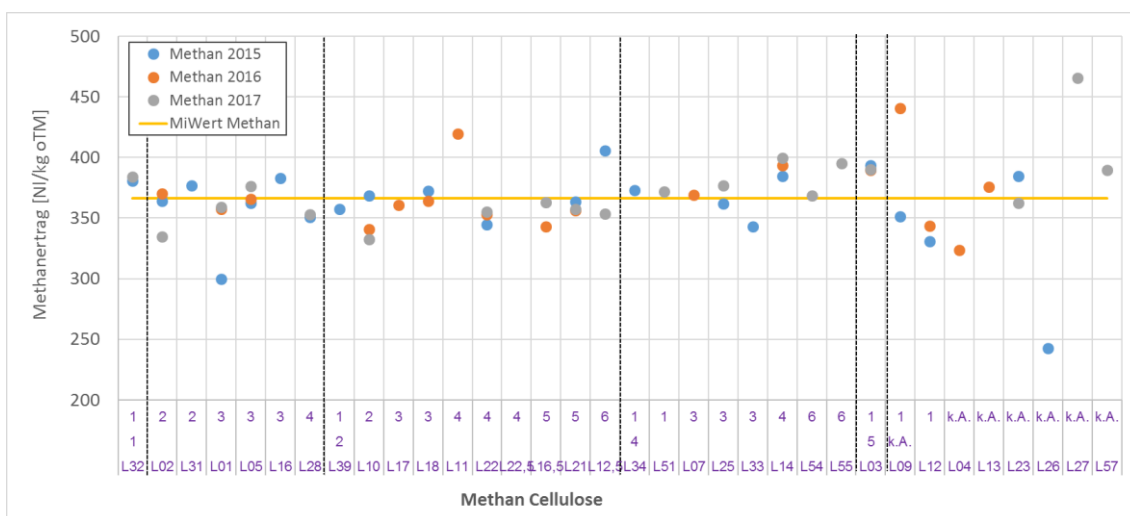
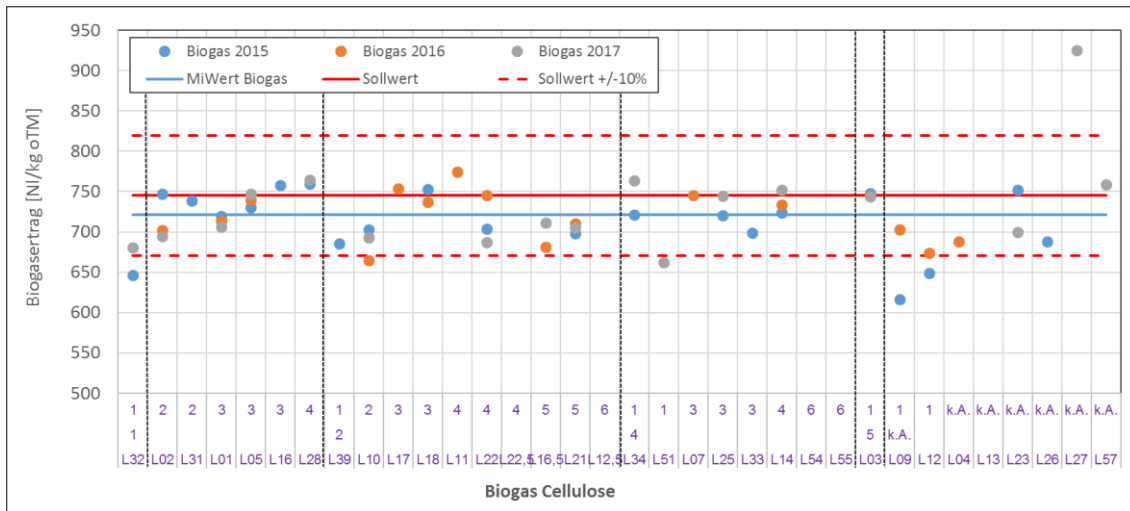


Abbildung A8-3: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose in Abhängigkeit von der Herkunft des verwendeten Inokulums, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder. Durchgezogene Linien stellen den Dreijahresmittelwert über alle Labor und Durchgänge für den jeweiligen Parameter dar. Für Biogas ist außerdem der stöchiometrisch mögliche Sollwert inkl. des Zielkorridors +/-10% angegeben, in dem die Ergebnisse im Ringversuch liegen sollten (Qualitätskriterium bis Durchgang 2017/18).

Herkunft des Inokulums: 1: kontrolliert angezogen bzw. gemischt; 2: Gärrückstand einer oder mehrere Biogasanlagen; 4: Anaerobstufe einer Kläranlage; 5: Mischung Gärrest Biogasanlage (GR BGA) und Anaerobstufe Kläranlage (AS KA); k.A.: keine Angabe

Versuchsaufbauten: 1: Eudiometer; 2: Gassammelrohr; 3: Gassammelsack; 4: Glasspritze (HBT); 5: Druckgasmessgerät; 6: AMPTS; k.A.: keine Angabe

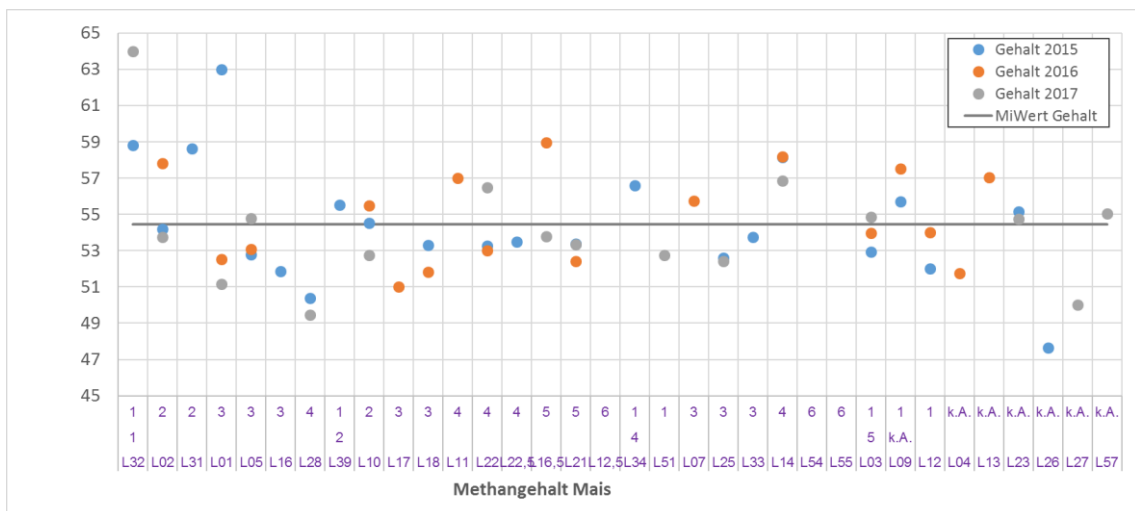
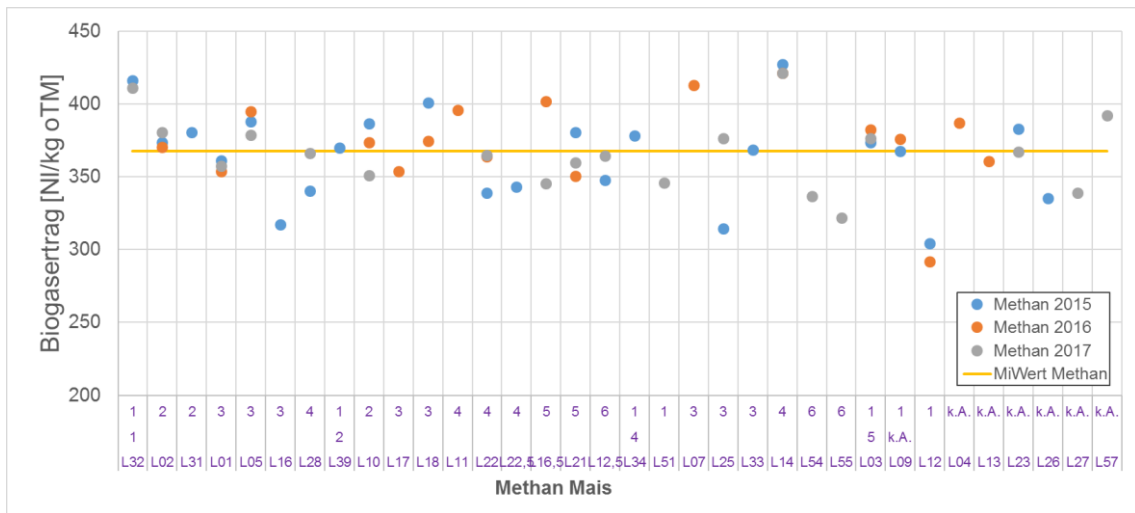
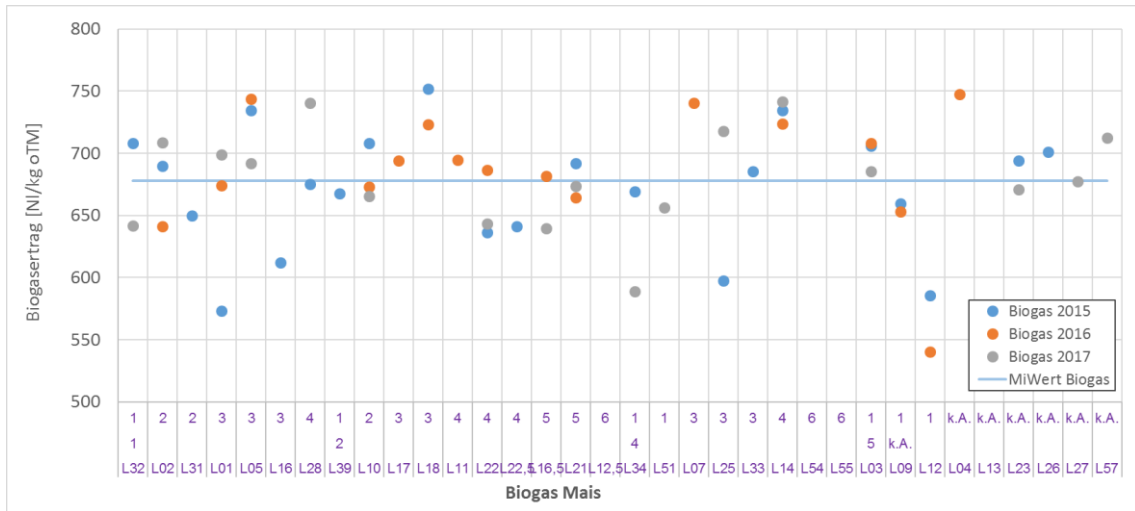


