

## Anhang 2 - Ergänzende Kapitel

### 14 Methoden

#### 14.1 Messmethoden

Die Bestimmung der erhobenen Parameter erfolgte einheitlich nach den in Tabelle 14-1 zusammengefassten Methoden, entweder nach extern beschriebenen Vorschriften oder nach Vorschriften, welche für das BMP III angepasst und in den Kapiteln 14.1 bis 14.3 beschrieben werden.

Tabelle 14-1: Übersicht über erhobene Parameter und Methoden zur Bestimmung

| Parameter/Methode  | Methodenbeschreibung   |
|--|--|
| Ammoniumstickstoff   | Kapitel 14.1.6   |
| Brennwert  | Kapitel 14.1.4   |
| Fermentierbare organische Trockensubstanz (FoTS)                           | Kapitel 14.1.5   |
| Hochaufgelöste Titration (FOS/TAC)   | Kapitel 0  |
| Kjeldahl Stickstoff  | Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: beschrieben in der Messmethodensammlung Biogas (Liebetrau et al., 2015); in Anlehnung an (VDLUFA III 4.1.1 1976)   |
| pH-Wert  | Messung bei konstanter Temperatur mit Elektrode im durchmischten Probengefäß, bis Einstellung eines stabilen pH-Wertes (beschrieben in (DIN EN 15933) oder (VDLUFA III 18.1 1976)), Kalibrierung nach (DIN 19266)  |
| Probenahme   | Feste Proben: Kapitel 14.1.1<br>Flüssige Proben: Kapitel 14.1.2  |
| Spurenelemente (P; K; Mg, S, Cu, Ni, Zn, Fe, Co, Mn, Mo, Se, Cr)           | Je nach Spurenelement: Königswasseraufschluss (nach (DIN EN 16174) und (DIN EN 13657) oder (VDLUFA VII 2.1.2 2003) bzw. Mikrowellenaufschluss (VDLUFA VII 2.1.1 2003)<br>Anschließend: optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (DIN EN 16170) bzw. Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) (DIN EN ISO 17294-2) |
| Trockensubstanz (TS) und organische Trockensubstanz (oTS) mit TS-Korrektur | Kapitel 14.1.3   |
| Biogaspotential  | VDI 4630 (VDI, 2006)   |
| Restgaspotential   | (VDLUFA, 2011)   |

### 14.1.1 Probenahme fester Proben auf Biogasanlagen

#### 14.1.1.1 Ziel

Die Vorschrift dient zur Gewinnung einer repräsentativen, feststoffhaltigen Probe an Biogasanlagen.

#### 14.1.1.2 Anwendungsbereich

Die Methodenbeschreibung ist bei Biogasanlagen für feststoffhaltige Proben anwendbar. Diese Proben können z. B. aus den Vorratslagern und Siloanlagen stammen.

#### 14.1.1.3 Durchführung der Probenahme

Bei der Probenahme und den nachfolgenden Schritten sind die jeweiligen Arbeitsschutzvorschriften zu beachten und entsprechende Schutzkleidung wie z. B. Gummistiefel, Kittel, Handschuhe und Schutzbrille zu tragen.

Alle Geräte und Materialien, die zur Probenahme eingesetzt werden, müssen sauber und trocken sein und aus einem Material bestehen, das die beprobten Stoffe nicht beeinflusst. Nach Verwendung der Geräte sind diese zu desinfizieren.

##### Verwendete Hilfsmittel:

Kratzer, Zimmermannshammer, Schaufel, Mistgabel, ggf. Bohrlanze, Mischbehälter, Unterlage

Das Probenbehältnis (z. B. Beutel) sollte aus Kunststoff bestehen und luftdicht verschließbar sein. Die Probenbehältnisse sind außen mit einem wasserfesten Etikett und wasserfester Aufschrift derart zu kennzeichnen, sodass eine eindeutige Zuordnung der Probe zu

- Art der Probe (Bezeichnung, z. B. Maissilage)
- Probenahmeort
- Probenahmezeit (Datum, Uhrzeit)
- Anlagennummer

realisiert werden kann.

In einem Probenahmeprotokoll sollten folgende Kenndaten dokumentiert werden:

- Biogasanlage (BGA Schlüssel oder Anschrift)
- Probenahmetag, Uhrzeit
- Probenehmer, anwesende Personen
- für jede Probe:
  - Material
  - Probenahmestelle
  - Lagerungsart (z. B. Silo, Haufwerk, ...)
  - Auffälligkeiten (z. B. Witterungseinflüsse, ...)
  - Probenahmegerät
  - Anzahl und Menge der Einzelproben je Mischprobe
  - Anzahl und Menge der Laborproben
  - Probentransport: Gefäß, Kühlung, Fahrtdauer

Zur besseren Nachvollziehbarkeit im Nachgang sollten Probenahmestellen und Material fotografisch dokumentiert werden.

Es werden zunächst Einzelproben aus der Grundmenge entnommen, diese zu einer Mischprobe vereint, welche wiederum auf die gewünschte Menge der Laborprobe verjüngt wird.

#### Herstellen einer Mischprobe:

- 1. mindestens 10 Einzelproben werden in einem geeigneten Mischbehälter (z. B. große Wanne) oder auf einer geeigneten Unterlage (z. B. Kunststoffolie) vereint und intensiv vermischt
- 2. Verjüngung der Mischprobe auf die letztendliche Laborprobenmenge durch
  - Vierteln:
    - Mischprobe wird auf Arbeitsunterlage zu einem Kegel aufgeschüttet
    - dieser Kegel ist mindestens 3-mal zu einem neuen Kegel umzusetzen und anschließend zu einem Kegelstumpf / flacheren Haufen auszubreiten
    - Vierteln des Haufens (am besten mit Probenkreuz), Verwerfen der jeweils gegenüberliegenden Teilmengen, neue Haufenbildung
    - Wiederholung bis zur gewünschten Menge der Laborprobe
  - oder fraktionierendes Schaufeln:
    - Mischprobe wird in n gleich große Teilproben aufgeteilt, indem schaufelweise Material auf die einzelnen Fraktionen verteilt wird, bis die gesamte Mischprobenmenge aufgebraucht ist
    - Auswahl einer/mehrerer dieser Teilproben als Laborprobe
    - Anzahl der Fraktionen  $n = \text{Menge der Mischprobe} / \text{Menge der Laborprobe}$  (z. B. 5 Fraktionen aus 5 kg Mischprobe zu je 1 kg Laborprobe)

#### Probenahme der Einzelproben aus Fahrsiloanlagen:

Zu Beginn der Probenahme aus den Siloanlagen ist auf einen ausreichenden täglichen Vorschub zu achten. Die Probenahme ist am besten während der täglichen Rohstoffbeschickung vorzunehmen. Die Probenahmestellen sollten nicht tiefer als der Tagesvorschub liegen.

Die Entnahme der Proben soll aus unterschiedlichen Höhen und Bereichen der Anschnittfläche entnommen werden. Dabei sollte die Verteilung der einzelnen Bereiche

- Anschnittfläche
- Deckschicht
- gutes Silomaterial in der Mitte
- Bodenmaterial
- Wandmaterial

grob abgeschätzt werden und nach diesen Verhältnissen Einzelproben genommen werden. Es sind mindestens 10 Einzelproben (bei großen Siloanlagen 20) zu entnehmen. Es ist darauf zu achten, dass eine Probe eine Maximalfläche der Siloanschnittfläche von 4 m<sup>2</sup> nicht überschreitet, ggf. ist die Probenanzahl zu erhöhen. Tabelle 14-2 verdeutlicht eine beispielhafte Beprobung eines Silos. Eine Probenahmeeinheit sollte dabei immer die gleiche Menge umfassen, unabhängig davon, ob es sich um eine Schaufel, eine Hand, einen Eimer, 1 kg, etc., handelt.

Tabelle 14-2: Beispielhafte Beprobung eines Silos

| Silobereich                     | Abschätzung der Verteilung | Probenahmemenge Einzelproben | Laborprobe  |
|---------------------------------|----------------------------|------------------------------|---|
| Anschnittfläche                 | 20 %                       | 2 x 1 Einheit                | Einzelproben werden zu Mischprobe vermischt und wieder verjüngt, damit 1 - 2 Einheiten Laborprobe am Ende mitgenommen werden. |
| Deckschicht                     | 10 %                       | 1 Einheit                    |   |
| gutes Silomaterial in der Mitte | 50 %                       | 5 x 1 Einheit                |   |
| Bodenmaterial                   | 10 %                       | 1 Einheit                    |   |
| Wandmaterial                    | 10 %                       | 1 Einheit                    |   |

In einem ausreichend großen Behälter werden Einzelproben gesammelt und gemischt. Aus der gut durchmischten Mischprobe (bei Silagen mindestens 5 kg, bei Heu, Stroh mindestens 2 kg) wird durch Probenteilung eine repräsentative Laborprobe gezogen. Die Menge der Laborprobe hängt von der Art und vom Umfang der Analysen ab. Sofern Analysen an der Probe in verschiedenen Laboren durchgeführt werden, sollte die Mischprobe direkt in mehrere Laborproben aufgeteilt werden.

Bei der Entnahme von Rüben und Knollen aus dem Silo werden diese nach dem Zufallsprinzip aus der Siloanlage ausgewählt und vor Ort zerkleinert, um eine Mischprobe herzustellen. Hier ist besonders auf eine rasche Kühlung und Luftabschluss zu achten, um die Veratmung von Zuckern zu vermeiden.

Bei der Probenahme aus den Lagerflächen von landwirtschaftlichen Nebenprodukten (Stallmist, Hühnermist, Hühnertrockenkot, Getreideschrot etc.) ist darauf zu achten, dass mehrere Einzelproben aus unterschiedlichen Bereichen entnommen werden.

In einem ausreichend großen Behälter werden die Einzelproben (mindestens 2 kg) gesammelt und gemischt. Aus der gut durchmischten Mischprobe wird durch Probenteilung (s.o.) eine repräsentative Laborprobe erhalten.

Bei nicht abgedeckten Lagerflächen ist die Witterung zu beachten (, z. B. Ausspülung durch Starkregen, Austrocknen durch Hitze). Hier sollte eine repräsentative Mischung aus Einzelproben mit und ohne Witterungseinfluss genommen werden, ggf. unter Vornahme eines größeren Vorschubs.

#### 14.1.1.4 Probentransport und Lagerung

Nach Probenahme und Verpackung sind die Proben unmittelbar auf eine Temperatur unter 10°C zu kühlen. Es ist darauf zu achten, dass der Luftsauerstoff aus den Probegefäßen nach Befüllung weitestgehend entfernt wurde, um eine Nacherwärmung zu vermeiden. Während des Transports und der späteren Lagerung ist die Kühlkette aufrecht zu erhalten.

Nach Ankunft im Institut werden die Proben zur Lagerung bei -18°C bis -20°C tiefgefroren. Das Auftauen vor der Analyse sollte im Kühlschrank geschehen. Die Analyse der Proben sollte so schnell wie möglich erfolgen. Die Lagerung im tiefgefrorenen Zustand sollte einen Zeitraum von einigen Tagen nicht überschreiten, damit eine zu starke Veränderung der Probe ausgeschlossen und das Entweichen flüchtiger Bestandteile minimal gehalten werden kann.

#### 14.1.1.5 Rückstellproben

Eingefrorene Proben können 1 - 2 Wochen im Tiefkühlschrank rückgestellt werden. Sie können mit der Plausibilisierung der TS-Werte verworfen werden.

Trocken vorliegende Proben werden für eine Wiederholung der der oTS, Spurenelemente, Brennwert und Rohfaser Analysen für mindestens 1 Jahr an einem trockenen, lichtgeschützten Ort rückgestellt.

### 14.1.2 Probenahme flüssiger Proben auf Biogasanlagen

#### 14.1.2.1 Ziel

Die Vorschrift dient zur Gewinnung einer repräsentativen, flüssigen Probe an Biogasanlagen.

#### 14.1.2.2 Anwendungsbereich

Die Methodenbeschreibung ist bei Biogasanlagen für flüssige Proben anwendbar. Diese Proben können z. B. aus folgenden Behältern stammen: Vorgrube, Lagune, Hydrolysebehälter, Fermenter, Nachgärer und Gärrestlager.

Im Rahmen des BMP III werden voraussichtlich lediglich der Fermenterinhalt des Hauptfermenters sowie der Gärrest beprobt. Beim Fermenterinhalt handelt es sich um das Gärmedium im Hauptfermenter. Bei der Beprobung von zwei parallelen Hauptfermentern werden idealerweise Proben aus beiden Fermentern separat genommen und einzeln analysiert.

Gärrest ist der Ablauf des letzten gasdicht abgedeckten Behälters. Sollte ein offenes Gärrestlager vorliegen, wird der Ablauf der letzten abgedeckten Stufe vor dem offenen Gärrestlager beprobt. Sollte diese Stufe der Hauptfermenter sein, sind Gärrest und Fermenterinhalt identisch und es ist nur eine Probenahme notwendig. Sollte das abgedeckte Gärrestlager leer sein und die Probenahme in der Vergangenheit an diesem Bilanzpunkt erfolgt sein, so wird keine Probe genommen, um die Bilanzgrenzen nicht zu verschieben.

Wird vom Gärrestlager oder Nachgärer in den Hauptfermenter rezirkuliert, gilt das Rezirkulat als Substrat. Ist ein Gärrest-Separator vorhanden, muss das Rezirkulat gesondert beprobt werden.

#### 14.1.2.3 Durchführung der Probenahme

Bei der Probenahme und den nachfolgenden Schritten sind die jeweiligen Arbeitsschutzvorschriften zu beachten und entsprechende Schutzkleidung wie z. B. Gummistiefel, Kittel, Handschuhe und Schutzbrille zu tragen.

Alle Geräte und Materialien, die zur Probenahme eingesetzt werden, müssen sauber und trocken sein und aus einem Material bestehen, das die beprobten Stoffe nicht beeinflusst. Nach Verwendung der Geräte sind diese zu desinfizieren.

##### Verwendete Hilfsmittel:

Schöpfbecher, Sammelgefäß, Trichter, Rührer

Das Probenbehältnis sollte wegen des möglichen Druckaufbaus aus Kunststoff und luftdicht verschließbar sein. Die Probenbehältnisse sind außen mit einem wasserfesten Etikett und wasserfester Aufschrift derart zu kennzeichnen, sodass eine eindeutige Zuordnung der Probe zu:

- Art der Probe (Bezeichnung, z. B. Fermenterinhalt)
- Probenahmeort
- Probenahmezeit (Datum, Uhrzeit)
- Anlagennummer

realisiert werden kann.

In einem Probenahmeprotokoll sollten folgende Kenndaten dokumentiert werden:

- Biogasanlage (BGA Schlüssel oder Anschrift)
- Probenahmetag, Uhrzeit
- Probenehmer, anwesende Personen
- für jede Probe:
  - Probenahmestelle
  - Gewährleistung der Durchmischung und repräsentativen Probenahme (z. B. Ablassen von Menge x, x min Spülen, x min Aufrühren ...)
  - Auffälligkeiten (z. B. Verstopfungen, Schwimmschichten, etc.)
  - Probenahmebehältnis
  - Probentransport: Gefäß, Kühlung

Zur besseren Nachvollziehbarkeit im Nachgang sollten Probenahmestellen und Material fotografisch dokumentiert werden.

Die Probenahme sollte am besten während oder unmittelbar nach der Durchmischung durch ein Rührwerk erfolgen. Generell sind flüssige Proben vor der Probenahme aufzurühren und zu homogenisieren. Auch sollte die Probenahme nicht unmittelbar nach der Substratzuführung, sondern vorzugsweise kurz vor der nächsten Substratzuführung erfolgen.