Abbildung A8-4: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Herkunft des verwendeten Inokulums, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder. Durchgezogene Linien stellen den Dreijahresmittelwert über alle Labor und Durchgänge für den jeweiligen Parameter dar.

Herkunft des Inokulums: 1: kontrolliert angezogen bzw. gemischt; 2: Gärrückstand einer oder mehrere Biogasanlagen; 4: Anaerobstufe einer Kläranlage; 5: Mischung Gärrest Biogasanlage (GR BGA) und Anaerobstufe Kläranlage (AS KA); k.A.: keine Angabe

Versuchsaufbauten: 1: Eudiometer; 2: Gassammelrohr; 3: Gassammelsack; 4: Glasspritze (HBT); 5: Druckgasmessgerät; 6: AMPTS; k.A.: keine Angabe

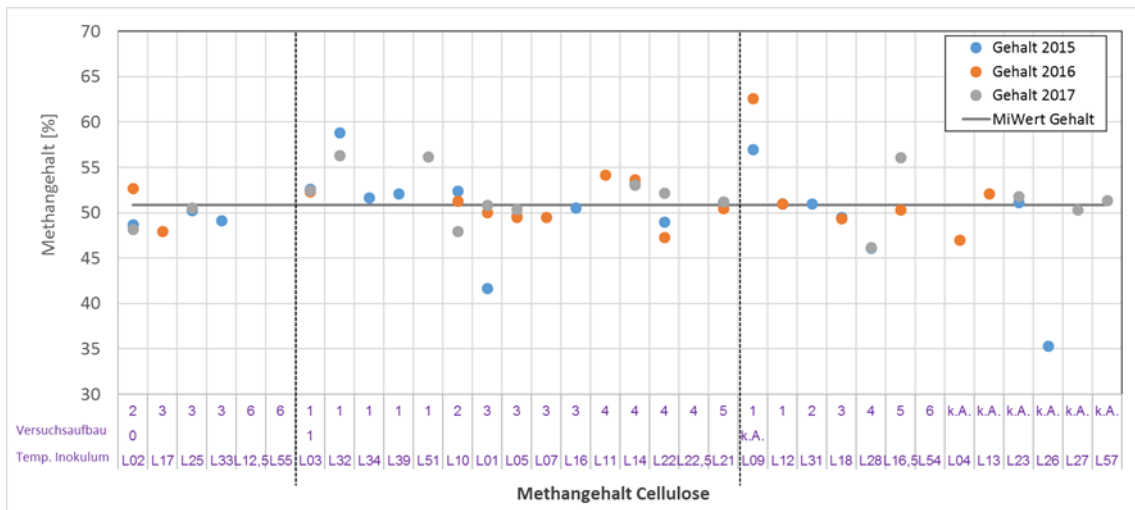
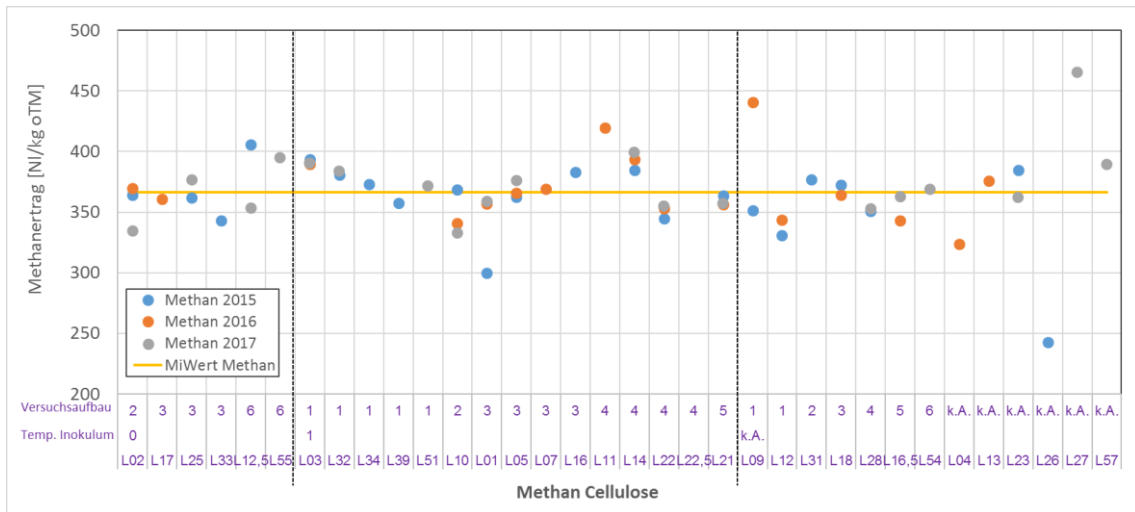
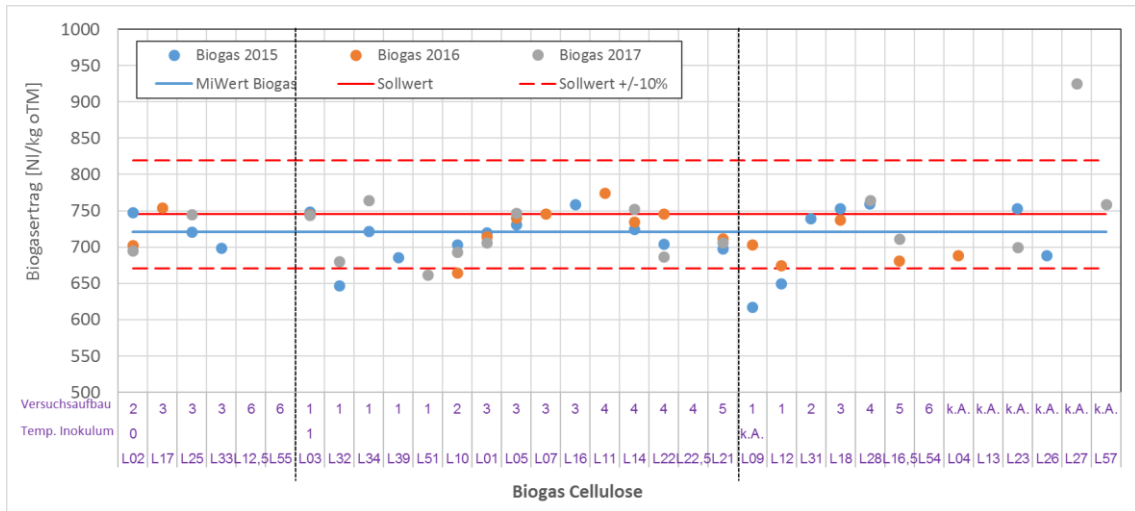


Abbildung A8-5: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose in Abhängigkeit von der Lagertemperatur des Inokulums, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder. Durchgezogene Linien stellen den Dreijahresmittelwert über alle Labor und Durchgänge für den jeweiligen Parameter dar. Für Biogas ist außerdem der stöchiometrisch mögliche Sollwert inkl. des Zielkorridors +/-10% angegeben, in dem die Ergebnisse im Ringversuch liegen sollten (Qualitätskriterium bis Durchgang 2017/18).