Zu Beginn der Probenahme über Entnahmestutzen müssen diese ausreichend gespült werden. Dazu sollte etwa das dreifache Volumen des Entnahmestutzens an Flüssigkeit abgelassen und verworfen werden. Bei der Probenahme aus Rohrleitungen (zum Beispiel an Pumpenverteilerknoten) sollten die Rohrleitungen vor der Entnahme 5 Minuten durchgespült werden. Dazu wird Flüssigkeit aus dem zu beprobenden Behälter in einen anderen Behälter umgepumpt.

Die Menge der Probe hängt von der Art und vom Umfang der Analysen ab. Sofern Analysen an der Probe in verschiedenen Laboren durchgeführt werden, sollte die Probe direkt in mehrere Laborproben aufgeteilt werden.

#### 14.1.2.4 Probentransport und Lagerung

Um ein Platzen der Behälter zu vermeiden, sind diese maximal  $\frac{3}{4}$  zu füllen. Nach der Probenahme sind die befüllten Behälter unmittelbar auf eine Temperatur unter 10°C zu kühlen. Zur Kühlung ist vorzugsweise ein flüssiges Medium zu verwenden, damit ein schneller Wärmeaustausch zwischen Probengefäß und Kühlmittel realisiert werden kann, z. B. mit Hilfe eines Kaltwasser- und anschließendem Eiswasserbad. Nach dem Herunterkühlen ist während des Transports und der späteren Lagerung die Kühlkette aufrecht zu erhalten.

Nach Ankunft im Institut werden die Proben zur Lagerung bei -18°C bis -20°C tiefgefroren. Das Auftauen vor der Analyse sollte im Kühlschrank geschehen. Die Analyse der Proben sollte so schnell wie möglich erfolgen. Die Lagerung im tiefgefrorenen Zustand sollte einen Zeitraum von einigen wenigen Tagen nicht überschreiten, damit eine zu starke Veränderung der Probe ausgeschlossen und das Entweichen flüchtiger Bestandteile minimal gehalten werden kann.

#### 14.1.2.5 Rückstellproben

Eingefrorene Proben können 1 - 2 Wochen im Tiefkühlschrank rückgestellt werden. Sie können mit der Plausibilisierung der TS-Werte verworfen werden. Trocken vorliegende Proben werden für eine Wiederholung der Analysen zur oTS, Spurenelemente, Brennwert und Rohfaser für mindestens 1 Jahr an einem trockenen, lichtgeschützten Ort rückgestellt.

### 14.1.3 Bestimmung Trockensubstanz und organische Trockensubstanz mit Trockensubstanz-Korrektur

#### 14.1.3.1 Ziel

Da bei der Bestimmung der TS mit Hilfe der Trocknung im Trockenschrank, nach (DIN 12880), neben Wasser auch andere flüchtige organische Bestandteile entweichen, wird der TS-Gehalt insbesondere bei Silagen unterschätzt. Die damit einhergehende Überschätzung spezifischer Kenngrößen mit Bezug zur TS, wie dem spezifischen Biogasertrag (Biogas- / Methanausbeute), erschwert den Vergleich von Substraten untereinander (Liebetrau et al., 2015).

#### 14.1.3.2 Grundlagen

Die TS wird in Anlehnung an die (DIN 12880) mittels Trocknung im Trockenschrank bestimmt. Die Korrektur der TS von Silage um flüchtige Säuren und Alkohole wird in Anlehnung an die Methode nach (Weißbach und Strubelt, 2008a, 2008b, 2008c) durchgeführt.

#### 14.1.3.3 Anwendungsbereich, Status und Grenzen der Methode

Es bleibt zu beachten, dass die Trocknung der Probe nach (DIN 12880) bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz erfolgt und nicht zweistufig (Vortrocknung bei 60 - 65°C, Endtrocknung bei 105°C für exakt 3 h), wie durch (Weißbach und Strubelt, 2008a, 2008b, 2008c) beschrieben. Außerdem können nicht alle flüchtigen Parameter erfasst werden, die in der Methode von Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c) für die Korrektur herangezogen werden. Der Fehler aufgrund der einstufigen Trocknung wird als geringfügig eingeschätzt.

Die Korrektur des nach (DIN 12880) bestimmten TS wird insbesondere bei Silagen empfohlen, da bei diesen infolge der Silierung ein erheblicher Teil der TS in Form von flüchtigen Substanzen vorliegt (Liebetrau et al., 2015).

Weißbach und Strubelt schlagen Korrekturgleichungen für Mais-Ganzpflanzensilagen (Weißbach und Strubelt, 2008b), Grassilagen (Weißbach und Strubelt, 2008a) und Zuckerrübensilagen (Weißbach und Strubelt, 2008c) vor. Die Korrektur für Grassilagen kann ebenso auf Klee, Klee gras, Luzerne und Grüngetreidesilagen übertragen werden.

Die Methode ist demnach lediglich auf die genannten Silagen begrenzt. Weitere Gärsubstrate, wie z. B. industrielle oder landwirtschaftliche Reststoffe, können jedoch ebenfalls flüchtige Substanzen enthalten.

#### 14.1.3.4 Probenahme

Es ist auf eine einheitliche Probenahme und ordnungsgemäße Dokumentation zu achten.

Bei inhomogenen Substanzen, wie Silagen, ist zur Erstellung einer repräsentativen Mischprobe ca. 1 kg Probe zu nehmen. Die Entnahme sollte ausschließlich aus dem Silo erfolgen, nicht aus dem Futtermischer. Zudem muss über einen frischen Anschnitt sichergestellt werden, dass unveränderte Silage entnommen wird, in der nicht bereits Umsetzungsprozesse durch Luftkontakt stattgefunden haben.

Bei flüssigen Proben, wie z. B. Fermenterinhalt, Gärrest oder Gülle, sollte aufgrund der geringeren Fasergehalte eine Probenahmemenge von ca. 1 L eingeplant werden. Es sollte eine ausreichende Durchmischung, beispielsweise durch eine intensivierte Rührung des Fermenters, im Voraus der Probenahme sichergestellt werden. Zudem ist zwingend ein Spülen der Ablaufleitung inklusive des Probenahmestutzens erforderlich.

Die angegebenen Probenahmemengen beziehen sich auf eine Komplettanalyse zur Bestimmung der FoTS, beginnend mit der Analyse der TS und oTS und anschließender TS-Korrektur sowie Rohfaserbestimmung. Da die größte Probemenge bei der TS, oTS-Bestimmung benötigt wird und die für die FoTS Berechnung notwendige Rohfaser in Kombination mit dieser durchgeführt wird, sind in jedem Falle 1 kg feste Probe bzw. 1 L flüssige Probe zu nehmen, ungeachtet dessen, ob nur eine TS, oTS-Bestimmung mit TS-Korrektur vorgenommen wird oder die Komplettanalyse bis zur FoTS Bestimmung vollzogen wird. Die Erstellung einer repräsentativen Mischprobe sowie die in der Methode festgesetzten Mehrfachbestimmung sind bereits berücksichtigt.

Eine umfassende Schilderung zur Probenahme von festen und flüssigen Proben im BMP III kann in den Kapiteln 14.1.1 und 14.1.2 nachgelesen werden.

#### 14.1.3.5 Analysen

##### Trockensubstanz und organische Trockensubstanz:

Zunächst wird die TS und oTS in Anlehnung an die (DIN 12880) bzw. (DIN 12879) bestimmt.

##### Geräte, Hilfsmittel und Reagenzien:

- geglühte, getrocknete Tiegel bzw. getrocknete Schalen
- Zange
- Feinwaage
- Exsikkator
- für inhomogene Substrate: Mühle für Mahlgrade  $\leq 1$  mm (am DBFZ: Schneidmühle mit 1 mm Lochsieb)

##### Vorbereitung:

Die Bestimmung des TS und oTS von flüssigen Proben, wie Fermenterinhalt, Gärresten oder Gülle, erfolgt in Tiegeln in mindestens doppelter Durchführung. Sollten sich widersprüchliche Werte aus der Doppelbestimmung ergeben, ist ein dritter Messwert zu bestimmen. Die für die Doppelbestimmung benötigten Tiegel werden in Vorbereitung getrocknet und geglüht.

Bei inhomogenen Proben, wie Silagen, wird eine Dreifachbestimmung empfohlen. Da für die TS-Bestimmung größere Probemengen benötigt werden, von denen dann ein kleinerer Teil für die oTS-Bestimmung weiterverwendet wird, müssen entsprechend drei getrocknete Schalen sowie drei getrocknete und geglühte Tiegel vorliegen.

##### Durchführung

Nach der Bestimmung des Leergewichts des Tiegels wird das Gewicht des mit der Probe gefüllten Tiegels bestimmt. Für flüssige Proben genügen ca. 5 g Probe. Für die Analyse inhomogener Substanzen, wie z. B. Silagen, Gras oder Mist, wird eine größere Menge (200 – 250 g) in flachen



Schalen eingewogen. Die Trocknung erfolgt im Trockenschrank bei 105°C. Wenn Gewichtskonstanz erreicht ist, wird das Gewicht des Tiegels mit getrockneter Probe vermerkt (Liebetrau et al., 2015). Der Erfahrung nach ist bei einer Trocknung über Nacht von einem konstanten Gewicht auszugehen.

Zur Bestimmung der oTS werden die Tiegel in einem zweiten Schritt im Muffelofen geglüht (220°C für 30 min, weiterführend 550°C für 2 h). Für flüssige Proben erfolgt dieser Schritt mit der gesamten getrockneten Probe. Bei inhomogenen Substanzen wird eine repräsentative Probe der auf  $\leq 1$  mm gemahlenden, getrockneten Probe genommen. Nach dem Abkühlen der Tiegel im Exsikkator werden diese erneut gewogen (Liebetrau et al., 2015).

#### Flüchtige Bestandteile zur Korrektur des Trockensubstanzgehaltes:

Es existieren zwei Herangehensweisen, die für die TS-Korrektur notwendigen Konzentrationen flüchtiger Bestandteile zu bestimmen. Zum einen steht dafür die Head-Space-Gaschromatographie (GC) zur Verfügung. Zum anderen kann die High-Performance-Liquid Chromatographie (HPLC) genutzt werden. Dabei muss beachtet werden, dass die Methoden für die Untersuchung von Silagen an die erheblich höheren Stoffkonzentrationen als bei flüssigen Proben angepasst werden müssen (Liebetrau et al., 2015).

#### Head-Space-Gas-Chromatographie:

Die verwendete Head-Space-GC eignet sich besonders für die Ermittlung des Gehaltes flüchtiger Substanzen in Proben mit komplexer Matrix, wie aliphatische und aromatische organische Säuren, Alkohole und Furfurale. Um die große Anzahl an flüchtigen Bestandteilen zu detektieren, ist eine Derivatisierung dieser erforderlich.

Durch die Zugabe von Methanol und Schwefelsäure zur Probe werden die Säuren in Methylester umgesetzt und dadurch in einen leichtflüchtigen Zustand versetzt. Damit ist die gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes der folgenden Analyten in einer Messung möglich:

- aliphatische Säuren (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>): Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Iso-Buttersäure, n-Buttersäure, Iso-Valeriansäure, n-Valeriansäure, Iso-Hexansäure, Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure, Decansäure
- sonstige Säuren: Lävulinsäure, Milchsäure
- Alkohole (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>): Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol
- aromatische Säuren: Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Benzoesäure
- Aldehyde: Furfural, 5-Methylfurfural

Verbindungen, welche für die TS-Korrektur nach Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c) relevant sind, wurden unterstrichen dargestellt. In der Head-Space-GC können darüber hinaus weitere flüchtige Verbindungen nachgewiesen werden. Auf der anderen Seite können die nach Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c) erforderlichen Substanzen Methanol, 1,2 Propandiol und 2,3-Butandiol nicht bestimmt werden. Damit vernachlässigt man im Mittel 6,5 % der flüchtigen Komponenten und begeht dadurch einen geringfügigen Fehler in der TS-Korrektur von 0,42 % gegenüber der Korrektur nach Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c). Für die fehlenden Komponenten werden mittlere Konzentrationen eingesetzt, wie sie bei der Vermessung einer großen Menge an Silagen (Weißbach und Strubelt, 2008a, 2008b, 2008c) ermittelt wurden (vgl. Tabelle 14-10).

Die für die TS-Korrektur nach Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c) zu verwendenden Gleichungen sind in Tabelle 14-11 dargestellt. Die für die nicht bestimmbar Komponenten einzusetzenden mittleren Konzentrationen sind in Tabelle 14-10 zu finden.



#### Anwendungsbereich, Status und Grenzen der Methode:

Aufgrund der Bestimmung der flüchtigen Verbindung mittels Head-Space-GC, ist es möglich, viele verschiedene Matrices zu untersuchen. Die Methode eignet sich sowohl für flüssige als auch für feste Proben. Es handelt sich um eine validierte Hausmethode des DBFZ. Variierende und sich verändernde Matrices können eine Anpassung des Temperaturgradienten zur Folge haben.

Die Grenzen der Methode werden durch die verschiedenen Kalibrierbereiche (vgl. Tabelle 14-3) vorgegeben. Aufgrund des eingeschränkten Kalibrier- und Messbereiches ist es oft erforderlich die Proben im Anschluss an die erfolgte Messung zu verdünnen und erneut zu analysieren. Da die Kalibrierfunktion nicht über den gesamten Kalibrationsbereich linear ist, werden zwei Kalibrierfunktionen für unterschiedliche Konzentrationsbereiche erstellt, welche sich in ihren Konzentrationsbereichen überschneiden. Dadurch wird eine exakte Bestimmung, für die unten genannten Kalibrierbereiche, erzielt. Im unteren Messbereich kann es aufgrund von Probeninhomogenität und Matrixeffekten zu größeren Schwankungen der Ergebnisse kommen.

#### Geräte, Hilfsmittel und Reagenzien:

- Head-Space Gas-Chromatograph
- Rüttler
- 20-mL-Head-Space-Vials + Caps
- (elektrische) Crimpzange
- 5-mL-Pipette
- 1-mL-Pipette
- Zentrifuge und Zentrifugenröhrchen
- pH-Messgerät
- 184 mg/L interner Standard: am DBFZ 2-Ethylbuttersäure
- 2,5 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:5 verdünnt)
- destilliertes Wasser

#### Vorbereitung:

Da die gaschromatographische Analyse als Dreifachbestimmung durchgeführt wird, werden drei Headspace-Vials vorbereitet. Flüssige Proben, wie Gülle, Gärreste oder Fermenterinhalt, werden vor der Analyse für 10 min bei 10°C und 10.000 x g zentrifugiert. Zur Abtrennung großer Matrixbestandteile kann die Probe nach dem Zentrifugieren durch ein Sieb (Maschenweite ca. 1 mm) gegeben werden. Bei Verdünnung der Probe sollte darauf geachtet werden, dass die zu bestimmenden Konzentrationen der Analyten im kalibrierten Bereich der Messmethode liegen (Liebetrau et al., 2015).

Von Feststoffproben, wie z. B. Substraten, werden 25 g der Probe eingewogen und mit 250 mL destilliertem Wasser für 24 h auf einem Rüttler eluiert. Das Eluat wird durch ein Sieb in ein kleines Plastikröhrchen mit Schraubdeckel abgefüllt (Liebetrau et al., 2015). Für die spätere Berechnung wird der Eluatfaktor EI notiert. Im beschriebenen Fall handelt es sich um einen Eluatfaktor von  $EI = (250 \text{ mL}) / (25 \text{ g}) = 10 \text{ [mL/g}_{FM}]$ .

Von Eluat oder Zentrifugat werden jeweils 3 mL in ein Headspace-Vial mittels Pipette überführt. Es folgt die Zugabe von 184 mg/L des internen Standards. Nach der Zugabe von 2,5 mL verdünnter Schwefelsäure (1:5), müssen die Vials sofort mit geeigneten Caps mit Hilfe eines Crimpers verschlossen werden (Liebetrau et al., 2015).

#### Kalibrierung:

Aufgrund der Vielzahl an Substanzen und den daraus resultierenden Löslichkeitsproblemen im Rahmen der Kalibrierung, empfiehlt sich die Herstellung mehrerer Mischstandards für die verschiedenen Substanzklassen. Das Gerät wird in folgenden Konzentrationsbereichen kalibriert:

Tabelle 14-3: Kalibrierung der Head-Space-GC

| Analyt              | Kalibrierbereich [mg/L] | Retentionszeit [min] | Nachweisgrenze [mg/L] | Bestimmungsgrenze [mg/L] |
|---------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------|
| Ameisensäure        | 1,52–1220,00            | 11,55                | 1,48                  | 4,92                     |
| Essigsäure          | 0,24–1044,60            | 14,45                | 0,90                  | 2,99                     |
| Propionsäure        | 7,43–990,00             | 20,27                | 6,13                  | 20,42                    |
| Iso-Buttersäure     | 0,12–948,00             | 21,43                | 0,03                  | 0,10                     |
| n-Buttersäure       | 0,22–960,00             | 25,28                | 0,03                  | 0,10                     |
| Iso-Valeriansäure   | 0,06–930,00             | 26,77                | 0,01                  | 0,06                     |
| n-Valeriansäure     | 0,06–930,00             | 29,39                | 0,03                  | 0,10                     |
| Iso-Hexansäure      | 11,65–1165,10           | 31,16                | 0,04                  | 11,65                    |
| Hexansäure          | 0,03–1131,70            | 32,30                | 0,02                  | 0,06                     |
| Heptansäure         | 13,32–1331,00           | 34,45                | 0,02                  | 13,32                    |
| Octansäure          | 0,16–173,00             | 36,19                | 0,02                  | 0,16                     |
| Nonansäure          | 0,07–57,00              | 37,80                | 0,01                  | 0,07                     |
| Decansäure          | 0,02–27,00              | 39,43                | 0,01                  | 0,02                     |
| Milchsäure          | 13,32–1058,29           | 35,12                | 13,32                 | 44,40                    |
| Lävulinsäure        | 107,86–1038,60          | 39,43                | 32,36                 | 107,86                   |
| Benzoesäure         | 1,01–1013,60            | 40,78                | 0,60                  | 2,01                     |
| Phenylelessig-säure | 0,99–1004,20            | 43,26                | 1,20                  | 4,00                     |
| Phenylpropion-säure | 1,01–999,60             | 45,45                | 1,65                  | 5,51                     |
| Ethanol             | 0,40–1185,00            | 22,39                | 0,07                  | 0,40                     |
| 1-Propanol          | 0,40–1200,00            | 26,55                | 0,44                  | 1,46                     |
| 2-Propanol          | 0,39–1170,00            | 21,78                | 0,44                  | 1,45                     |
| 1-Butanol           | 0,41–1215,00            | 31,08                | 0,08                  | 0,41                     |
| 2-Butanol           | 0,41–1215,00            | 26,91                | 0,10                  | 0,41                     |
| Furfural            | 0,58–1160,00            | 37,91                | 0,59                  | 1,98                     |
| 5-Methylfurfural    | 0,55–1110,00            | 39,82                | 1,11                  | 3,7                      |

Geräteparameter:

Tabelle 14-4: Einstellungen des Gaschromatographen Agilent 7980A

| Parameter                     | Einheit   | Einstellung  |                        |                       |
|-------------------------------|---|--|------------------------|-----------------------|
| Injektor                      | –   | Split/Splitless  |                        |                       |
| Detektor                      | –   | FID  |                        |                       |
| Trärgas                       | –   | Stickstoff   |                        |                       |
| Säulenbezeichnung             | –   | ZB-FFAP (Phenomenex) oder äquivalent                               |                        |                       |
| Säulenlänge                   | m   | 60   |                        |                       |
| Säulendurchmesser             | mm  | 0,25   |                        |                       |
| Filmdicke                     | µm  | 0,50   |                        |                       |
| Fluss<br>constant flow        | ml/min  | Total flow: 3,6187<br>Septum Purge flow: 3<br>Split flow: 0,056243 |                        |                       |
| Säulentemperatur-<br>Programm |   | Rate<br>[°C/min]   | Zieltemperatur<br>[°C] | Verweildauer<br>[min] |
|                               |   | Start<br>10  | 40<br>200              | 20<br>10              |
| Laufzeit                      | min   | 46,0   |                        |                       |
| Split Ratio                   | –   | 0,1:1  |                        |                       |
| Injektor Temperatur           | °C  | 220°C  |                        |                       |
| Detektoreinstellungen         | Heizung<br>H <sub>2</sub> flow<br>Air flow<br>Make up<br>flow | 260°C<br>45 mL/min<br>400 mL/min<br>25 mL/min                      |                        |                       |

Tabelle 14-5: Einstellungen am Head-Space-Probengeber PerkinElmer Turbo Matrix 110

| Parameter             | Teilparameter      | Einstellung               |
|-----------------------|--------------------|---------------------------|
| Temperaturen [°C]     | Nadel              | 100                       |
|                       | Transfer Line      | 110                       |
|                       | Ofen               | 85                        |
| Drücke [psi]          | Trärgasstrom       | 32,0                      |
|                       | Vial               | 28,5                      |
| Zeiten [min]          | Druckaufbau        | 3,0                       |
|                       | Injektion          | 0,10                      |
|                       | Verweil            | 0,5                       |
|                       | Thermostat         | 25,0                      |
|                       | Zyklus             | 52,0                      |
|                       | Pll                | 52,0                      |
| Weitere Einstellungen | Hochdruckinjektion | Ein                       |
|                       | Vial vent          | Ein                       |
|                       | Rüttler            | Ein                       |
|                       | Injektionsmethode  | Zeit                      |
|                       | Bedienungsmethode  | konstant                  |
|                       | Injektionen        | 1                         |
| Transfer Line         | –                  | Deaktiviert<br>ID: 0,25mm |

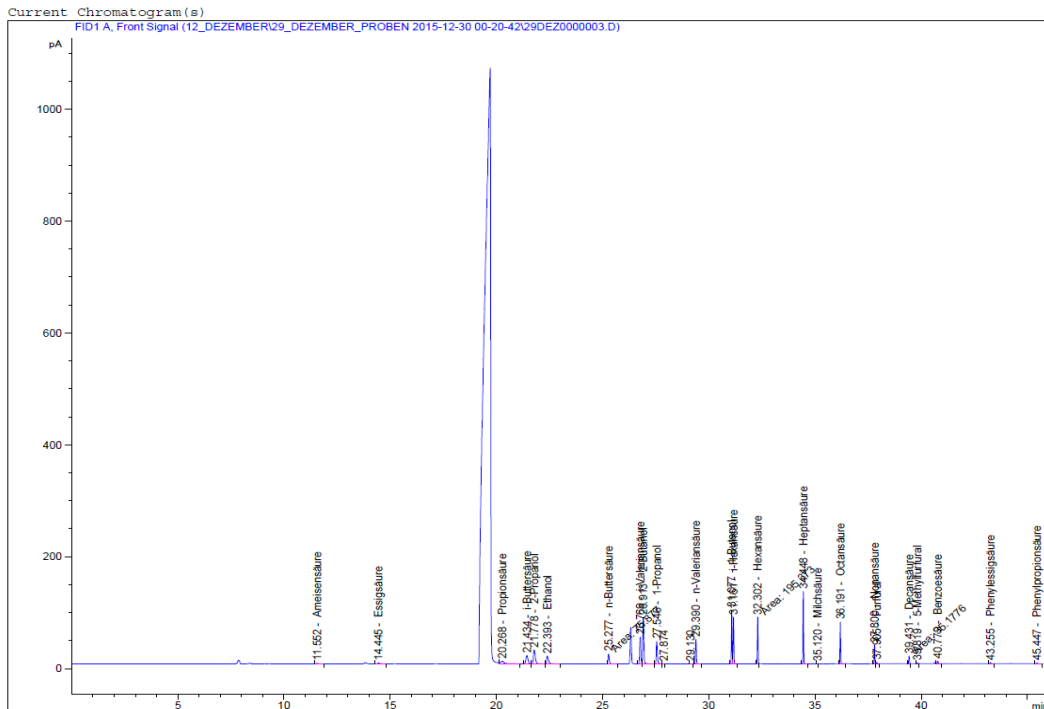


Abbildung 14-1: Beispiel-Chromatogramm einer Mischstandardlösung aller Substanzen

#### Auswertung:

Die tatsächlichen Konzentrationen der untersuchten Analyten werden über eine externe Kalibriergeraden ausgewertet.

Wurde die obere Kalibriergrenze eines Analyten überschritten, ist die Analyse mit verdünnter Probe zu wiederholen. Die Verdünnung wird in der Auswertung mit einem Verdünnungsfaktor  $V$  berücksichtigt. Wurde die Probe 1:10 verdünnt, beträgt  $V = 10$ , ohne Verdünnung wird  $V = 1$  angesetzt.

Zur Korrektur des Trockensubstanzgehaltes werden die Korrekturgleichungen nach Weißbach & Strubelt (Weißbach und Strubelt, 2008a, 2008b, 2008c) verwendet (vgl. Tabelle 14-11). Dazu werden die gaschromatographisch ermittelten Einzelkonzentrationen der Analyten zu den Stoffgruppen NFS (niedere Fettsäuren: C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), MS (Milchsäure), PD (1,2-Propandiol), BD (2,3-Butandiol), AL (Alkohole) und AA (andere Alkohole: C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass die Konzentrationen der Analyten bzw. Stoffgruppen in der Einheit  $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}_{\text{Eluat}}}\right]$  bestimmt werden, in die Korrekturgleichungen jedoch mit der Einheit  $\left[\frac{\text{g}}{\text{kg}_{\text{FM}}}\right]$  eingehen. Demnach ist zwingend eine Umrechnung von den chromatographisch ermittelten Konzentrationen notwendig. Hierbei ist gegebenenfalls eine Rückrechnung der Eluierung  $El$  und der Verdünnung  $V$  vorzunehmen.

Die zur Korrektur des TS und oTS herangezogene Summe an flüchtigen Bestandteilen  $\Sigma_{fl}$  wird unter Berücksichtigung der Flüchtigkeitsfaktoren  $f$  der Stoffgruppen bestimmt. Diese unterscheiden sich je nach untersuchtem Substrat. Flüchtigkeitsfaktoren sind bekannt für die Substrate Mais-Ganzpflanzensilage, Grassilagen, Klee, Klee gras, Luzerne, Grüngetreidesilage und Zuckerrübensilage.

Die für die Auswertung notwendigen Gleichungen sind in Tabelle 14-11 zu finden.

High-Performance-Liquid Chromatographie (HPLC):

Eine weitere Methode, die eine Vielzahl von flüchtigen Bestandteilen, darunter auch den Gehalt der mit Hilfe der Head-Space-GC nicht bestimmbaren Komponente 1,2-Propandiol, ermitteln zu können, ist die High-Performance-Liquid Chromatographie (HPLC). Auch mit dieser Methode kann ein breites Spektrum an Analyten in einer Probe untersucht werden, die nachfolgend gelistet sind.

- aliphatische Säuren: Essigsäure, Propionsäure, Iso-Buttersäure, n-Buttersäure, Iso-Valeriansäure, n-Valeriansäure
- Milchsäure
- aromatische Säuren: Phenylelessigsäure, Phenylpropionsäure
- Alkohole: Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Butandiole (sofern eine Detektion möglich ist), Methanol (sofern eine Detektion möglich ist)
- Aldehyde: Furfural, 5-Methylfurfural, 5-Hydroxymethylfurfural

Verbindungen, welche für die TS-Korrektur nach Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c) relevant sind, wurden unterstrichen dargestellt. Im Vergleich zur Head-Space-GC ermöglicht eine HPLC demnach die Bestimmung zusätzlicher Dirole, jedoch nicht der höheren Fettsäuren C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> (Iso-Hexansäure und Hexansäure Heptansäure, Octansäure, Nonansäure, Decansäure) sowie der Säuren Ameisensäure, Lävulinsäure, Bernsteinsäure, Benzoesäure.

Für die Berechnung nach Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c) vernachlässigt man mit den fehlenden Komponenten jedoch im Mittel nur 3,0 % der flüchtigen Komponenten und begeht dadurch einen geringfügigen Fehler in der TS-Korrektur von 0,3 % gegenüber der Korrektur nach Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c). Für fehlende Komponenten werden mittlere Konzentrationen eingesetzt, wie sie bei der Vermessung einer großen Menge an Silagen durch Weißbach & Strubelt (Weißbach und Strubelt, 2008a, 2008b, 2008c) ermittelt wurden (vgl. Tabelle 14-10).

Die für die TS-Korrektur nach Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c) zu verwendenden Gleichungen sind in Tabelle 14-11 dargestellt.

Anwendungsbereich, Status und Grenzen der Methode:

Die beschriebene Methode ist eine noch nicht validierte Hausmethode des DBFZ. Es kann ein breites Spektrum an unterschiedlichen Matrices untersucht werden, da keine Interferenzen Einfluss auf die Analysenergebnisse nehmen. Untersucht werden können sowohl flüssige als auch feste Proben (Liebetrau et al. 2015).

Wie bei der Untersuchung flüchtiger Substanzen mittels Head-Space-GC wird auch die HPLC durch Kalibrierbereiche (vgl. Tabelle 14-6) begrenzt. Allerdings sind die Kalibrier- und Messbereiche wesentlich größer, weshalb nahezu alle Proben ohne Verdünnung analysiert werden können. Die Messmethode ist nur für Phenylelessigsäure und Benzoesäure über den gesamten Kalibrierbereich linear. Für alle anderen Analyten wird eine exakte Bestimmung im genannten Kalibrierbereich erzielt (vgl. Tabelle 14-6), indem zwei Kalibrierfunktionen erstellt werden, welche sich in dem gewählten Konzentrationsbereich überschneiden (Liebetrau et al. 2015).

Geräte, Hilfsmittel und Reagenzien:

- HPLC mit Brechungsindex-Detektor (RID) und Dioden-Array-Detektor (DAD)
- Rüttler
- 1,5 mL-HPLC-Vials mit Schraubkappe und 0,5 mL Mikrolitereinsatz
- 1,5 mL Kunststoff Zentrifugentubes (Eppendorf)
- 1,5 mL Kunststoff Zentrifugentubes (Eppendorf) mit 0,2 µm Filtereinsatz
- 500 µL-Pipette
- Zentrifuge
- pH-Messgerät
- 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- destilliertes Wasser

Vorbereitung:

Die Analyse wird von allen Proben mindestens in Doppelbestimmung durchgeführt. Flüssige Proben, wie Gülle, Gärreste oder Fermenterinhalt, werden vor der Analyse für 10 min bei 10°C und 15.000 x g zentrifugiert. Zur Abtrennung großer Matrixbestandteile kann die Probe nach dem Zentrifugieren durch ein Sieb (Maschenweite ca. 1 mm) gegeben werden (Liebetrau et al., 2015).