Herkunft des Inokulums: 0: Raumtemperatur; 1: temperiert (~38°C); k.A.: keine Angabe

Versuchsaufbauten: 1: Eudiometer; 2: Gassammelrohr; 3: Gassammelsack; 4: Glasspritze (HBT); 5: Druckgasmessgerät; 6: AMPTS; k.A.: keine Angabe

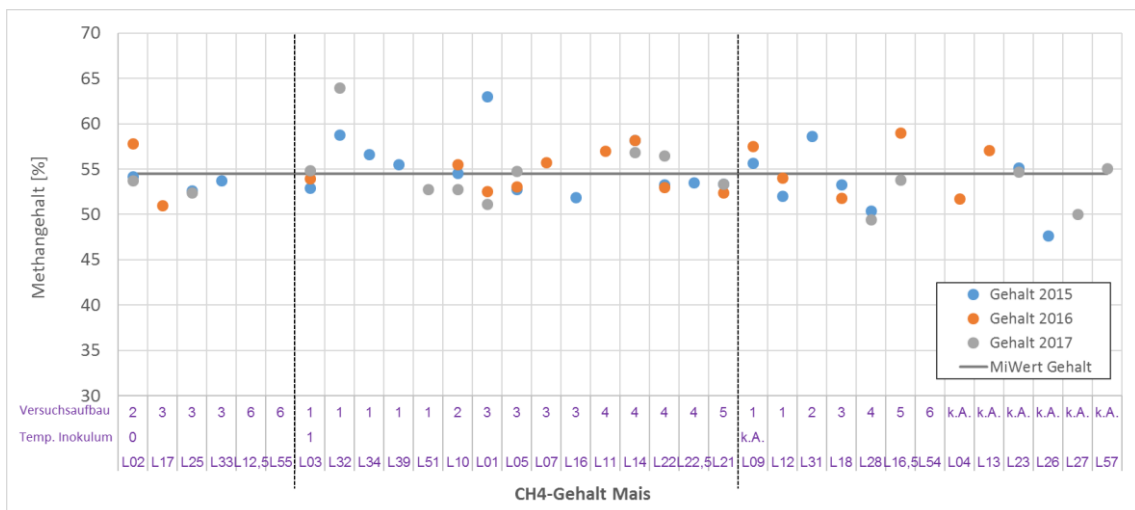
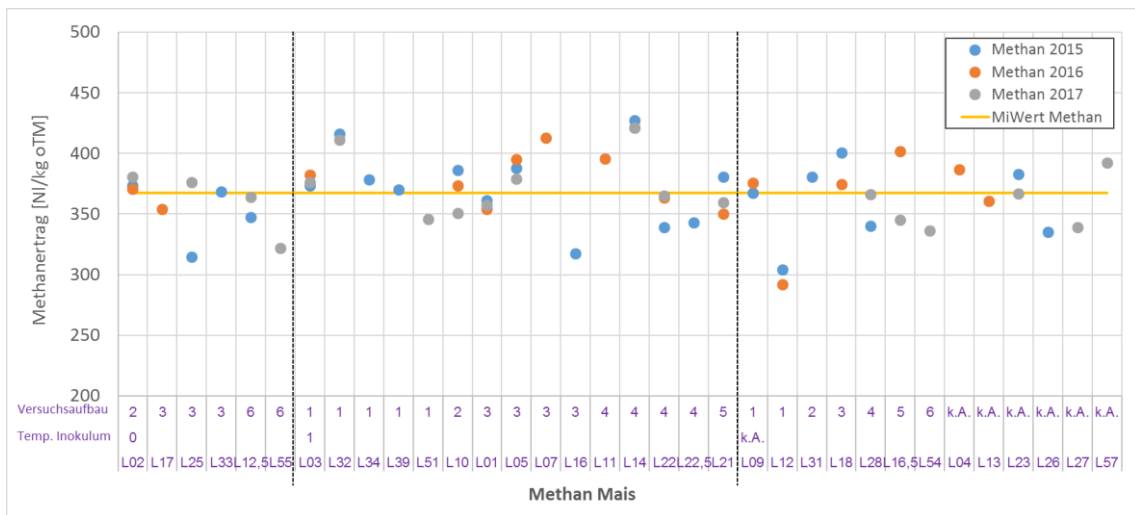
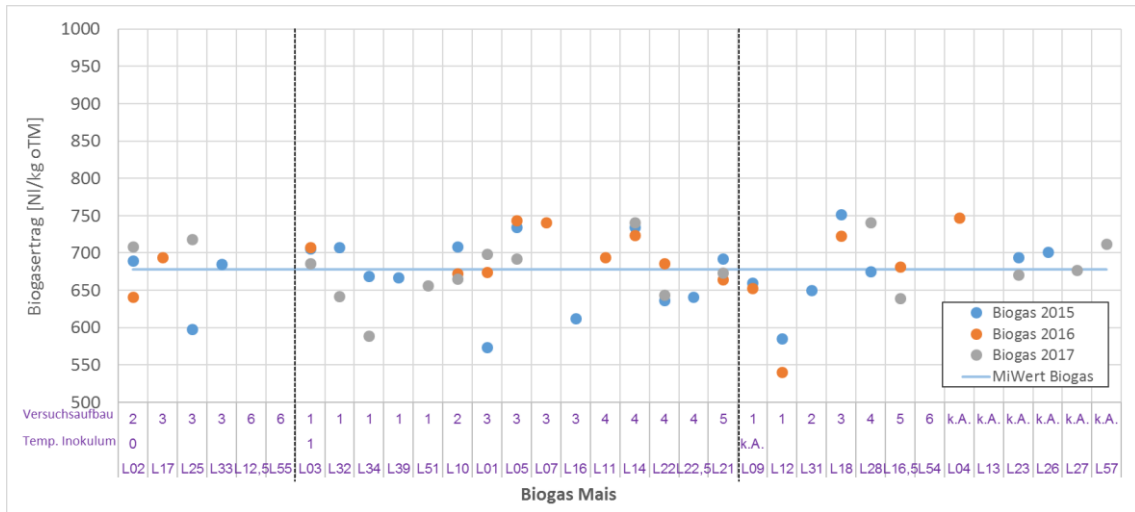


Abbildung A8-6: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Lagertemperatur des Inokulums, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder. Durchgezogene Linien stellen den Dreijahresmittelwert über alle Labor und Durchgänge für den jeweiligen Parameter dar.

Herkunft des Inokulums: 0: Raumtemperatur; 1: temperiert (~38°C); k.A.: keine Angabe

Versuchsaufbauten: 1: Eudiometer; 2: Gassammelrohr; 3: Gassammelsack; 4: Glasspritze (HBT); 5: Druckgasmessgerät; 6: AMPTS; k.A.: keine Angabe