Von Feststoffproben, wie z. B. Substraten, werden 25 g der Probe eingewogen, mit 250 mL destilliertem Wasser für 24 h auf einem Rüttler eluiert. Das Eluat wird durch ein Sieb in ein kleines Plastikröhrchen mit Schraubdeckel abgefüllt (Liebetrau et al., 2015). Für die spätere Berechnung wird der Eluatfaktor  $El$  notiert. Im beschriebenen Fall handelt es sich um einen Eluatfaktor von  $El = \frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ g}} = 10 \left[ \frac{\text{mL}}{\text{g}_{FM}} \right]$ .

Von Eluat oder Zentrifugat werden jeweils 500 µL in ein Eppendorf-Zentrifugentube mit 0,2 µm Vorsatzfilter pipettiert und für 10 min bei 10°C und 15.000 x g zentrifugiert. Das Filtrat wird in ein 1,5 mL HPLC-Vial pipettiert und verschlossen. Ist diese Vorgehensweise nicht möglich, sind entsprechende Mikrolitereinsätze für HPLC-Vials zu verwenden (Liebetrau et al., 2015).

Wird Grassilage, Klee, Klee gras, Luzerne oder Grüngetreidesilage analysiert, ist der pH-Wert des Eluates zu bestimmen, da dieser die Flüchtigkeit der niederen Fettsäuren beeinflusst.

Kalibrierung:

Für jede Stoffgruppe wird eine eigene Kalibrierlösung hergestellt. Für die Kalibration der Milchsäure wird Natriumlactat eingewogen und entsprechend auf Milchsäure umgerechnet. Im Folgenden sind die Kalibrierbereiche der einzelnen Analyten aufgeführt:

Tabelle 14-6: Kalibrierung der HPLC mit Beschriftung der Analyten in Abbildung 14-2

| Nr. in Abb. 14-2 | Analyt            | Detektor  | Kalibrierbereich [mg/L] | Retentionszeit [min] | Nachweisgrenze [mg/L] | Bestimmungsgrenze [mg/L] |
|------------------|-------------------|-----------|-------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1                | Milchsäure        | RID       | 2,35–7064,44            | 15,9                 | 0,47                  | 1,55                     |
| 2                | Essigsäure        | RID       | 5,22–15669,00           | 18,4                 | 1,46                  | 4,72                     |
| 3                | 1,2-Propandiol    | RID       | 5,18–1554,00            | 20,7                 | 1,80                  | 6,19                     |
| 4                | Propionsäure      | RID       | 1,98–5940,00            | 21,8                 | 0,64                  | 2,04                     |
| 5                | Iso-Buttersäure   | RID       | 0,95–2844,00            | 25,1                 | 0,41                  | 1,28                     |
| 6                | Ethanol           | RID       | 1,97–5920,50            | 25,9                 | 1,11                  | 3,37                     |
| 7                | n-Buttersäure     | RID       | 1,92–5760,00            | 26,9                 | 0,39                  | 1,28                     |
| 8                | Iso-Valeriansäure | RID       | 1,86–2790,00            | 31,6                 | 1,12                  | 2,84                     |
| 9                | 1-Propanol        | RID       | 4,02–1205,25            | 32,7                 | 2,65                  | 9,15                     |
|                  | 5-HMF             | DAD 280nm | 2,20–220,00             | 35,7                 | 1,48                  | 5,19                     |
| 10               | 5-HMF             | RID       | 11,00–2200,00           | 36,0                 | 9,76                  | 34,41                    |
| 11               | n-Valeriansäure   | RID       | 1,88–2820,00            | 37,5                 | 0,73                  | 2,02                     |
|                  | Furfural          | DAD 280nm | 2,75–275,00             | 52,0                 | 2,71                  | 10,90                    |
| 12               | Furfural          | RID       | 13,75–2750,00           | 52,2                 | 10,81                 | 37,72                    |
| 13               | Phenyllessigsäure | RID       | 14,24–1424,00           | 55,8                 | 0,11                  | 0,36                     |
| 14               | Hexansäure        | RID       | nur für Zuordnung       | 56,3                 | 2,78                  | 9,65                     |
| 15               | Benzoesäure       | RID       | 25,04–2504,00           | 89,9                 | 4,08                  | 14,24                    |



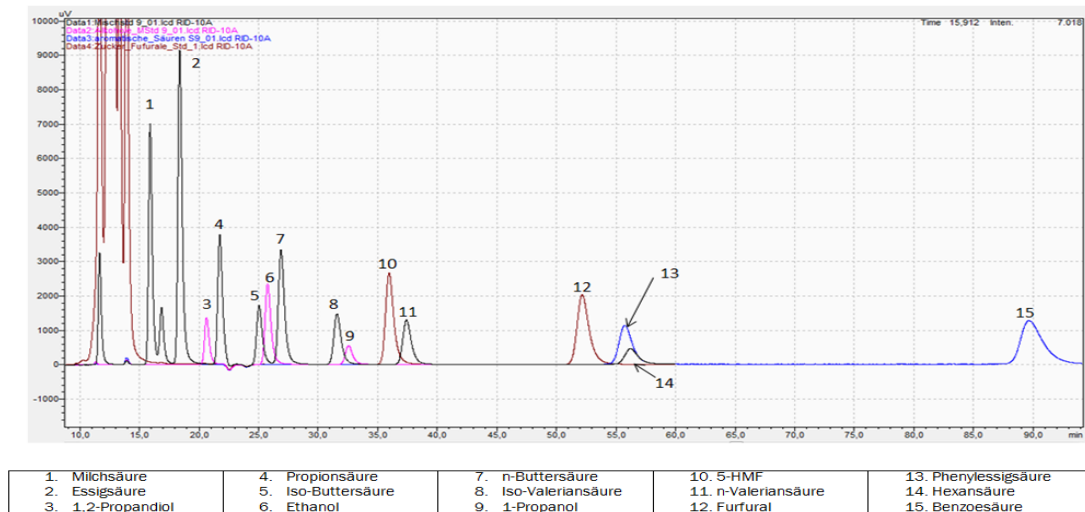


Abbildung 14-2: Beispiel-Chromatogramm aller verwendeten Mischstandardlösungen am RID

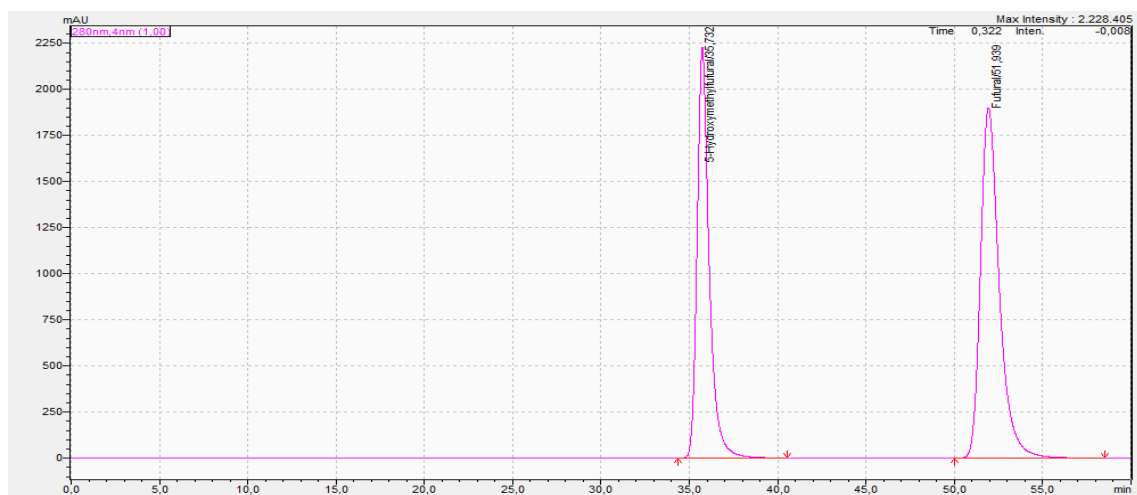


Abbildung 14-3: Beispiel-Chromatogramm von 5 HMF und Furfural bei 280 nm

Geräteparameter:

Tabelle 14-7: Einstellungen der HPLC (Shimadzu)

| Parameter      | Einheit  | Parameter         | Einheit              |
|----------------|--|-------------------|----------------------|
| Eluent         | Isokratisch mit 5 mM Schwefelsäure             | Säulenbezeichnung | Hiplex H             |
| Detektor       | RID<br>DAD (Für 5-HMF und Furfural bei 280 nm) | Säulendimension   | 300 x 7,7 mm<br>8 µm |
| Fluss          | 0,6 mL/min                                     | Vorsäule          | 50 x 7,7 mm          |
| Ofentemperatur | 60°C   | Laufzeit          | 95 min               |
| Autosampler    | 4°C  | Injektionsvolumen | 20 µL                |

Auswertung:

Die quantitative Auswertung der einzelnen Analyten erfolgt über eine externe Standard-Kalibrierung. Bei allen Säuren und Alkoholen werden die am RID aufgenommenen Chromatogramme (vgl. Abbildung 14-2) ausgewertet. Aldehyde müssen je nach Konzentration am RID oder DAD bei 280 nm ausgewertet werden. Am RID sind sehr hohe Konzentrationen der Aldehyde messbar, jedoch weist der Detektor eine schlechte Nachweisempfindlichkeit auf. Aufgrund dessen sollte die Auswertung im unteren Konzentrationsniveau am DAD erfolgen. Beim DAD ist darauf zu achten, dass dieser wiederum bei hohen Konzentrationen eine Überladung aufweist. Die jeweiligen Grenzen können Tabelle 14-6 entnommen werden.

Wurde die obere Kalibriergrenze eines Analyten überschritten, ist die Analyse mit verdünnter Probe zu wiederholen. Die Verdünnung wird in der Auswertung mit einem Verdünnungsfaktor  $V$  berücksichtigt. Wurde die Probe 1:10 verdünnt, beträgt  $V = 10$ , ohne Verdünnung wird  $V = 1$  angesetzt.

Zur Korrektur des Trockensubstanzgehaltes werden die Korrekturgleichungen nach Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c) verwendet (vgl. Tabelle 14-11). Dazu werden die gaschromatographisch ermittelten Einzelkonzentrationen der Analyten zu den Stoffgruppen NFS (niedere Fettsäuren: C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), MS (Milchsäure), PD (1,2-Propandiol), BD (2,3-Butandiol), AL (Alkohole) und AA (andere Alkohole: C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass die Konzentrationen der Analyten bzw. Stoffgruppen in der Einheit  $\left[\frac{mg}{L_{Eluat}}\right]$  bestimmt werden, in die Korrekturgleichungen jedoch mit der Einheit  $\left[\frac{g}{kg_{FFM}}\right]$  eingehen. Demnach ist zwingend eine Umrechnung von den chromatographisch ermittelten Konzentrationen notwendig. Hierbei ist gegebenenfalls eine Rückrechnung der Eluierung  $El$  und der Verdünnung  $V$  vorzunehmen.

Die zur Korrektur des TS und oTS herangezogene Summe an flüchtigen Bestandteilen  $\Sigma_n$  wird unter Berücksichtigung der Flüchtigkeitsfaktoren  $f$  der Stoffgruppen bestimmt. Diese unterscheiden sich je nach untersuchtem Substrat. Flüchtigkeitsfaktoren sind bekannt für die Substrate Mais-Ganzpflanzensilage, Grassilagen, Klee, Klee gras, Luzerne, Grüngetreidesilage und Zuckerrübensilage.

Die für die Auswertung notwendigen Gleichungen sind in Tabelle 14-11 zu finden.

### 14.1.3.6 Kenngrößen

#### Analytik-Kenngrößen

Tabelle 14-8: Anzahl der Mehrfachbestimmung der für die TS-Korrektur notwendigen Analysen

| Analyse  | Mehrfachbestimmung?                             |
|--|---|
| TS, oTS  | 2fach – 3fach (je nach Inhomogenität der Probe) |
| Head-Space-Gas-Chromatographie                 | 3fach   |
| High-Performance-Liquid Chromatographie (HPLC) | 3fach   |

Tabelle 14-9: Analytisch ermittelte Kenngrößen

| Kenngröße                                      |       | Einheit                          | in Datenbank enthalten? |
|--|-------|----------------------------------|-------------------------|
| Masse des leeren Tiegels                       | $m_1$ | $[g]$                            | nein                    |
| Masse des Tiegels nach Probenzugabe            | $m_2$ | $[g]$                            | nein                    |
| Masse des Tiegels mit Probe nach Trocknung     | $m_3$ | $[g]$                            | nein                    |
| Masse des Tiegels nach Glühen                  | $m_4$ | $[g]$                            | nein                    |
| pH-Wert  | $pH$  | $[-]$                            | ja                      |
| Eluatfaktor                                    | $El$  | $\left[\frac{mL}{g_{FM}}\right]$ | nein                    |
| Verdünnungsfaktor                              | $V$   | $[-]$                            | nein                    |
| Essigsäure                                     | $ES$  | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| Propionsäure                                   | $PS$  | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| Iso-Buttersäure                                | $iBS$ | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| n-Buttersäure                                  | $nBS$ | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| Iso-Valeriansäure (Iso-Pentansäure)            | $iVS$ | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| n-Valeriansäure (n-Pentansäure)                | $nVS$ | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| iso-Caprönsäure (Iso-Hexansäure)               | $iCS$ | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| Caprönsäure (Hexansäure)                       | $CS$  | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| Milchsäure                                     | $MS$  | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| Methanol                                       | $MOH$ | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| Ethanol  | $EOH$ | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| Propanol (Summe aus 1-Propanol und 2-Propanol) | $POH$ | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| Butanol (Summe aus 1-Butanol und 2-Butanol)    | $BOH$ | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| Propandiol (Summe aus 1,3- und 1,2-Propandiol) | $PD$  | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |
| 2,3-Butandiol                                  | $BD$  | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | nein                    |

Tabelle 14-10: Mittlere Konzentrationen nicht bestimmbarer Stoffgruppen zur Korrektur des TS-Gehaltes

| mittlere Konzentration $\left[\frac{\text{g}}{\text{kg}_{\text{FM}}}\right]$ | MOH  | BOH  | BD   |
|--|------|------|------|
| Maissilage (n = 117)   | –    | 0    | 0,08 |
| Grassilagen, Klee, Klee gras, Luzerne, Grüngetreidesilagen (n = 182)         | –    | 0,01 | 0,26 |
| Zuckerrübensilage (n = 9)  | 1,25 | 0    | 0,49 |