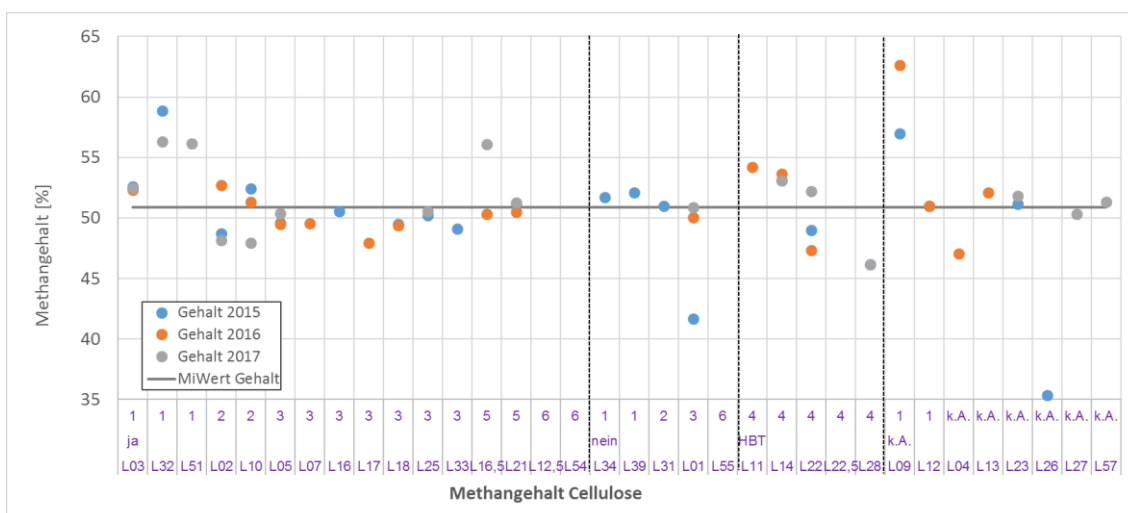
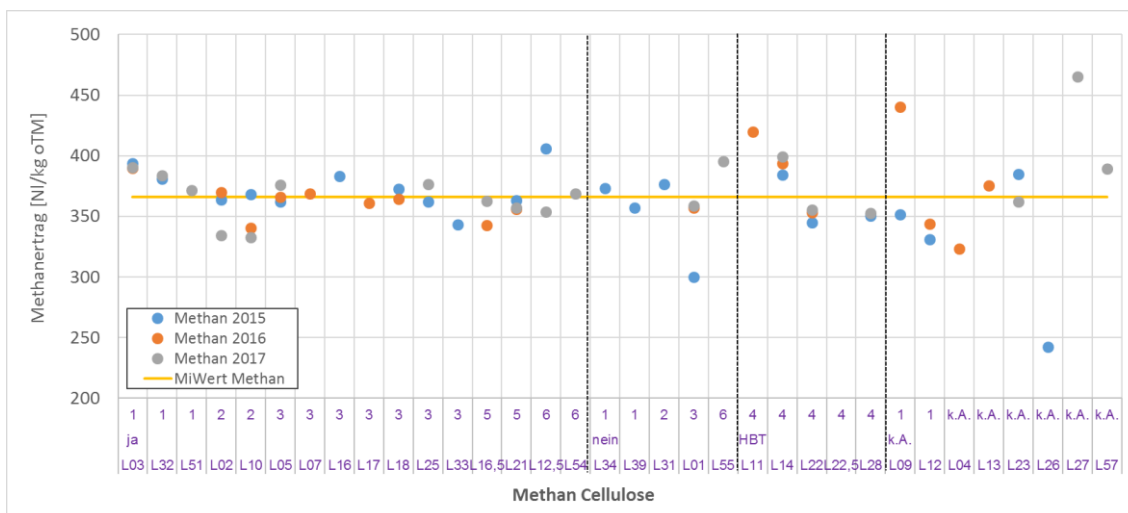
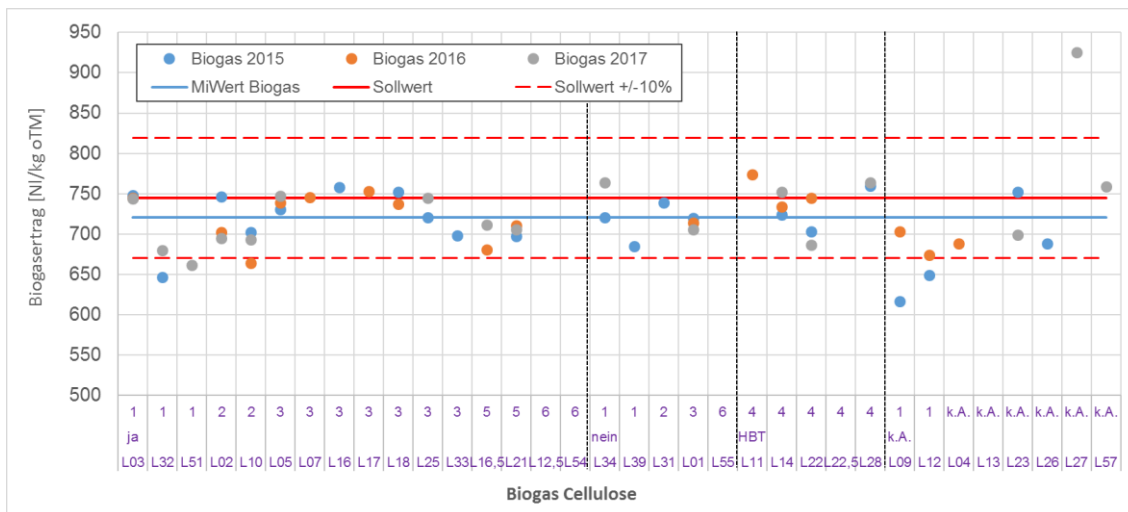


Abbildung A8-7: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose in Abhängigkeit von der Durchführung einer Kopfraumkorrektur, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder. Durchgezogene Linien stellen den Dreijahresmittelwert über alle Labor und Durchgänge für den jeweiligen Parameter dar. Für Biogas ist außerdem der stöchiometrisch mögliche Sollwert inkl. des Zielkorridors +/-10% angegeben, in dem die Ergebnisse im Ringversuch liegen sollten (Qualitätskriterium bis Durchgang 2017/18).
 HBT: kein Kopfraum vorhanden, daher keine Korrektur nötig; k.A.: keine Angabe
 Versuchsaufbauten: 1: Eudiometer; 2: Gassammelrohr; 3: Gassammelsack; 4: Glasspritze (HBT); 5: Druckgasmessgerät; 6: AMPTS; k.A.: keine Angabe

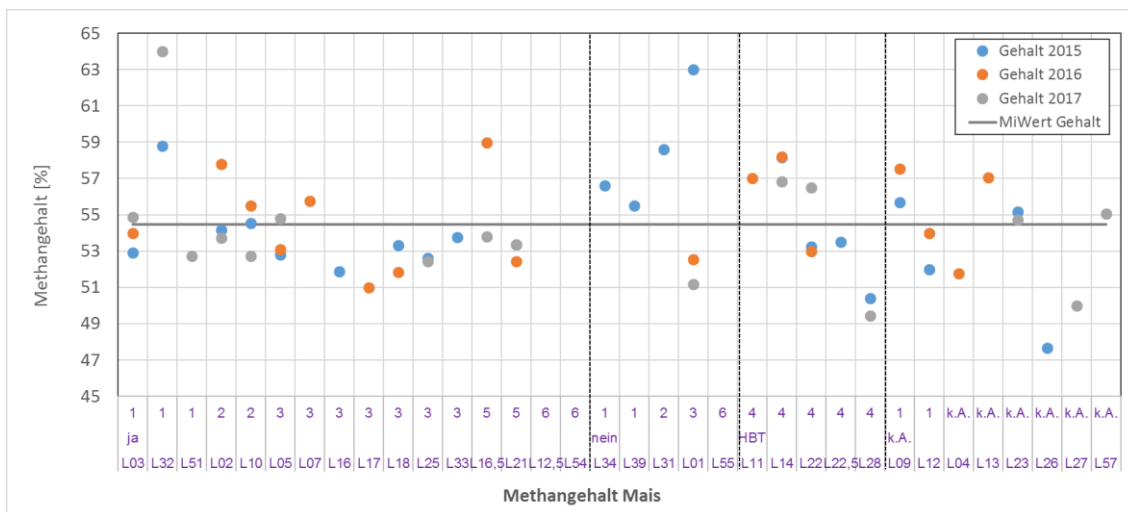
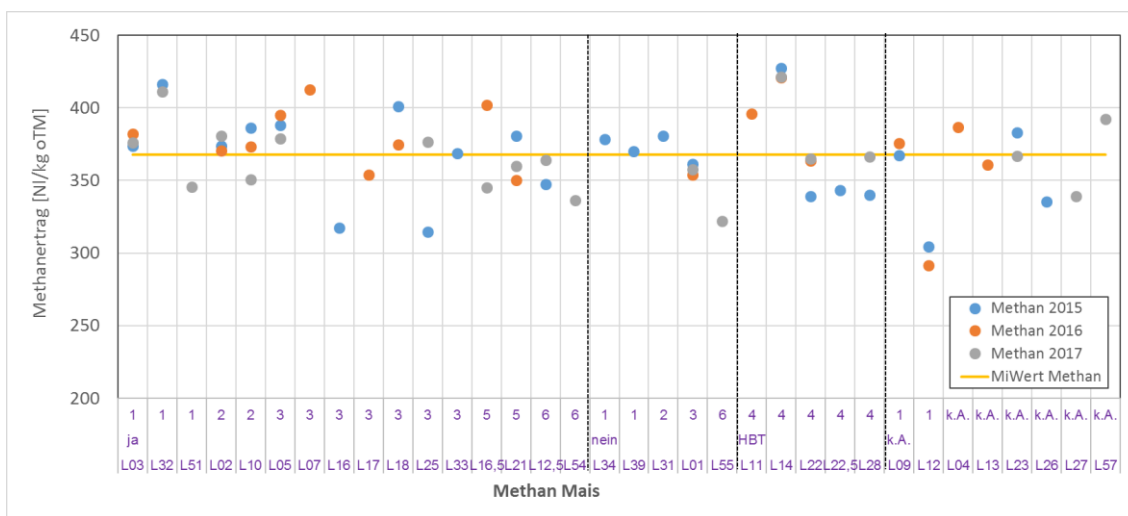
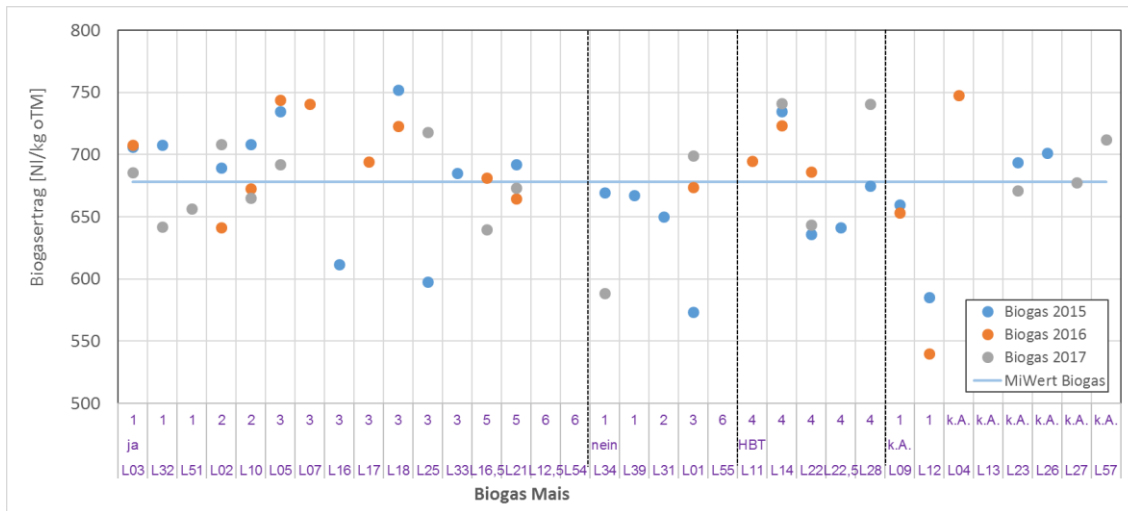