## Berechnete Kenngrößen

Tabelle 14-11: Rechnerisch ermittelte Kenngrößen zur Korrektur des TS-Gehaltes

| Kenngröße   |  | Einheit                          | Berechnungsgleichung  |  | in Datenbank enthalten? |    |          |          |          |          |     |  |
|---|--|----------------------------------|---|--|-------------------------|----|----------|----------|----------|----------|-----|--|
| Trockensubstanzgehalt (unkorrigiert)                                    | $\frac{TS}{\overline{TS}}$                           | [%]                              | $TS = 100 \cdot \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}$ Mittelwert: $\overline{TS} = \frac{TS_i}{i}$   |  | ja                      |    |          |          |          |          |     |  |
| organischer Trockensubstanzgehalt (unkorrigiert)                        | oTS  | [% <sub>TS</sub> ]               | $oTS = 100 \cdot \frac{m_3 - m_4}{m_3 - m_1}$   |  | ja                      |    |          |          |          |          |     |  |
| Niedere Fettsäuren (C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> )                    | NFS  | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | $NFS = ES + PS + iBS + nBS + iVS + nVS + iCS + CS$  |  | nein*                   |    |          |          |          |          |     |  |
| Alle Alkohole   | AL   | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | $AL = MOH + EOH + POH + BOH + PD + BD$  |  | nein*                   |    |          |          |          |          |     |  |
| Andere Alkohole (ohne 1,2-Propandiol und 2,3-Butandiol)                 | AA   | $\left[\frac{mg}{L}\right]$      | $AA = EOH + POH + BOH$  |  | nein*                   |    |          |          |          |          |     |  |
| Umrechnung Analyt-/Stoffgruppenkonzentration                            | c  | $\left[\frac{g}{kg_{FM}}\right]$ | $c \left[\frac{g}{kg_{FM}}\right] = \frac{c \left[\frac{mg}{L}\right] \cdot V \cdot El}{1000 \left[\frac{mg}{g}\right]}$  | Umrechnung der Stoffgruppenkonzentrationen NFS, MS, PD, BD, AA, AL | ja                      |    |          |          |          |          |     |  |
| Summe an flüchtigen Bestandteilen                                       | $\Sigma_{fl}$<br><br>Mittelwert: $\bar{\Sigma}_{fl}$ | $\left[\frac{g}{kg_{FM}}\right]$ | $\Sigma_{fl} \left[\frac{g}{kg_{FM}}\right] = \frac{f_{NFS} \cdot NFS \left[\frac{g}{kg_{FM}}\right] + f_{MS} \cdot MS \left[\frac{g}{kg_{FM}}\right] + f_{PD} \cdot PD \left[\frac{g}{kg_{FM}}\right] + f_{BD} \cdot BD \left[\frac{g}{kg_{FM}}\right] + f_{AA} \cdot AA \left[\frac{g}{kg_{FM}}\right] + f_{AL} \cdot AL \left[\frac{g}{kg_{FM}}\right]}{1000}$ |  |                         | ja |          |          |          |          |     |  |
|   |  |                                  | <b>Flüchtigkeitsfaktoren</b>  | $f_{NFS}$  | $f_{MS}$                |    | $f_{PD}$ | $f_{BD}$ | $f_{AA}$ | $f_{AL}$ |     |  |
|   |  |                                  | Maissilage  | 0,95   | 0,08                    |    | 0,77     | 1,0      | 1,0      | –        |     |  |
|   |  |                                  | Grassilagen, Klee, Klee gras, Luzerne, Grüngetreidesilagen  | $= 1,05 - 0,059 \cdot pH$  |                         |    | 0,08     | 0,77     | 0,87     | 1,0      | –   |  |
|   |  |                                  | Zuckerrübensilagen  | 0,95   | 0,08                    |    | –        | –        | –        | –        | 1,0 |  |
| korrigierter Trockensubstanzgehalt, nach WEIßBACH & STRUBELT (2008 a-c) | $\frac{TS_k}{\overline{TS}_k}$                       | [%]                              | $TS_k [\%] = TS [\%] + \frac{\bar{\Sigma}_{fl} \left[\frac{g}{kg_{FM}}\right]}{10}$ Mittelwert: $\overline{TS}_k = \frac{TS_{k_i}}{i}$  |  | ja                      |    |          |          |          |          |     |  |
| korrigierter organischer Trockensubstanzgehalt                          | oTS <sub>k</sub>                                     | [% <sub>TS</sub> ]               | $oTS_k [\%_{TS}] = \frac{\overline{TS} [\%] \cdot oTS [\%_{TS}] + \bar{\Sigma}_{fl} \left[\frac{g}{kg_{FM}}\right] \cdot 10}{\overline{TS}_k [\%]}$   |  | ja                      |    |          |          |          |          |     |  |

\* Die Konzentrationen der Analyten verbleiben zur Berechnung in der Form [mg/L]. Sie gehen mit der Einheit [g/kg<sub>FM</sub>] in die Datenbank ein (Umrechnung siehe Tabellenzeile 6).

## 14.1.4 Bestimmung des Brennwertes von Substraten und Gärrückständen

### 14.1.4.1 Ziel

Die bekannten Verfahren zur Bestimmung des Methanpotentials von Biomassen nach VDI-Richtlinie 4630 oder nach der FoTS-Methode (Weißbach, 2008) ermitteln das energetische Potential der Rohstoffe immer in Abhängigkeit vom individuellen Vermögen der eingesetzten Mikrobiologie bestimmte Inhaltsstoffe abzubauen (Born und Casaretto, 2012).

Die Effizienz der biochemischen Konversion wird dabei von der Prozessbiologie, deren Anpassung an bestimmte Rohstoffe, der Anlagentechnik und dem Prozessmanagement bestimmt.

Ziel der vorgestellten Methode ist es eine schnelle, von der Gärbiologie unabhängige Erfassung der Biomassequalität (Energieinhalt) zu ermöglichen. Dabei ist die Bewertung von der biochemischen Konversion unabhängig und lässt sowohl ein Vergleich der Rohstoffe, wie auch der Effizienz verschiedener Gärprozesse zu. Durch eine Gegenüberstellung von Energieinput (Substrate) und –Output (Gärrückstände) kann bei bekannter Massenbilanz die Effizienz der biochemischen Umwandlung in den Gärbehältern einer Biogasanlage ermittelt werden.

### 14.1.4.2 Grundlagen

Der Energieinhalt von Stoffen kann nicht absolut gemessen werden. Es können nur Energiedifferenzen zwischen verschiedenen thermodynamischen Zuständen eines Stoffs bestimmt werden. Der Bezugszustand zur Bestimmung des Energieinhalts mit der Brennwertmethode ist die vollständig oxidierte Form der zu untersuchenden Stoffe (Kohlenstoffdioxid und flüssiges Wasser; ggf. auch molekularer Stickstoff und Schwefeldioxid), wie er auch bei der technischen Nutzung des Methans herbeigeführt wird.

Die Bestimmung des Brennwertes erfolgt nach bekannten Normen ((DIN 51900), (DIN 15170)) nach vollständiger Trocknung der Probe (nach (DIN 12880). Der organische Probenanteil wird gemäß (DIN 12879) bestimmt. Eine Berücksichtigung der flüchtigen organischen Säuren ist durch deren Bestimmung mit der Methode zur TS-Korrektur (vgl. Kapitel 14.1.3) möglich. Dafür werden die von Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c) für verschiedene Substrate ermittelten Flüchtigkeitsquoten der flüchtigen Komponenten zugrunde gelegt. Die gemessenen Konzentrationen der flüchtigen Stoffe werden mit der jeweiligen Flüchtigkeitsquote und dem spezifischen Brennwert der jeweiligen Komponente multipliziert und anschließend aufsummiert (vgl. Tabelle 14-13). Die Brennwerte der flüchtigen Stoffe sind aus der in der Literatur (Haynes, 2012) angegebenen Standardbildungsenthalpie errechnet worden.

### 14.1.4.3 Anwendungsbereich, Status und Grenzen der Methode

Die Methode ist für alle Einsatzstoffe von Biogasanlagen anwendbar, bei deren Trocknung ein brennbarer Rückstand überbleibt.

Bei der Untersuchung von Silagen geht ein Teil der flüchtigen organischen Säuren bei der Trocknung der Probe verloren. Wird das Säurespektrum der frischen Probe zusätzlich bestimmt (z. B. mittels GC oder HPLC, wie in der Methode zur TS-Korrektur beschrieben), kann der Brennwert der Säuren unter Beachtung der jeweiligen Flüchtigkeit rechnerisch berücksichtigt werden.

Hierbei gelten die gleichen Beschränkungen, wie für die TS-Korrektur (die Flüchtigkeit der einzelnen Komponenten ist nicht für alle Substrate bekannt).

Die Bildung von Salpeter- und Schwefelsäure während der Brennwertbestimmung wird nicht berücksichtigt. Eine Evaluation für Mais-Ganzpflanzensilage ergab geringe systematische Abweichungen von +0,3 % (54 J/g) vom korrigierten Brennwert, für Kleie von +0,2 % (35 J/g). Für Gärreste ergeben sich systematische Abweichungen durch Schwefel von 43 – 95 J/g, gemessen an 33 Gärrestproben. Der Einfluss von Schwefel und Stickstoff ist deutlich geringer als die im Ringversuch gemessene Abweichung zwischen den Laboren und wird daher außen vorgelassen.

#### 14.1.4.4 Probenahme

Es ist auf eine einheitliche Probenahme und ordnungsgemäße Dokumentation zu achten. Bei inhomogenen Substraten, wie Silagen, ist zur Erstellung einer repräsentativen Mischprobe ca. 1 kg Probe zu nehmen. Die Entnahme sollte ausschließlich aus dem Silo erfolgen, nicht aus dem Futtermischer. Zudem muss über einen frischen Anschnitt sichergestellt werden, dass unveränderte Silage entnommen wird, in der nicht bereits Umsetzungsprozesse durch Luftkontakt stattgefunden haben.

Bei flüssigen Proben, wie z. B. Fermenterinhalt, Gärrest oder Gülle, sollte aufgrund der geringeren Fasergehalte eine Probenahmemenge von ca. 1 L eingeplant werden. Es sollte eine ausreichende Durchmischung beispielsweise durch eine intensivierte Rührung des Fermenters im Voraus der Probenahme sichergestellt werden. Zudem ist zwingend ein Spülen der Ablaufleitung inklusive des Probenahmestutzens erforderlich.

Die angegebene Probemenge bezieht sich auf die Analyse von TS, oTS, Säurespektrum und Brennwert. Soll nur der Brennwert bestimmt werden, werden nach der Trocknung und dem Mahlen der Probe etwa 5 g Substanz für eine Mehrfachbestimmung gebraucht. Entsprechend wird von Gärückstandsproben eine größere Menge an Frischmasse gebraucht als von Silagen. Je nach praktischer Handhabung der vorhandenen Mühle (Probenreste bleiben im Mahlwerk haften etc.) werden eventuell größere Mengen an trockener Probe benötigt, sodass etwa 5 g gemahlener Probe weiterverwendet werden können. Für inhomogene Feststoffe, wie Silagen, wird eine Mindestmenge von 50 grs empfohlen.

Eine umfassende Schilderung zur Probenahme von festen und flüssigen Proben im BMP III kann in den Kapiteln 14.1.1 und 14.1.2 nachgelesen werden.

#### 14.1.4.5 Analysen

Die Methodik zur Analyse des Trockenrückstands, organischen Trockenrückstands und des Säurespektrums wird hier nicht weiter beschrieben. Es wird auf entsprechende Literatur verwiesen: DIN 12880, DIN 12879 sowie Bestimmung des Säurespektrums (vgl. Kapitel 14.1.3).



Brennwert:

Geräte, Hilfsmittel und Reagenzien:

- Trockenschrank ( $T = 105\text{ °C}$ )
- Mühle für getrocknete Proben, Mahlgrad  $\leq 1\text{ mm}$
- Bombenkalorimeter nach DIN 51900
- Verbrennungstiegel für Kalorimeter (es empfehlen sich Tiegel aus Edelstahl, da diese deutlich länger halten als Glastiegel)
- Zünddraht
- Technischer Sauerstoff  $\geq 99,5\%$ , ohne brennbare Nebenkomponten; Mindestdruck 30 bar
- Zündfäden aus Baumwolle mit bekanntem Brennwert
- Benzoessäure-Standard zur Kalibrierung
- Pelletpresse für Proben (bei FH Flensburg IKA C21 Brikettierpresse, Pellets: Durchmesser 8 mm, Höhe etwa 10 mm)
- Analysenwaage mit Fehlergrenze  $\leq 0,1\text{ mg}$
- Ggf. Waage zur Bestimmung des Kalorimeter-Wassers, Fehlergrenze  $\leq 0,5\text{ g}$
- Ggf. Exsikkator zur trockenen Aufbewahrung der getrockneten Proben und Pellets
- Pinzette

Vorbereitung

Die frischen Proben werden vorzugsweise in Alu-Schalen im Trockenschrank bei  $T = 105\text{ °C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diese Trocknung kann auch zur (Wiederholungs-)Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes (nach DIN 12880) verwendet werden. Die trockenen Proben werden anschließend zügig in einer geeigneten Mühle auf eine Partikelgröße  $\leq 1\text{ mm}$  gemahlen. Die durch Mahlung feinere und breitere Partikelgrößenverteilung (Körnchen und Staub) ermöglicht im nächsten Schritt eine kompaktere Verpressung in der Pelletpresse. Dazu wird die vermahlende Probe in den Zylinder der Presse eingefüllt und die Probe mittels Pressstempel komprimiert. Es entsteht ein Pellet, welches bis zur weiteren Analyse trocken zu halten ist. Dazu sollten die Proben im Exsikkator gelagert oder vor der Messung im Kalorimeter erneut getrocknet werden.

Anmerkung: Die Proben könnten grundsätzlich auch lose (als Mehl) verbrannt werden, jedoch erfolgt die Verbrennung aufgrund der großen spezifischen Oberfläche sehr schnell. Das kann dazu führen, dass die Partikel im Druckgefäß aus der Verbrennungszone geschleudert werden und nicht sicher gesagt werden kann, ob die komplette Probe verbrannt ist.

Je Probe sollten 2 (bzw. 3) Pellets mit einer Masse von jeweils etwa 1 bis 1,5 g gepresst werden. Die DIN 15170 gibt hingegen eine Probenmasse von  $1 \pm 0,1\text{ g}$  vor. Erfahrungen an der FH Flensburg zeigen, dass höhere Probenmassen eine geringere Schwankungsbreite der Einzelmessungen zeigen. Sofern bei Wiederholungsmessungen eine hohe Reproduzierbarkeit (Wiederhol-Fehlergrenze von 150 J/g – nach DIN 15170) erreicht wird, kann die Probenmasse auch geringer gewählt werden. Mit den Pellets wird standardmäßig eine Doppelbestimmung im Kalorimeter durchgeführt.

Sollten die spezifischen Brennwerte später mehr als 150 J/g voneinander differieren (Mittelwert  $\pm 75\text{ J/g}$ ) kommt die Abweichung, bei Verwendung eines DIN-gerechten Kalorimeters, nicht durch die Messunsicherheit des Kalorimeters zustande, sondern rührt von einer inhomogenen Probe her. In diesem Fall sollte eine Dreifachbestimmung durchgeführt werden, um die Aussagekraft des Mittelwerts zu erhöhen.

#### Kalibrierung:

Bei der Beschreibung wird davon ausgegangen, dass das Kalorimeter automatisiert betrieben und die Auswertung mit einer dafür geeigneten Software oder dem Gerät selbst durchgeführt wird. Sollte die Auswertung manuell erfolgen, muss auf die DIN 51900 verwiesen werden, in der die entsprechenden Gleichungen für die unterschiedlichen Gerätschaften zu finden sind.

Ein Kalorimeter sollte regelmäßig kalibriert werden (Empfehlung des Herstellers IKA: monatliche Kontrolle). Bei der Kalibrierung wird die Wärmekapazität des Systems mithilfe eines Standards ermittelt. Als Standard wird Benzoesäure verwendet, welche z. B. in Tablettenform mit aufgedrucktem Brennwert erhältlich ist. Wird das System verändert, z. B. durch Verwendung eines anderen Druckgefäßes, muss neu kalibriert werden.

Die Kalibrierung erfolgt nach gleichem Ablauf, wie die Messung einer Probe. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Formel für die Auswertung nach der unbekannten Wärmekapazität des Systems umgestellt wird und der Brennwert der „Probe“ als Bekannte eingesetzt wird.

Für eine DIN-gerechte Kalibrierung ist eine 5- bzw. 6-fach Bestimmung der Kalibrierkonstante (C-Wert) notwendig.