Abbildung A8-8: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von der Durchführung einer Kopfraumkorrektur, anschließend sortiert nach Versuchsaufbau. Punkte geben den Mittelwert der Parallelansätze eines Labors für das jeweilige Jahr wieder. Durchgezogene Linien stellen den Dreijahresmittelwert über alle Labor und Durchgänge für den jeweiligen Parameter dar.
 HBT: kein Kopfraum vorhanden, daher keine Korrektur nötig; k.A.: keine Angabe
 Versuchsaufbauten: 1: Eudiometer; 2: Gassammelrohr; 3: Gassammelsack; 4: Glasspritze (HBT); 5: Druckgasmessgerät; 6: AMPTS; k.A.: keine Angabe

Anhang A9: Ergänzende Boxplot-Darstellungen

Abbildungen

Abbildung A9-1: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von einer zusätzlichen Substrataufbereitung..... 2

Abbildung A9-2: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose (links) und Maissilage (rechts) in Abhängigkeit von der Dauer des Ausgasens des Inokulums 3

Abbildung A9-3: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose (links) und Maissilage (rechts) in Abhängigkeit von der Lagertemperatur des Inokulums..... 5

Abbildung A9-4: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose (links) und Maissilage (rechts) in Abhängigkeit von der Häufigkeit der Methanmessung.. 7

Tabellen

Tabelle A9-1: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „zusätzliche Substrataufbereitung“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median 2

Tabelle A9-2: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „Dauer des Ausgasens beim Inokulum“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median 4

Tabelle A9-3: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „temperierte Lagerung des Inokulums“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median 6

Tabelle A9-4: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „Häufigkeit der Methanmessung“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median 8

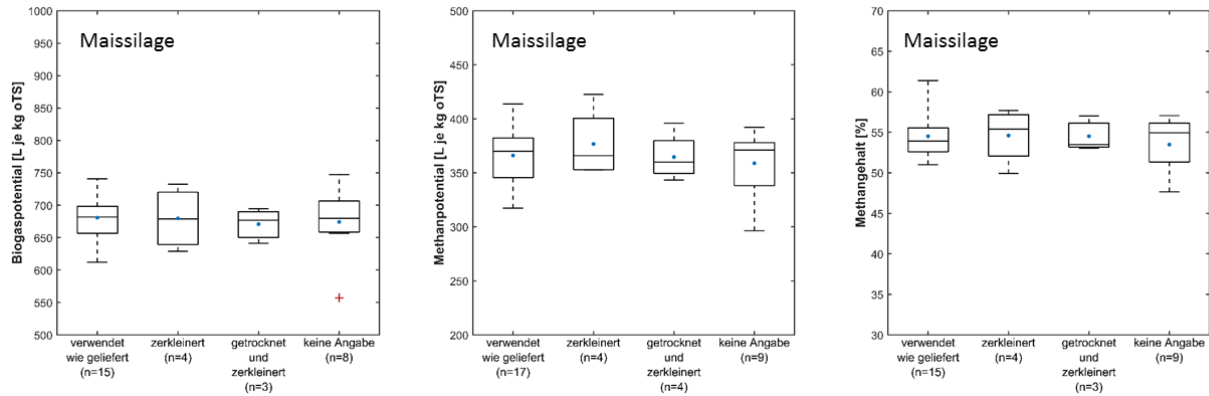


Abbildung A9-1: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Maissilage in Abhängigkeit von einer zusätzlichen Substrataufbereitung (Datenbasis: KTBL | Darstellung: DBFZ).
keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6).

Tabelle A9-1: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „zusätzliche Substrataufbereitung“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median (hellorange: Abweichung größer +/- 2,5 %; dunkelorange: Abweichung größer +/- 3 %)

Substrat \ Kategorie	verwendet wie geliefert	zerkleinert	getrocknet und zerkleinert	keine Angabe
MAISSILAGE				
Biogaspotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median	682	679	677	680
Mittel	681	680	671	674
Mittel Median	679			n.b.
Abweichung	0,4	0,0	-0,4	n.b.
Anzahl Labore	15	4	3	8
Methanpotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median	370	366	360	371
Mittel	366	377	365	359
Mittel Median	365			n.b.
Abweichung	1,3	0,2	-1,5	n.b.
Anzahl Labore	17	4	4	9
Methangehalt Maissilage [%]				
Median	53,9	55,4	53,5	55,0
Mittel	54,5	54,6	54,5	53,5
Mittel Median	54,28			n.b.
Abweichung	-0,6	2,1	-1,4	n.b.
Anzahl Labore	15	4	3	9

*) n=1: Biogasertrag und Methangehalt sind nicht im Analyseumfang der Methode des Labors enthalten, daher auch nicht bei Ermittlung des mittleren Medians einbezogen.

n.b.: Labore ohne Angaben wurden bei der Ermittlung des mittleren Medians nicht berücksichtigt, daher auch Abweichung nicht ausgewiesen.

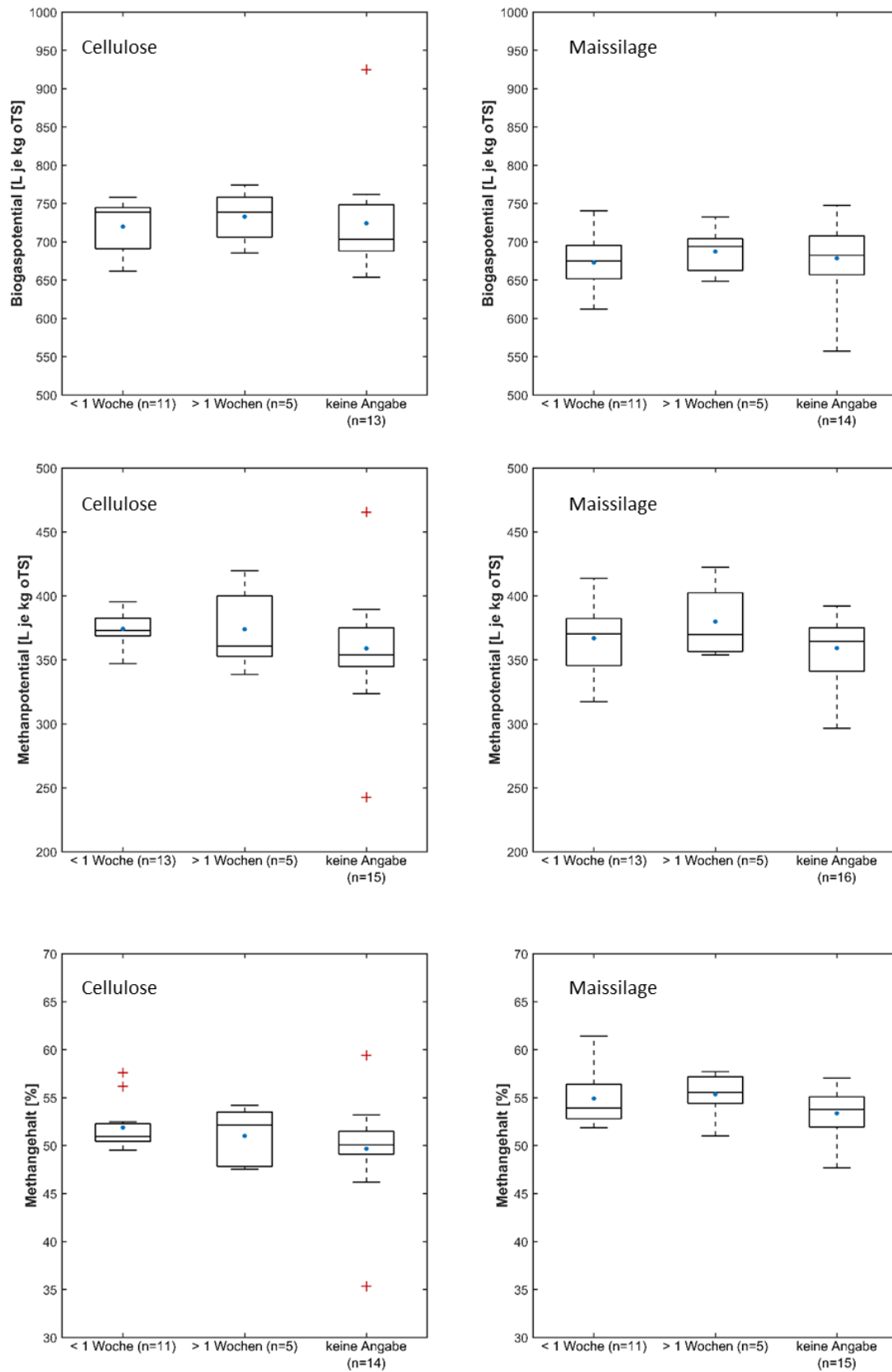


Abbildung A9-2: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose (links) und Maissilage (rechts) in Abhängigkeit von der Dauer des Ausgasens des Inokulums (Datenbasis: KTBL | Darstellung: DBFZ). keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Tabelle A9-2: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „Dauer des Ausgasens beim Inokulum“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median (hellorange: Abweichung größer +/- 2,5 %; dunkelorange: Abweichung größer +/- 3 %)

Substrat \ Kategorie	< 1 Woche	> 1 Wochen	keine Angabe
CELLULOSE			
Biogaspotential Cellulose [NI/kg oTM]			
Median	739	739	703
Mittel	720	733	724
Mittel Median	739		n.b.
Abweichung	0,0	0,0	n.b.
Anzahl Labore	11	5	13
Methanpotential Cellulose [NI/kg oTM]			
Median	373	361	354
Mittel	374	374	359
Mittel Median	367		n.b.
Abweichung	1,7	-1,7	n.b.
Anzahl Labore	13	5	15
Methangehalt Cellulose [%]			
Median	51,0	52,1	50,1
Mittel	51,9	51,0	49,7
Mittel Median	51,5		n.b.
Abweichung	-1,1	1,1	n.b.
Anzahl Labore	11	5	14
MAISSILAGE			
Biogaspotential Maissilage [NI/kg oTM]			
Median	675	694	683
Mittel	673	687	679
Mittel Median	685		n.b.
Abweichung	-1,4	1,4	n.b.
Anzahl Labore	11	5	14
Methanpotential Maissilage [NI/kg oTM]			
Median	370	370	365
Mittel	367	380	359
Mittel Median	370		n.b.
Abweichung	0,0	0,0	n.b.
Anzahl Labore	13	5	16
Methangehalt Maissilage [%]			
Median	53,9	55,6	53,8
Mittel	54,9	55,4	53,4
Mittel Median	54,7		n.b.
Abweichung	-1,5	1,5	n.b.
Anzahl Labore	11	5	15

*) n=1: Biogasertrag und Methangehalt sind nicht im Analyseumfang der Methode des Labors enthalten, daher auch nicht bei Ermittlung des mittleren Medians einbezogen.

n.b.: Labore ohne Angaben wurden bei der Ermittlung des mittleren Medians nicht berücksichtigt, daher auch Abweichung nicht ausgewiesen.

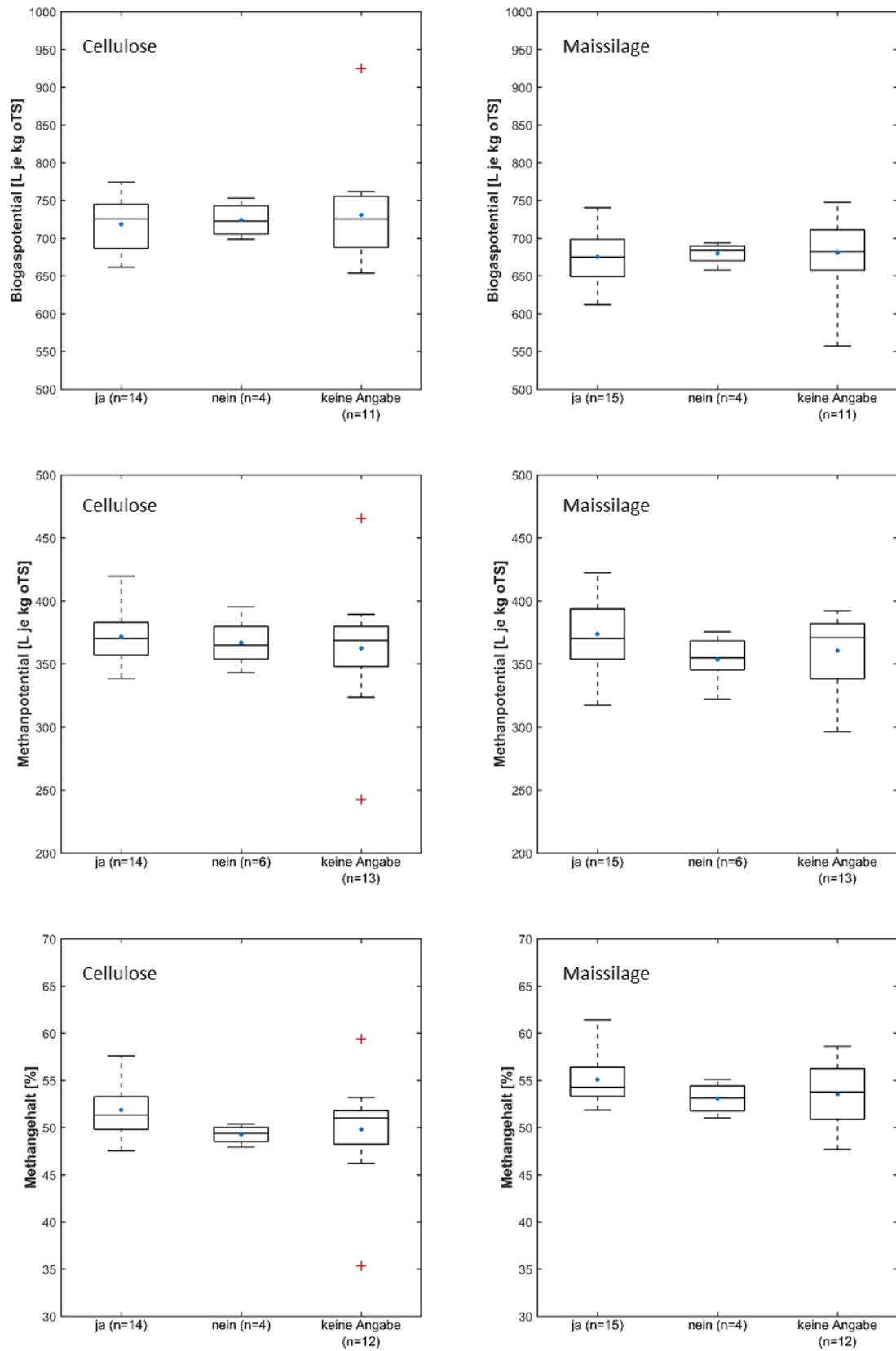


Abbildung A9-3: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose (links) und Maissilage (rechts) in Abhängigkeit von der Lagertemperatur des Inokulums (Datenbasis: KTBL | Darstellung: DBFZ).
ja: temperierte Lagerung bei ca. 38°C; nein: Lagerung bei Raumtemperatur
keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Tabelle A9-3: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „temperierte Lagerung des Inokulums“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median (hellorange: Abweichung größer +/- 2,5 %; dunkelorange: Abweichung größer +/- 3 %)

Substrat	Kategorie	ja	nein	keine Angabe
CELLULOSE				
Biogaspotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median		726	723	726
Mittel		719	724	731
Mittel Median		724		n.b.
Abweichung		0,2	-0,2	n.b.
Anzahl Labore		14	4	11
Methanpotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median		370	365	369
Mittel		372	367	363
Mittel Median		368		n.b.
Abweichung		0,7	-0,7	n.b.
Anzahl Labore		14	6	13
Methangehalt Cellulose [%]				
Median		51,3	49,4	51,0
Mittel		51,9	49,3	49,8
Mittel Median		50,4		n.b.
Abweichung		1,9	-1,9	n.b.
Anzahl Labore		14	4	12
MAISSILAGE				
Biogaspotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median		675	684	683
Mittel		675	680	681
Mittel Median		679		n.b.
Abweichung		-0,7	0,7	n.b.
Anzahl Labore		15	4	11
Methanpotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median		370	355	371
Mittel		374	354	361
Mittel Median		363		n.b.
Abweichung		2,1	-2,1	n.b.
Anzahl Labore		15	6	13
Methangehalt Maissilage [%]				
Median		54,3	53,1	53,8
Mittel		55,1	53,1	53,6
Mittel Median		53,7		n.b.
Abweichung		1,0	-1,0	n.b.
Anzahl Labore		15	4	12

*) n=1: Biogasertrag und Methangehalt sind nicht im Analyseumfang der Methode des Labors enthalten, daher auch nicht bei Ermittlung des mittleren Medians einbezogen.

n.b.: Labore ohne Angaben wurden bei der Ermittlung des mittleren Medians nicht berücksichtigt, daher auch Abweichung nicht ausgewiesen.