Der Ablauf der Kalibrierung ist wie folgt:

- Das Druckgefäß muss innen trocken sein
- Ein Verbrennungstiegel wird auf der Analysenwaage gewogen und die Waage neu tariert
- Eine Tablette des Standards wird in den Tiegel gegeben (Menge sollte ca. 1 g sein; ggf. mehrere Tabletten in den Verbrennungstiegel geben)
- Die Einwaage wird notiert und in die Auswertesoftware eingetragen
- Das Druckgefäß wird vorbereitet: Zündfaden an Zünddraht binden, beides muss trocken sein
- Verbrennungstiegel in Druckgefäß einhängen, Zündfaden so positionieren, dass dieser die Probe berührt und somit entzünden kann
- Druckgefäß schließen und sichern
- Druckgefäß mit Sauerstoff füllen bis ein Druck von 30 bar erreicht wird
- Druckgefäß in Kalorimeter stellen
- Kalorimeter mit definierter Menge an Wasser befüllen, ggf. Menge notieren (für manuelle Auswertung)
- Messung starten
- Nach Abschluss der Messung: Druckgefäß aus Wasserbad entnehmen, Gas aus Druckgefäß ablassen
- Kontrolle, ob die Probe komplett verbrannt ist
- Auswertung mit Software oder ggf. manuell – das Ergebnis ist der sogenannte C-Wert

#### Durchführung:

Die Messung einer Probe erfolgt analog zur Kalibrierung. Als Ergebnis ergibt sich der massenspezifische Brennwert der Probe

- Das Druckgefäß muss innen trocken sein
- Ein Verbrennungstiegel wird auf der Analysenwaage gewogen und die Waage neu tariert
- Ein Pellet der Probe wird in den Tiegel gegeben
- Die Einwaage wird notiert und in die Auswertesoftware eingetragen
- Das Druckgefäß wird vorbereitet: Zündfaden an Zünddraht binden, beides muss trocken sein
- Verbrennungstiegel in Druckgefäß einhängen, Zündfaden so positionieren, dass dieser die Probe berührt und somit entzünden kann
- Druckgefäß schließen und sichern
- Druckgefäß mit Sauerstoff füllen bis ein Druck von 30 bar erreicht wird
- Druckgefäß in Kalorimeter stellen
- Kalorimeter mit definierter Menge an Wasser befüllen, ggf. Menge notieren (für manuelle Auswertung)
- Messung starten
- Nach Abschluss der Messung: Druckgefäß aus Wasserbad entnehmen, Gas aus Druckgefäß ablassen
- Kontrolle, ob die Probe komplett verbrannt ist
- Auswertung mit Software oder ggf. manuell – das Ergebnis ist der spezifische Brennwert

#### Geräteparameter

Je nach verwendetem Kalorimeter gibt es verschiedene Betriebsmodi. Das Kalorimeter an der FH Flensburg (IKA C200) kann im Modus „isoperibol“ (Analysezeit 17 min pro Probe) und „dynamisch“ (Analysezeit 8 min pro Probe) betrieben werden. Der Modus „isoperibol“ entspricht der DIN 51900- Teil 2. Der Modus „dynamisch“ ist eine vom Gerätehersteller modifizierte Berechnungsmethode.

Nach Herstellerangaben und einer internen Evaluation mit Zellulose als Standard (n = 15) haben beide Betriebsmodi die gleichen Fehlergrenzen und halten die Forderung der DIN 15170 zur Wiederholgrenze von 0,15 MJ/g ein. Zur Zeitersparnis kann daher der Modus „dynamisch“ verwendet werden.

## 14.1.4.6 Kenngrößen

Tabelle 14-12: Analytisch ermittelte Kenngrößen zur Bestimmung des Brennwertes

| Kenngröße   |   | Einheit                | in Datenbank? |
|---|---|------------------------|---------------|
| Bezeichnung   | Kürzel  | [Einheit]              | ja/nein       |
| Brennwert der trockenen Probe                             | $\text{HHV}_{\text{tr}}$<br>$\overline{\text{HHV}}_{\text{tr}}$ | [MJ/kg <sub>TS</sub> ] | Ja            |
| Trockenrückstand (unkorrigiert)                           | $\text{TS}$<br>$\overline{\text{TS}}$                           | [1] in %<br>der FM     | Ja            |
| organischer Trockenrückstand (unkorrigiert)               | oTR   | [1] in %<br>des TR     | Ja            |
| Trockenrückstand (korrigiert)                             | $\text{TS}_k$<br>$\overline{\text{TS}}_k$                       | [1] in %<br>der FM     | Ja            |
| Gehalt an flüchtigen Substanzen per TS-Korrektur-Methode: |   |                        |               |
| Milchsäure  | MS  | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| Essigsäure  | ES  | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| Propionsäure  | PS  | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| Iso-Buttersäure   | iBS   | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| n-Buttersäure   | nBS   | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| Iso-Pentansäure   | iVS   | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| n-Pentansäure   | nVS   | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| Hexansäure  | CS  | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| Methanol  | MOH   | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| Ethanol   | EOH   | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| Propanol (Summe aus 1- und 2-Propanol)                    | POH   | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| Butanol (Summe aus 1- und 2-Butanol)                      | BOH   | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| 1,2-Propandiol  | PD  | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |
| 2,3-Butandiol   | BD  | [g/kg <sub>FM</sub> ]  | nein          |

Tabelle 14-13: Rechnerisch ermittelte Kenngrößen zur Bestimmung des Brennwertes

| Kenngröße                                 | Einheit   | Berechnungsgleichung  | in Datenbank? |
|---|---|---|---------------|
| Brennwert der flüchtigen Substanzen       | $\text{HHV}_{\text{fl}}$<br>$\overline{\text{HHV}}_{\text{fl}}$ | <p>für Maissilagen:<br/> <math display="block">\text{HHV}_{\text{fl}} = [0,08 * 14,92 * MS + 0,77 * 23,96 * PD + 0,95 * (14,56 * ES + 20,62 * PS + 24,80 * iBS + 24,78 * nBS + 27,76 * iVS + 27,78 * nVS + 30,06 * CS) + 29,67 * EOH + 33,50 * POH + 36,00 * BOH + 27,32 * BD] / (10 * TS_k)</math> </p> <p>für Grassilage, Klee, Klee gras, Luzerne, Grüngetreidesilagen:<br/> <math display="block">\text{HHV}_{\text{fl}} = [0,08 * 14,92 * MS + 0,77 * 23,96 * PD + (1,05 - 0,059 * pH) * (14,56 * ES + 20,62 * PS + 24,80 * iBS + 24,78 * nBS + 27,76 * iVS + 27,78 * nVS + 30,06 * CS) + 29,67 * EOH + 33,50 * POH + 36,00 * BOH + 0,87 * 27,32 * BD] / (10 * TS_k)</math> </p> <p>für Zuckerrübensilagen:<br/> <math display="block">\text{HHV}_{\text{fl}} = [0,08 * 14,92 * MS + 0,95 * (14,56 * ES + 20,62 * PS + 24,80 * iBS + 24,78 * nBS + 27,76 * iVS + 27,78 * nVS + 30,06 * CS) + 22,66 * MOH + 29,67 * EOH + 33,50 * POH + 36,00 * BOH + 23,96 * PD + 27,32 * BD] / (10 * TS_k)</math> </p> <p>Für Einsatzstoffe die keiner Korrektur der Flüchtigen unterliegen ist <math>\text{HHV}_{\text{fl}}=0</math></p> | ja            |
| Korrigierter Brennwert der frischen Probe | $\text{HHV}_k$  | $\text{HHV}_k \left[ \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{\text{TS}_k}} \right] = \overline{\text{HHV}}_{\text{fl}} \left[ \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{\text{TS}_k}} \right] + \overline{\text{HHV}}_{\text{tr}} \left[ \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{\text{TS}}} \right] * \frac{\text{TS} [\% \text{FM}]}{\text{TS}_k [\% \text{FM}]}$ <p>Für Einsatzstoffe die keiner Korrektur der Flüchtigen unterliegen ist <math>\text{HHV}_{\text{fl}}=0</math> und <math>\text{TS}_k=\text{TS}</math></p>   | ja            |

### 14.1.5 Bestimmung der fermentierbaren organischen Trockensubstanz (FoTS)

#### 14.1.5.1 Ziel

Die bislang übliche Beschreibung des vergärbaren Anteils über die oTS überschätzt den tatsächlich umsetzbaren Anteil der Frischmasse eines Substrates, da nicht die gesamte Organik im Fermentationsprozess umgesetzt werden kann. Ziel der Methode soll sein, mit Hilfe der von Weißbach (2008) eingeführten Kenngröße der „fermentierbaren organischen Trockensubstanz“ (FoTS) den Anteil der Frischmasse zu beschreiben, welcher tatsächlich biologisch umgesetzt werden kann. Mit erfolgreicher Etablierung der Bezugsgröße FoTS können substratbezogene Kenngrößen, wie beispielsweise das Gasbildungspotential, genauer und vergleichbarer ermittelt werden als durch den bislang üblichen Bezug zur oTS, ohne dass Laboranalysen zum Methanertrag durchgeführt werden müssen.

#### 14.1.5.2 Grundlagen

Weißbach (2008) schlägt vor, zur Bestimmung des vergärbaren Anteils nicht nur die Rohasche, sondern auch den Anteil an biologisch nicht nutzbarer oTS von der TS abzuziehen. Dieser Anteil kann anhand chemischer Laboranalysen über die Parameter Rohasche und Rohfaser geschätzt werden.

Die dafür notwendige Analyse der Rohasche fällt bereits bei der Bestimmung der oTS nach DIN 12879 an. Die Rohfaser wird in Anlehnung an die Methodenvorschrift der (VDLUFA III 6. 1976) ermittelt.

Die FoTS ist eine Kenngröße mit Bezug zur TS. Daher muss der Bestimmung der FoTS, insbesondere bei Silagen, eine TS-Korrektur (vgl. Kapitel 14.1.3) vorausgehen. Alle für die FoTS-Bestimmung notwendigen Analysenparameter sind mit Bezug zur korrigierten TS anzugeben und in die Berechnungsgleichungen einzusetzen.

#### 14.1.5.3 Anwendungsbereich

Es stehen Schätzgleichungen für folgende Substrate zur Verfügung:

- Getreide und Getreidekornsilagen: Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Getreide insgesamt
- Maisganzpflanzen, Lieschkolben und Maiskorn sowie daraus hergestellte Silagen
- Getreideganzpflanzensilagen: Weizen, Triticale, Roggen, Gerste
- andere Grünfütterarten sowie daraus hergestellte Silagen: Grünroggen, Grünhafer, Luzerne, Gras
- Zuckerrüben und Zuckerrübensilagen
- tierische Exkremente: Rinder- und Schweinegülle; Rinder-, Pferde- und Geflügelmist

Die beschriebene Methode ist folglich lediglich auf die genannten Substrate begrenzt.

Die Schätzgleichungen können sowohl für das jeweilige frische Erntegut als auch für Silagen oder schonend getrocknetes Material angewendet werden (Weißbach, 2008).

#### 14.1.5.4 Probenahme

Es ist auf eine einheitliche Probenahme und ordnungsgemäße Dokumentation zu achten.

Bei inhomogenen Substanzen, wie Silagen, ist zur Erstellung einer repräsentativen Mischprobe ca. 1 kg Probe zu nehmen. Die Entnahme sollte ausschließlich aus dem Silo erfolgen, nicht aus dem Futtermischer. Zudem muss über einen frischen Anschnitt sichergestellt werden, dass unveränderte Silage entnommen wird, in der nicht bereits Umsetzungsprozesse durch Luftkontakt stattgefunden haben.

Bei flüssigen Proben, wie z. B. Fermenterinhalt, Gärrest oder Gülle, sollte aufgrund der geringeren Fasergehalte eine Probenahmemenge von ca. 1 L eingeplant werden. Es sollte eine ausreichende Durchmischung, beispielsweise durch eine intensivierte Rührung des Fermenters, im Voraus der Probenahme sichergestellt werden. Zudem ist zwingend ein Spülen der Ablaufleitung inklusive des Probenahmestutzens erforderlich.

Die angegebenen Probenahmemengen beziehen sich auf eine Komplettanalyse zur Bestimmung der FoTS, beginnend mit der Analyse der TS und oTS und anschließender TS-Korrektur sowie Rohfaserbestimmung. Da die größte Probemenge bei der TS, oTS-Bestimmung benötigt wird und die für die FoTS Berechnung notwendige Rohfaser in Kombination mit dieser durchgeführt wird, sind in jedem Falle 1 kg feste Probe bzw. 1 L flüssige Probe zu nehmen, ungeachtet dessen, ob nur eine TS, oTS-Bestimmung mit TS-Korrektur vorgenommen wird oder die Komplettanalyse bis zur FoTS Bestimmung vollzogen wird. Die Erstellung einer repräsentativen Mischprobe sowie die in der Methode empfohlene Mehrfachbestimmung sind bereits berücksichtigt.

Eine umfassende Schilderung zur Probenahme von festen und flüssigen Proben im BMP III kann in den Kapiteln 14.1.1 und 14.1.2 nachgelesen werden.

#### 14.1.5.5 Analysen

Rohasche XA:

Die Rohasche entspricht dem Glühverlust bei der Bestimmung der oTS und kann aus den zuvor ermittelten TS und oTS (vgl. Kapitel 14.1.3) berechnet werden.

Rohfaser XF:

Die Rohfaser wird aus der Differenz von Aschegehalt und ungelöstem Rückstand nach nasschemischer Behandlung der getrockneten Probe ermittelt. Die Größe beschreibt den säure- und alkaliunlöslichen, fettfreien, organischen Anteil von Futtermitteln und umfasst im Wesentlichen die Gerüstbaustoffe Zellulose, Hemizellulose, Pentosane, Lignin, Cutin und Pektin (Liebetrau et al., 2015).

##### Geräte, Hilfsmittel und Reagenzien:

- Apparatur Fibretherm FT 12
- Fibrebags + Zubehör
- Trockenschrank, ggf. Trocknungswaage
- Muffelofen
- Präzisionswaage
- Tiegel + Exsikkator
- Mühle für Mahlgrade  $\leq 1$  mm (am DBFZ: Schneidmühle mit 1 mm Lochsieb)
- Feinwaage
- Schwefelsäure 0,13 mol/L
- Kalilauge 0,23 mol/L
- Petrolether (Siedebereich 40 - 60°C)
- destilliertes Wasser
- Siedesteine

##### Vorbereitung:

Nach Trocknung der Probe bei 105°C für ca. 24 h im Trockenschrank ist diese auf  $\leq 1$  mm zu mahlen. Da die Probe während des Mahlens Feuchtigkeit zieht, sollte der Trockensubstanzgehalt der Probe nach dem Mahlvorgang erneut bestimmt werden (z. B. mit Hilfe einer Trocknungswaage). Alternativ kann die Probe auch ein 2. Mal bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Es wird eine Doppelbestimmung durchgeführt. Daher sind je zwei Tiegel bei 500°C für 2 h leer zu glühen und je zwei Fibrebags bei 105°C für 1 h im Trockenschrank zu trocknen (Liebetrau et al., 2015). In regelmäßigen Abständen sollte eine Blindwertanalyse zur Ermittlung von  $m_3$  und  $m_6$  (vgl. Tabelle 14-16) durchgeführt werden. Im Falle der Rohfaserbestimmung wird für die Blindwertermittlung ein Durchlauf mit leeren Probebehältnissen vorgenommen.