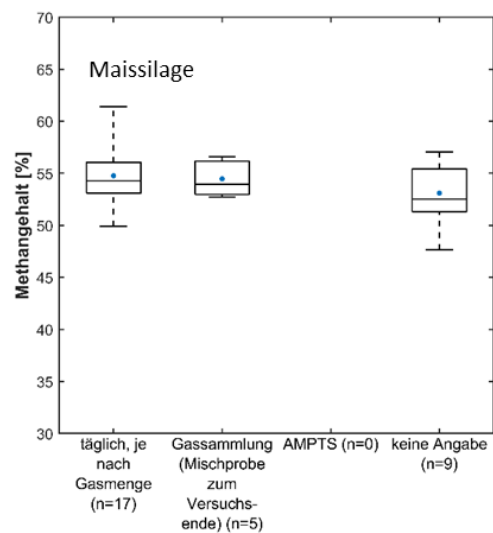
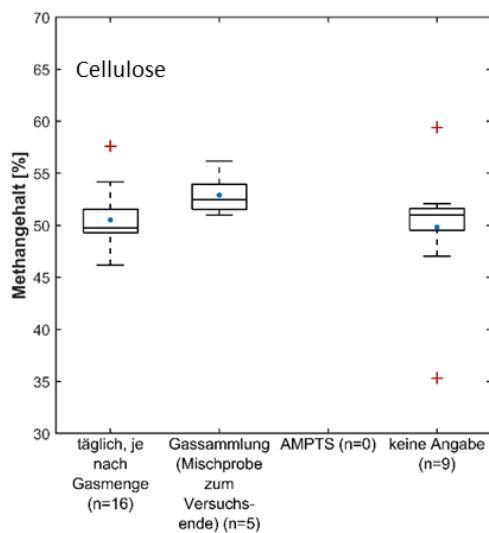
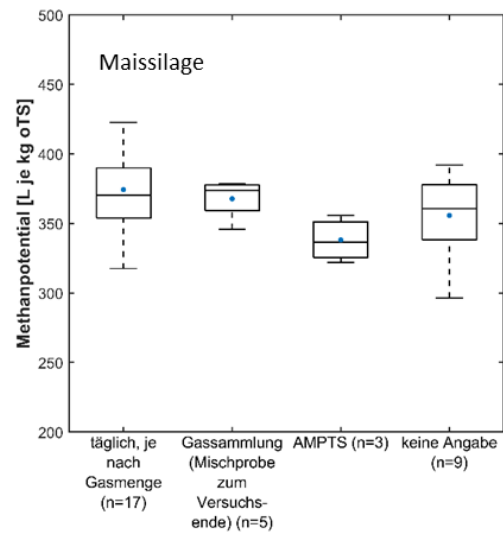
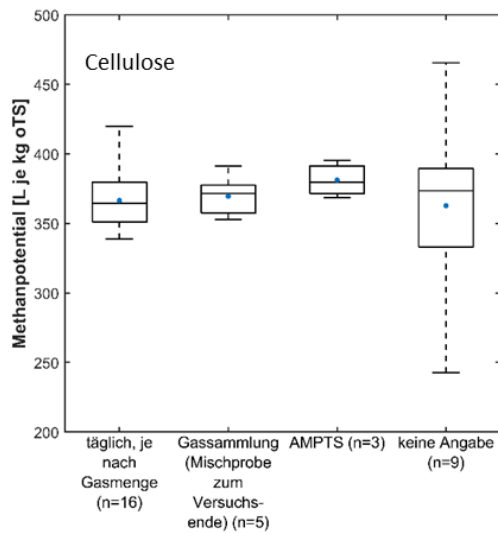
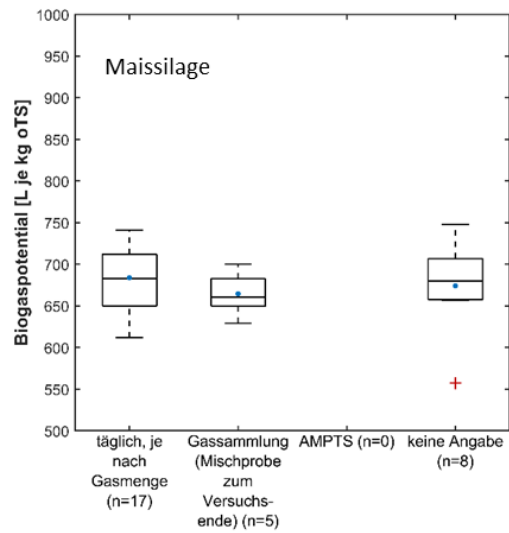
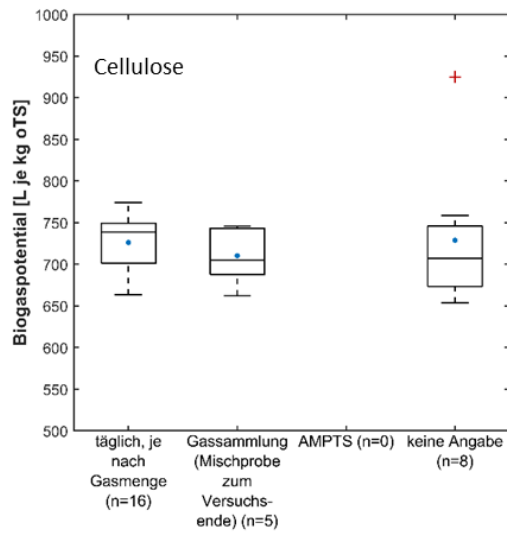


Abbildung A9-4: Ringversuch-Ergebnisse der Durchgänge 2015-2017 für Cellulose (links) und Maissilage (rechts) in Abhängigkeit von der Häufigkeit der Methanmessung (Datenbasis: KTBL | Darstellung: DBFZ).
keine Angabe: Labore ohne eingereichten Fragebogen (n=6) bzw. ohne Angabe an dieser Stelle des Fragebogens.

Tabelle A9-4: Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Kategorien „Häufigkeit der Methanmessung“, mittlerer Median über alle Kategorien (ohne k.A.) sowie Abweichungen der Einzelmediane vom mittleren Median (hellorange: Abweichung größer +/- 2,5 %; dunkelorange: Abweichung größer +/- 3 %).

Substrat \ Kategorie	täglich, je nach Gasmenge	Gassammlung (Mischprobe zum Versuchsende)	AMPTS	keine Angabe
CELLULOSE				
Biogaspotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median	739	705	*)	707
Mittel	726	710	*)	729
Mittel Median	722		*)	n.b.
Abweichung	2,3	-2,3	*)	n.b.
Anzahl Labore	16	5	*)	8
Methanpotential Cellulose [NI/kg oTM]				
Median	364	372	380	374
Mittel	366	370	381	363
Mittel Median	372			n.b.
Abweichung	-2,0	-0,1	2,1	n.b.
Anzahl Labore	16	5	3	9
Methangehalt Cellulose [%]				
Median	49,8	52,5	*)	51,0
Mittel	50,5	52,9	*)	49,8
Mittel Median	51,1		*)	n.b.
Abweichung	-2,6	2,6	*)	n.b.
Anzahl Labore	16	5	*)	9
MAISSILAGE				
Biogaspotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median	683	661	*)	680
Mittel	684	664	*)	674
Mittel Median	672		*)	n.b.
Abweichung	1,6	-1,6	*)	n.b.
Anzahl Labore	17	5	*)	8
Methanpotential Maissilage [NI/kg oTM]				
Median	370	374	337	361
Mittel	374	368	338	356
Mittel Median	360			n.b.
Abweichung	2,8	3,7	-6,5	n.b.
Anzahl Labore	17	5	3	9
Methangehalt Maissilage [%]				
Median	54,3	53,9	*)	52,5
Mittel	54,8	54,5	*)	53,1
Mittel Median	54,1		*)	n.b.
Abweichung	0,3	-0,3	*)	n.b.
Anzahl Labore	17	5	*)	9

*) n=1: Biogasertrag und Methangehalt sind nicht im Analyseumfang der Methode des Labors enthalten, daher auch nicht bei Ermittlung des mittleren Medians einbezogen.

n.b.: Labore ohne Angaben wurden bei der Ermittlung des mittleren Medians nicht berücksichtigt, daher auch Abweichung nicht ausgewiesen.

Anhang A 10: ISR-Verhältnisse für Cellulose und Maissilage sowie ausgewählte Inokulumeigenschaften der Ringversuchsdurchgänge 2015 bis 2017

Labor	Cellulose								
	2015			2016			2017		
	ISR oTM-Basis ¹⁾	ISR Basis Biogas-ertrag ²⁾	ISR Basis Methan-ertrag ³⁾	ISR oTM-Basis	ISR Basis Biogas-ertrag	ISR Basis Methan-ertrag	ISR oTM-Basis	ISR Basis Biogas-ertrag	ISR Basis Methan-ertrag
L01	5,74	0,126	0,180	3,90	0,331	0,361	4,01	0,023	0,027
L02	2,59			2,10	0,2358		2,05	0,0003	
L03	11,24	0,201	0,243	17,52	0,615	0,747	19,28		
L04*				2,71	0,198	0,264			
L05	1,66	0,198	0,236	1,91			2,09	0,284	0,349
L07				2,47	0,283	0,381			
L09	3,84	0,453	0,374	3,18	0,563	0,259			
L10	2,51	0,110	0,128	3,80	0,133	0,162	3,04	0,152	0,213
L11				5,61	0,426	0,502			
L12	5,06	1,792	2,038	10,03	1,419	1,503			
L12,5	4,19		0,620				4,32	0,618	0,713
L13*				3,05	0,081	0,103			
L14	1,93	0,286	0,387	1,83	0,252	0,345	1,59	0,198	0,275
L16	5,97	1,433	1,710						
L16,5				7,95	18,982	0,867	6,58	0,950	
L17				1,99	0,114	0,100			
L18	5,71	0,447	0,560	5,21	0,416	0,496			
L21	3,90			4,05			3,97	0,334	0,351
L22	72,32	62,230	70,325	2,41	0,047	0,061	2,50	0,050	0,066
L22,5	72,32	62,230	70,325						
L23*	7,90						8,06		
L25	7,18	0,088	0,101				2,67		
L26*	2,93	0,140	0,223						
L27*								0,429	
L28	3,49	0,149	0,206				2,34	0,052	0,071
L31	2,08								
L32	1,87	0,014	0,003				1,85	0,013	0,006
L33	0,56	0,038	0,026						
L34	3,81	0,239	0,134				3,33	0,375	0,291
L38	4,00		0,551						
L38,5	4,00		0,747						
L39	3,00	0,698	1,012						
L51								291,885	
L54							2,04		0,281
L55							19,95		3,992
L57*							2,09	0,179	0,224

* Für dieses Labor liegt kein Fragebogen vor.

¹⁾ ISR oTM-Basis: Verhältnis von oTM-Einwaage Inokulum zu oTM-Einwaage Probenmaterial im Batchansatz

²⁾ ISR Basis Biogasertrag: Verhältnis von Biogasertrag aus Inokulum zu Biogasertrag aus Probenmaterial

³⁾ ISR Basis Methanertrag: Verhältnis von Methanertrag aus Inokulum zu Methanertrag aus Probenmaterial

ausgegraute Zellen: keine Teilnahme des Labors in diesem Durchgang; leere Zellen: Angaben im Fragebogen und Ergebnisblatt nicht ausreichend für Berechnung des jeweiligen ISR.

	Maissilage								
	2015			2016			2017		
Labor	ISR oTM-Basis ¹⁾	ISR Basis Biogas-ertrag ²⁾	ISR Basis Methan-ertrag ³⁾	ISR oTM-Basis	ISR Basis Biogas-ertrag	ISR Basis Methan-ertrag	ISR oTM-Basis	ISR Basis Biogas-ertrag	ISR Basis Methan-ertrag
L01	6,12	0,168	0,159	5,96	0,537	0,557	4,94	0,028	0,034
L02	3,03			2,10	0,2585		2,06	0,0003	
L03	7,03	0,133	0,160	7,38	0,273	0,321	8,57		
L04*				2,64	0,178	0,216			
L05	1,67	0,198	0,222	1,99			1,85	0,271	0,308
L07				3,01	0,347	0,415			
L09	1,46	0,161	0,136	1,29	0,254	0,113			
L10	1,92	0,084	0,094	1,85	0,064	0,072	2,08	0,108	0,138
L11				10,65	0,901	1,009			
L12	5,77	2,301	2,566	9,71	1,753	1,753			
L12,5	4,36		0,765				4,04	0,581	0,645
L13*				3,15	0,096	0,111			
L14	1,86	0,271	0,336	1,83	0,252	0,320	1,52	0,192	0,250
L16	4,42	1,314	1,528						
L16,5				4,92	10,021	0,536	3,16	0,507	
L17				1,95	0,121	0,100			
L18	4,18	0,328	0,381	3,27	0,267	0,303			
L21	9,98			11,62			9,26	0,817	0,814
L22	54,39	51,739	53,561	2,32	0,051	0,060	2,01	0,044	0,054
L22,5	67,74	65,052	67,638						
L23*	67,74						5,03		
L25	4,96	0,073	0,080				2,56		
L26*	2,98	0,140	0,165						
L27*								0,245	
L28	3,22	0,155	0,197				1,81	0,041	0,053
L31	2,16								
L32	1,86	0,013	0,003				1,86	0,014	0,006
L33	0,56	0,039	0,025						
L34	3,60	0,244	0,124				3,26	0,477	0,339
L38	4,00		0,779						
L38,5	3,99		0,866						
L39	2,96	0,711	0,968						
L51								84,125	
L54							1,95		0,295
L55							19,91		4,238
L57*							1,95	0,178	0,207

* Für dieses Labor liegt kein Fragebogen vor.

¹⁾ ISR oTM-Basis: Verhältnis von oTM-Einwaage Inokulum zu oTM-Einwaage Probenmaterial im Batchansatz

²⁾ ISR Basis Biogas-ertrag: Verhältnis von Biogas-ertrag aus Inokulum zu Biogas-ertrag aus Probenmaterial

³⁾ ISR Basis Methan-ertrag: Verhältnis von Methan-ertrag aus Inokulum zu Methan-ertrag aus Probenmaterial

ausgegraute Zellen: keine Teilnahme des Labors in diesem Durchgang; leere Zellen: Angaben im Fragebogen und Ergebnisblatt nicht ausreichend für Berechnung des jeweiligen ISR.

Labor	Eigenschaften des Inokulums								
	2015			2016			2017		
	TS-Gehalt (% FM)	oTM- Gehalt (% TM)	pH-Wert	TS-Gehalt (% FM)	oTM- Gehalt (% TM)	pH-Wert	TS-Gehalt (% FM)	oTM- Gehalt (% TM)	pH-Wert
L01	4,60	58,87	8,04	4,10	62,77	7,83	4,17	61,43	7,80
L02	5,30	61,78	7,89	3,61	56,98	8,36	3,05	63,10	7,94
L03	4,21	49,41	7,68	4,31	50,12	7,88	4,56	52,40	7,76
L04*				5,69	63,40	7,88			
L05	3,56	70,51	7,62	4,38	70,70	7,60	4,74	71,24	
L07				0,02	0,65	7,40			
L09	4,81	50,27	7,53	4,03	50,40	7,71			
L10	4,39	61,56	7,92	4,05	59,85	7,83	4,20	64,70	7,82
L11				4,55	64,82	7,60			
L12	3,24	80,20		7,13	74,14	7,71			
L12,5	3,24	80,20					3,55	73,51	
L13*				4,69	62,22				
L14	2,77	55,81	7,89	2,54	56,79	7,76	2,59	58,72	7,74
L16	6,31	71,76	7,55						
L16,5				7,49	79,23	7,51	6,36	79,02	7,57
L17				8,82	71,61	8,04			
L18	5,27	64,19		4,76	65,48				
L21	7,37		7,92	4,07	65,89	7,48	4,10	64,28	7,78
L22	4,97	59,92	8,68	5,06	61,00		5,47	58,59	#DIV/0!
L22,5	4,97	59,92	8,68				0,00	0,00	0,00
L23*	4,82	63,05	8,38				4,90	62,57	8,07
L25	3,14	57,64	7,40				2,91	58,08	7,37
L26*	5,80	64,30							
L27*									
L28	6,83	65,30					4,81	62,85	
L31	3,02	57,44	7,74				0,00	0,00	0,00
L32	7,34	61,42	8,36				5,27	70,52	8,32
L33	32,98	54,61	7,40				0,00	0,00	0,00
L34	4,23	42,87	7,53				3,24	48,97	7,74
L38	4,95	65,56	8,03						
L38,5	4,95	65,56	7,95						
L39	3,83	63,43							
L51									7,77
L54							0,03	0,65	
L55							0,03	62,70	
L57*							5,68	71,77	8,07

* Für dieses Labor liegt kein Fragebogen vor.

ausgegraute Zellen: keine Teilnahme des Labors in diesem Durchgang; leere Zellen: keine Angaben im Fragebogen und Ergebnisblatt zu den Inokulumeigenschaften.