##### Durchführung:

Zunächst wird das Leergewicht der ausgeglühten, leeren Tiegel und getrockneten, leeren Fibrebags ( $m_1$ ) auf 0,1 mg genau ermittelt. Anschließend wird etwa 1 g der getrockneten Probe zugegeben und erneut das Gewicht des gefüllten Fibrebags notiert. Bevor die Fibrebags in das Probenkarusell eingesetzt werden, wird vorsichtig ein Glasspreitzfinger eingefügt. Um überschüssiges Fett aus den Proben zu lösen, werden die Fibrebags gründlich mit Petrolether (Siedebereich 40 - 60°C) gespült. Das Probenkarusell wird über ca. 5 min im Trockenschrank bei 105°C getrocknet und anschließend in den Kochbehälter gestellt (Liebetrau et al., 2015). Die nasschemische Behandlung der Probe umfasst das Kochen in  $H_2SO_4$  und KOH nach folgender Methode:



Tabelle 14-14: Nasschemische Behandlung der Probe zur Bestimmung der Rohfaser (vgl. Liebetrau et al. 2015)

|    |                 |                                |            |
|----|-----------------|--------------------------------|------------|
| 1  | Dosierung       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 L        |
| 2  | Heizen          | 45 %                           | 0 h 30 min |
| 3  | Absaugen        |                                | 2 min 30 s |
| 4  | Waschzyklus 1/2 |                                |            |
| 5  | Waschzyklus 2/2 |                                |            |
| 6  | Dosierung       | KOH                            | 1 L        |
| 7  | Heizen          | 40 %                           | 0 h 30 min |
| 8  | Kühlen          | 91 > 85°C                      |            |
| 9  | Absaugen        |                                | 2 min 30 s |
| 10 | Waschzyklus 1/2 |                                |            |
| 11 | Waschzyklus 2/2 |                                |            |
| 12 | Dosierung       | H <sub>2</sub> O-Wasch         | 1 L        |
| 13 | Heizen          | 50 %                           | 0 h 5 min  |
| 14 | Kühlen          | 91 > 85°C                      |            |
| 15 | Methode beendet |                                |            |

Nach der nasschemischen Behandlung wird der Spreizfinger entfernt, der Fibrebag zusammengerollt und in den leeren, geglähten Tiegel gegeben. Die Fibrebags werden in einem ersten Schritt bei 105°C für ca. 24 h im Trockenschrank getrocknet (Ermittlung m<sub>4</sub>) und in einem zweiten Schritt bei 500°C für mindestens 2 h verascht (Ermittlung m<sub>5</sub>). Nach jedem Schritt werden die Tiegel im Exsikkator abgekühlt und gewogen (Liebetrau et al., 2015).

## 14.1.5.6 Kenngrößen

Tabelle 14-15: Anzahl der Mehrfachbestimmung der für die TS-Korrektur notwendigen Analysen

| Analyse       | Mehrfachbestimmung?                             |
|---------------|---|
| Rohasche $XA$ | 2fach – 3fach (je nach Inhomogenität der Probe) |
| Rohfaser $XF$ | 2fach   |

Tabelle 14-16: Analytisch ermittelte Kenngrößen zur Bestimmung des FoTS

| Kenngröße   |            | Einheit | in Datenbank? |
|---|------------|---------|---------------|
| Masse des leeren getrockneten Fibrebag                    | $m_1$      | [g]     | nein          |
| Masse des getrockneten Fibrebag nach Probenzugabe         | $m_2$      | [g]     | nein          |
| Masse des leeren Tiegels des Blindwertes                  | $m_3$      | [g]     | nein          |
| Masse von Tiegel + Fibrebag + Probe nach dem Trocknen     | $m_4$      | [g]     | nein          |
| Masse von Tiegel + Fibrebag + Probe nach dem Glühen       | $m_5$      | [g]     | nein          |
| Masse von Tiegel + Fibrebag nach dem Glühen vom Blindwert | $m_6$      | [g]     | nein          |
| Trockensubstanz der gemahlenen Probe                      | $TS_{gem}$ | [%]     | nein          |

## Berechnete Kenngrößen

Tabelle 14-17: Rechnerisch ermittelte Kenngrößen zur Bestimmung des FoTS

| Kenngröße   | Einheit | Berechnungsgleichung   | in Daten-bank? |
|---|---------|--|----------------|
| Rohasche  | $XA$    | $XA = TS_k \cdot 10 - \frac{oTS}{100} \cdot TS_k \cdot 10$   | ja             |
| Rohfaser  | $XF$    | $XF = \frac{(m_4 - m_1) - (m_5 - (m_6 - m_3))}{((m_2 - m_1) \cdot TS_{gem}) \cdot 1000}$   | ja             |
| fermen-<br>tierbarer<br>orga-<br>nischer<br>Trocken-<br>substanz-<br>gehalt | $FoTS$  | <p><u>Getreide und Getreidekornsilagen:</u><br/> Weizen, Roggen <math>FoTS = 990 - XA - 1,89 XF</math><br/> Gerste, Hafer <math>FoTS = 991 - XA - 1,38 XF</math></p> <p>Getreide insg. <math>FoTS = 991 - XA - 1,53 XF</math></p> <p><u>Maisganzpflanzen, Lieschkolben und Maiskorn sowie daraus hergestellte Silagen:</u></p> <p><math>FoTS = 984 - XA - 0,47 XF - 0,00104 XF^2</math></p> <p><u>Getreideganzpflanzensilagen:</u><br/> Weizen, Triticale <math>FoTS = 982 - XA - 0,53 XF - 0,00102 XF^2</math><br/> Roggen <math>FoTS = 983 - XA - 0,82 XF - 0,00022 XF^2</math></p> <p>Gerste <math>FoTS = 981 - XA - 0,81 XF - 0,00006 XF^2</math></p> <p><u>Andere Grünfütterarten sowie daraus hergestellte Silagen:</u><br/> Grünroggen <math>FoTS = 975 - XA + 0,23 XF - 0,00230 XF^2</math><br/> Grünhafer <math>FoTS = 976 - XA - 0,30 XF - 0,00297 XF^2</math></p> <p>Luzerne <math>FoTS = 971 - XA - 0,41 XF - 0,00101 XF^2</math></p> <p>Gras, intensive Nutzung (1. und 2. Aufwuchs)<br/> <math>FoTS = 969 - XA - 0,26 XF - 0,00300 XF^2</math></p> <p><u>Zuckerrüben und Zuckerrübensilage:</u><br/> <math>FoTS = 991 - XA - 0,70 XF</math></p> <p><u>Tierische Exkremente:</u><br/> Rindergülle <math>FoTS = 0,50 \cdot (1000 - XA)</math><br/> Schweinegülle <math>FoTS = 0,60 \cdot (1000 - XA)</math><br/> Rinder- und Pferdemist <math>FoTS = 0,60 \cdot (1000 - XA)</math><br/> Geflügelmist <math>FoTS = 0,67 \cdot (1000 - XA)</math><br/> Hühnertrockenkot <math>FoTS = 0,76 \cdot (1000 - XA)</math></p> | ja             |

Schätzgleichungen FoTS aus (Weißbach 2008, 2009a, 2009b, 2011b, 2011a, 2012)

### 14.1.6 Ammoniumstickstoff

#### 14.1.6.1 Ziel

Die Beschreibung der Bestimmung des Ammoniumstickstoffs dient dem Abgleich aller beteiligten Partner im BMP III zu einer einheitlichen Vorgehensweise bei der Analyse und Berechnung des Parameters.

#### 14.1.6.2 Grundlagen

Die Bestimmung des Ammoniumstickstoffs von Fermenterinhalten nach dem Prinzip von Neßler ist in der Messmethodensammlung Biogas (Liebetrau et al., 2015) beschrieben.

#### 14.1.6.3 Anwendungsbereich, Status und Grenzen der Methode

Bei der in der Probenvorbereitung notwendigen Abtrennung der Flüssigphase (durch Zentrifugation, Extraktion etc.) verbleibt ein kleiner Bestandteil des Ammoniums auch in der abgetrennten festen Phase.

Es existieren verschiedene Ansätze diesen Fehler abzuschätzen und zu minimieren.

Ein Abschätzen des Anteils an Fest-/Flüssigphase über den TS Gehalt wurde aufgrund der Ungenauigkeit und des hohen Aufwandes verworfen. Außerdem enthält der TS auch Bestandteile, wie z. B. Salze, die in der Flüssigphase gelöst vorliegen können, sodass eine Abschätzung des Anteils an Fest-/Flüssigphase zu einer Erhöhung des Fehlers bei der Bestimmung des Ammoniumstickstoffs führen kann.

Wenn die ermittelte absolute Menge an Ammonium aus der Messung auf die eingewogene Probemenge bezogen wird (direkte Ausgabe in g/kg<sub>FM</sub>) und die Abtrennung der flüssigen Phase über Zentrifugation / Extraktion erfolgt, sollte die Extraktion oder Verdünnung vor der Zentrifugation eine ausreichende Verdünnung der Probe nach sich ziehen: z. B. 1 g Probe mit 10 g Wasser (1:10 Mischung bzw. 1:11 Verdünnung). Damit wird der Anteil des Ammoniums im Bodensatz minimiert und der Fehler klein gehalten.

Wenn die Abtrennung der Flüssigphase durch Zentrifugation ohne Verdünnung erfolgte, wird die Konzentration an Ammonium in der Klarphase (KP)  $[g_{NH_4^+}/L_{KP}]$  mit der Konzentration in der Proben-Frischmasse FM  $[g_{NH_4^+}/L_{FM}]$  gleichgesetzt. Die Umrechnung findet auf Massebasis über Dichte des Fermenterinhaltes ( $1 \text{ kg}_{FM}/L_{FM}$ ) statt.

Wird das Ammonium über Destillation und Titration bestimmt, kann davon ausgegangen werden, dass in der Destillation die gesamte Menge an Ammonium abgetrennt wird. Eine Verdünnung der Probe ist in diesem Fall nicht notwendig. In der Auswertung wird die ermittelte absolute Menge an Ammonium aus der Messung auf die eingewogene Probemenge bezogen.

#### 14.1.6.4 Kenngrößen

Tabelle 14-18: Analytisch ermittelte Kenngrößen

| Kenngröße          |              | Einheit   | in Datenbank enthalten? |
|--------------------|--------------|---|-------------------------|
| Ammoniumstickstoff | $NH_4^+ - N$ | $\left[ \frac{g_{NH_4^+}}{kg_{FM}} \right]$   | ja                      |
| Ammonium           | $NH_4^+$     | $\left[ \frac{g_{NH_4^+}}{L_{KP}} \right]; \left[ \frac{g_{NH_4^+}}{kg_{FM}} \right]$ | nein                    |
| Ammoniak           | $NH_3$       | $\left[ \frac{g_{NH_3}}{L_{KP}} \right]; \left[ \frac{g_{NH_3}}{kg_{FM}} \right]$     | nein                    |

Tabelle 14-19: Gegebenenfalls umzurechnende Kenngrößen

| Umrechnung  |              | Einheit   | Berechnungsgleichung   |
|---|--------------|---|--|
| Ammoniumstickstoff<br>(aus Ammonium)  | $NH_4^+ - N$ | $\left[ \frac{g_{NH_4^+}}{L_{KP}} \right]; \left[ \frac{g_{NH_4^+}}{kg_{FM}} \right]$ | $NH_4^+ - N = NH_4^+ \cdot \frac{14,007 \frac{g}{mol}}{18,032 \frac{g}{mol}} = NH_4^+ \cdot 0,777$   |
| Ammonium<br>(aus Ammoniumstickstoff)  | $NH_4^+$     | $\left[ \frac{g_{NH_4^+}}{L_{KP}} \right]; \left[ \frac{g_{NH_4^+}}{kg_{FM}} \right]$ | $NH_4^+ = NH_4^+ - N \cdot \frac{18,032 \frac{g}{mol}}{14,007 \frac{g}{mol}} = NH_4^+ - N \cdot 1,287$   |
| Ammoniumstickstoff,<br>bezogen auf Frisch-<br>masse (aus Konzen-<br>tration in Klarphase) | $NH_4^+ - N$ | $\left[ \frac{g_{NH_4^+}}{kg_{FM}} \right]$   | $NH_4^+ - N \left[ \frac{g_{NH_4^+}}{kg_{FM}} \right] = \frac{NH_4^+ - N \left[ \frac{g_{NH_4^+}}{L_{KP}} \right]}{1 \left[ \frac{kg_{FM}}{L_{FM}} \right]} = \frac{NH_4^+ - N \left[ \frac{g_{NH_4^+}}{L_{KP}} \right]}{1 \left[ \frac{kg_{FM}}{L_{KP}} \right]}$ |

### 14.1.7 Bestimmung protolytisch aktiver Substanzen mittels hochaufgelöster Titrationskurven

#### 14.1.7.1 Ziel

Ziel der Methode ist die chemometrische Auswertung von potentiometrischen Titrationskurven in Hinblick auf die quantitative Bestimmung einzelner flüchtiger, organischer Säuren (FOS), sowie des Carbonat-Puffers, des Phosphat-Puffers und der Milchsäure. Gegebenenfalls können weitere protolytisch aktive Substanzen quantifiziert werden. Zusätzlich kann aus der Titrationskurve der herkömmliche FOS/TAC-Wert berechnet werden.

#### 14.1.7.2 Grundlagen

Die Titrationskurve einer Probe spiegelt grundsätzlich die Pufferkapazität aller enthaltenen und im titrierten pH-Bereich protolytisch aktiven Substanzen wider. Folglich könnten alle entsprechenden Substanzen analysiert werden. Allerdings wird die Quantifizierung durch Überlagerung einzelner (auch unbekannter) Substanzen, der Messunsicherheit der pH-Messung und dem Temperatureinfluss auf die Säure-Base-Gleichgewichte erschwert.

Für die Bewertung der Prozessstabilität von Biogasanlagen hat sich die titrimetrische Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren (FOS) nach der Methode nach Kapp und in Form des Prozessindikators FOS/TAC etabliert (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2016). Beide Methoden bestimmen die FOS als Summenparameter aus 3 bzw. 2 Wertepaaren der Titrationskurve durch Einsetzen der Werte in eine empirisch (durch Referenzanalytik) bestimmte Korrelationsgleichung.

Wie Henkelmann et al. (2012) und Rieger und Weiland (2006) feststellen, korrelieren die so für Fermenterproben gewonnenen Werte für die FOS nicht sehr gut mit den chromatographisch bestimmten Säurekonzentrationen bzw. deren Essigsäureäquivalent.

Die Vielzahl der Proben im BMP III und per Titration erhobenen Messwerte ermöglichen eine Verbesserung der Korrelationsgleichungen per Chemometrie. Gegebenenfalls können weitere Zusammenhänge zwischen den Titrationskurven und der Referenzanalytik festgestellt und mit empirischen Korrelationsgleichungen modelliert werden. Damit dies möglich wird, sollen von den Titrationskurven nicht nur die 4 verschiedenen pH-Fixpunkte der FOS/TAC- und FOS- (nach Kapp) Methode verwendet werden, sondern eine Vielzahl an Messpunkten mit erweitertem pH-Bereich.

#### 14.1.7.3 Anwendungsbereich, Status und Grenzen der Methode

Die Methode kann für flüssige Proben der Gärflüssigkeit und des Gärrückstands mit einem pH-Wert > 5,2 angewandt werden.

#### 14.1.7.4 Probenahme

Es ist auf eine einheitliche Probenahme und ordnungsgemäße Dokumentation zu achten. Es sollte eine ausreichende Durchmischung, beispielsweise durch intensives Rühren des Fermenters im Voraus der Probenahme, sichergestellt werden. Zudem ist zwingend ein Spülen der Ablaufleitung inklusive des Probenahmestutzens erforderlich.

Anschließend sollte eine Probe von mindestens 3 Liter gezogen werden, um eine hohe Repräsentativität zu gewährleisten. Sind am Behälter, an dem die Probe genommen werden soll, mehrere Stutzen vorhanden, so ist aus jedem Stutzen eine gleich große Teilmenge zu nehmen und zu einer Mischprobe zu vereinigen. Diese Probenmenge wird danach durch Probenteilung verringert.

Für die Titration werden für eine Doppelbestimmung etwa 30 ml Fermentationsflüssigkeit benötigt. Da diese Flüssigkeit gewöhnlich Feststoffe enthält, müssen diese vor der Titration abgetrennt werden. Je nach Feststoffgehalt und Viskosität sollten zur Sicherstellung ausreichender Flüssigkeitsmengen nach Probenteilung mindestens 100 ml Probe vorhanden sein. Werden weitere Analysen des Fermenterinhalts durchgeführt, sind evtl. größere Mengen aufzubewahren.

Direkt nach der Probenahme und -teilung sollte das Probegefäß geschlossen und schnell auf unter 5°C heruntergekühlt werden, um den Abbau und das Verdampfen von flüchtigen Substanzen zu verhindern. Die Kühlung könnte beispielsweise erst mit kaltem Leitungswasser und anschließend im Eiswasser-Bad geschehen. Im Probengefäß sollte kein Unterdruck herrschen, damit flüchtige Substanzen, wie gelöstes Kohlenstoffdioxid, nicht desorbiert werden. Die Probe sollte dann möglichst zeitnah analysiert werden, damit der Abbau von organischen Säuren unterbleibt. Eine umfassende Schilderung zur Probenahme von festen und flüssigen Proben im BMP III kann in den Kapiteln 14.1.1 und 14.1.2 nachgelesen werden.

#### 14.1.7.5 Analysen

##### Geräte, Hilfsmittel und Reagenzien:

- Zentrifuge, RZB = 10.000 x g (g: Erdbeschleunigung)
- Zentrifugenröhrchen
- Sieb, Maschenweite ca. 1 mm
- Pipette 10 ml, Genauigkeitsklasse B ist ausreichend
- Becherglas 100 ml, hohe Form, Durchmesser ca. 46 mm
- Rührer, z. B. Magnetrührer, Magnet-Rührstab 14,5 x 4,5 mm, Teflon-ummantelt
- Titrator mit pH-Sonde und Thermofühler
- Schwefelsäure, 0,05 mol/L
- Destilliertes oder demineralisiertes Wasser
- pH-Pufferlösungen zur Kalibrierung

##### Vorbereitung der Proben:

Die gekühlten Proben werden zuerst gut durchmischt und anschließend gesiebt, um grobe Feststoffe abzutrennen. Etwa 30 ml des Permeats/Filtrats wird in ein/zwei Zentrifugenröhrchen (Größe, je nach Möglichkeiten der Zentrifuge: 15 – 50 ml) gegeben und bei einer RZB = 10.000\*g für 10 min zentrifugiert. Die Proben müssen während der Zentrifugation nicht gekühlt werden, sofern die Probentemperatur  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  nicht übersteigt. Wenn mit geringerer RZB zentrifugiert wird, muss für gleiche Trennergebnisse die Zentrifugationsdauer erhöht werden, sodass  $\text{RZB} \cdot t = \text{const.}$

##### Vorbereitung des Titrators:

Die Dosiereinheit des Titrators sollte vor Beginn der Untersuchungen einmalig (vor Beginn der Arbeiten) 5 – 10 ml Säure in ein Becherglas für Spülwasser o. ä. dosieren, um evtl. vorhandene Luftblasen aus der Austrittsöffnung des Schlauchs zu entfernen.

##### Durchführung:

Es werden  $10 \pm 0,04$  ml des flüssigen Überstands der zentrifugierten Probe mit einer Vollpipette in ein Becherglas überführt. Anschließend werden mit derselben Pipette  $30 \pm 1$  ml destilliertes/demineralisiertes Wasser hinzugegeben (die Pipette wird dabei mit dem Wasser gespült). Die verdünnte Probe sollte eine Temperatur von  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  haben. Wahlweise kann auch eingewogen werden, sofern eine Genauigkeit von  $\pm 0,5 \%$  eingehalten wird. Die Einwaage wird dann mit der Dichte von Wasser ( $1000 \text{ g/cm}^3$ ) in Volumen umgerechnet.

Falls ein Magnetrührer verwendet wird, wird ein Magnet-Rührstab in die Probe gegeben. Die pH-Sonde, der Thermofühler (sofern nicht in pH-Sonde integriert) und der Schlauch der Dosiereinheit (mit Rückflusssperrentil) werden in die Probe getaucht.

Die pH-Sonde muss soweit eintauchen, dass das Diaphragma seitlich an der Sonde vollständig mit Flüssigkeit bedeckt ist. Bei pH-Sonden mit Flüssigelektrolyt muss die Nachfüllöffnung während der Messung geöffnet sein.

Der Rührer wird eingeschaltet. Bei Verwendung eines Magnetrührers mit Rührstäbchen 14,5 x 4,5 mm in einem Becherglas mit Durchmesser 46 mm ergibt sich eine optimale Rührintensität bei einer Drehzahl von  $950 \text{ min}^{-1}$ .



Die Titrationssequenz wird gestartet:

Tabelle 14-20: Titrationssequenz

| Nummer | Vorgang   | Titrans                              | Volumen-<br>inkrement | Kriterium zur<br>Messwertübernahme |
|--------|---|--------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 1      | pH-Messung (initial)                                    | -                                    | -                     | Drift 2 mV/min                     |
| 2      | Temperatur-Messung                                      | -                                    | -                     | Drift 0,2°C/min                    |
| 3      | Monotone Endpunkttitration<br>bis pH = 5,2              | 0,1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 200 µL                | Drift 10 mV/min                    |
| 4      | Monotone Endpunkttitration<br>von pH ≈ 5,2 bis pH = 3,5 | 0,1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 50 µL                 | Drift 2 mV/min                     |

Zu Beginn von Schritt 4 muss als erstes ein Volumen von 50 µL dosiert (Startbedingung) und danach erst der erste Messwert aufgenommen werden, damit nicht ein doppelter Messpunkt für das Volumen ( $V_{pH5,1}$ ) mit unterschiedlichem pH-Wert aufgenommen wird. Andernfalls müsste der erste Messwert von Schritt 4 gelöscht werden. Nach Schritt 4 ist die Titration beendet.

Das beschriebene Vorgehen erzeugt eine Titrationskurve mit typischerweise mindestens 100 Messpunkten. Je nach Pufferkapazität der Probe und Güte der pH-Elektrode dauert die Untersuchung etwa 30 – 45 min.

Es kann abweichend auch eine andere Säurekonzentration verwendet werden. Dann sind die Volumeninkremente entsprechend anzupassen.

Tabelle 14-21: Volumeninkremente in Abhängigkeit der Säurekonzentration

| Säurekonzentration [mol/L] | Inkrement bei Sequenz 3<br>[µL] | Inkrement bei Sequenz 4<br>[µL] |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0,05                       | 400                             | 100                             |
| 0,2                        | 100                             | 25                              |

#### Kalibrierung:

Es ist notwendig, das pH-Messsystem zu kalibrieren. Das sollte mit DIN- oder NIST-konformen pH-Pufferlösungen der pH-Werte 4 und 7 per Zweipunkt-Kalibrierung geschehen, wobei die Pufferlösungen eine Unsicherheit von  $\leq 0,02$  pH-Einheiten aufweisen sollen.

Bei der Kalibrierung werden die Pufferlösungen mit gleicher Rührintensität wie bei der Titration gerührt. Die Messtemperatur sollte im Bereich  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  sein und die Temperaturabhängigkeit der Pufferlösung muss berücksichtigt werden. Als Kriterium für die Messwertaufnahme gilt eine Drift von 0,5 mV/min.

Bei der Kalibrierung werden die Nullpunktverschiebung und Steigung der Kalibriergeraden ermittelt. Ist die Steigung  $< 52$  mV/pH sollte die pH-Elektrode gewechselt werden.

Auswertung:

Die Auswertung geschieht per Korrelation mit der Referenzanalytik (Säurespektrum, Ammonium, Phosphor und Schwefel aus Spurenelementanalytik).

Aus der Titrationskurve können die für die Berechnung des FOS/TAC-Wertes benötigten Volumina abgelesen bzw. linear interpoliert werden:

$$V_{pH5,0} = \frac{5 - pH_A}{pH_B - pH_A} \cdot (V_B - V_A) + V_A + V_{pH5,1}$$

$$V_{pH4,4} = \frac{4,4 - pH_C}{pH_D - pH_C} \cdot (V_D - V_C) + V_C + V_{pH5,1}$$

Mit Index:

A: letzter Messwert Volumen bzw. pH-Wert vor Erreichen von pH = 5,0

B: erster Messwert Volumen bzw. pH-Wert nach Erreichen von pH = 5,0

C: letzter Messwert Volumen bzw. pH-Wert vor Erreichen von pH = 4,4

D: erster Messwert Volumen bzw. pH-Wert nach Erreichen von pH = 4,4

$V_{pH5,1}$ : Gesamtvolumen aus Schritt 3

## 14.1.7.6 Kenngrößen

Tabelle 14-22: Analytisch ermittelte Kenngrößen zur Erfassung hochaufgelöster Titrationskurven

| Kenngröße  |                    | Einheit | in Datenbank enthalten? |
|--|--------------------|---------|-------------------------|
| Probenvolumen des Überstands (unverdünnt; ca. 10 ml) | V <sub>p</sub>     | [ml]    | nein                    |
| Äquivalentkonzentration der Säure (Normalität)       | N <sub>s</sub>     | [mol/L] | nein                    |
| Säurevolumen bis pH 5,0                              | V <sub>pH5,0</sub> | [ml]    | nein                    |
| Säurevolumen bis pH 4,4                              | V <sub>pH4,4</sub> | [ml]    | nein                    |

Tabelle 14-23: Rechnerisch ermittelte Kenngrößen zur Erfassung hochaufgelöster Titrationskurven

| Kenngröße |   | Einheit | Berechnungsgleichung   | in Datenbank? |
|-----------|---|---------|--|---------------|
| FOS/TAC   | - | [1]     | $\frac{FOS}{TAC} = \frac{\left[ (V_{pH4,4} - V_{pH5,0}) \cdot \frac{20 \cdot N_s}{0,1 \cdot V_p} \cdot 1,66 - 0,15 \right] \cdot 500 \cdot V_p}{0,5 \cdot N_s \cdot V_{pH5,0} \cdot 100 \cdot 1000}$ | ja            |

## 14.2 Berechnungsmethoden

### 14.2.1 Berechnung der produzierten Biogasmenge

Tabelle 14-24: Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

| Formelzeichen | Erklärung  | Einheit                            |
|---------------|--|------------------------------------|
| $a_i$         | Anteil von BHKW i an der Gesamtstromproduktion                                     | [kWh/kWh]                          |
| $\eta_i$      | Elektrischer Nennwirkungsgrad von BHKW i   | [%]                                |
| $H_{i,CH_4}$  | Heizwert Methan  | [kWh/m <sup>3</sup> ]              |
| $H_{i,ZÖ,m}$  | Gravimetrischer Heizwert des Zündöls   | [kWh/kg]                           |
| $H_{i,ZÖ,v}$  | Volumetrischer Heizwert des Zündöls  | [kWh/L]                            |
| $m_{ZÖ}$      | Masse verbrauchten Zündöls   | [kg]                               |
| $t_i$         | Betriebsstunden von BHKW i   | [h]                                |
| $P_i$         | Elektrische Nennleistung von BHKW i  | [kW]                               |
| $W_{Brutto}$  | Produzierte elektrische Arbeit (am Generator BHKW)                                 | [kWh]                              |
| $W_{Eigen}$   | Selbst genutzte elektrische Arbeit (Eigenstromverbrauch bei Überschusseinspeisung) | [kWh]                              |
| $W_{FWL}$     | Genutzte Energiemenge aller BHKW   | [kWh]                              |
| $W_i$         | Produzierte elektrische Arbeit von BHKW i  | [kWh]                              |
| $W_{Nutz}$    | Eingespeiste elektrische Arbeit (am Einspeisepunkt)                                | [kWh]                              |
| $W_{ZÖ}$      | Energiemenge aus Zündöl  | [kWh]                              |
| $V_{BG}$      | Volumen Biogas   | [m <sup>3</sup> ] i. N.            |
| $V_{ZÖ}$      | Volumen verbrauchten Zündöls   | [L]                                |
| $x_{CH_4}$    | Methankonzentration im Biogas  | [m <sup>3</sup> / m <sup>3</sup> ] |

#### 14.2.1.1 Ziel

Das Ziel ist eine einheitliche Berechnung der produzierten Biogasmenge für alle untersuchten Biogasanlagen.

#### 14.2.1.2 Hintergrund

Die produzierte Biogasmenge ist eine wichtige Größe für die Bewertung der Effizienz von Gärprozess und Biogasverwertung. Vielfach wird die produzierte Biogasmenge bei den untersuchten Biogasanlagen nicht gemessen oder die zur Umrechnung auf Normbedingungen notwendigen Messgrößen Gasdruck und Gastemperatur werden nicht zusätzlich aufgezeichnet. Der Vergleich von Gasmengen ist aber nur bei normierten Werten sinnvoll. Es ist daher notwendig eine einheitliche Vorgehensweise zu entwickeln.

### 14.2.1.3 Vorgehen

Für ein einheitliches Vorgehen muss sich die Berechnung auf eine Messgröße stützen, die auf allen untersuchten Biogasanlagen erfasst wird. Für die Berechnung wurde dafür der Zähler für die eingespeiste Strommenge des Netzbetreibers herangezogen, da dieser zum einen auf allen Biogasanlagen vorhanden ist und zum anderen geeicht sein muss. Aufgrund der Eichung wird der Einspeisezähler des Netzbetreibers als verlässlicher angesehen, als der oft vorhandene BHKW-eigene Einspeisezähler.

Ausgehend von der eingespeisten Strommenge wird auf die genutzte Biogasmenge eines oder mehrerer Konversionsaggregate (BHKW) zurückgerechnet.

Die Vorgehensweise unterscheidet sich abhängig davon, ob eine Anlage die gesamte (Volleinspeisung) oder nur einen Teil (Überschusseinspeisung) der erzeugten elektrischen Arbeit in das Stromnetz einspeist. Diese Unterscheidung betrifft den Berechnungsschritt 1.

Außerdem müssen BHKW nach Gas-Otto-Motoren und Zündstrahlmotoren unterschieden werden. Diese Unterscheidung betrifft Berechnungsschritt 3. Die unterschiedlichen Berechnungen sind in den Abbildungen a, b, c und d schematisch dargestellt.

#### **Schritt 1: Rückrechnung von der eingespeisten elektrischen Arbeit $W_{Nutz}$ auf die produzierte elektrische Arbeit $W_{Brutto}$ des/der BHKW.**

Die Rechnung wird mit Monatsmengen durchgeführt.

Bei Volleinspeisung:

$$W_{Brutto} \text{ [kWh]} = W_{Nutz} \text{ [kWh]} \cdot (1 + 0,02)$$

Bei Überschusseinspeisung:

$$W_{Brutto} \text{ [kWh]} = W_{Nutz} \text{ [kWh]} \cdot (1 + 0,02) + W_{Eigen} \text{ [kWh]}$$

Der Term  $(1 + 0,02)$  dient der Berücksichtigung von Umwandlungsverlusten bei der Spannungstransformation und von Leitungsverlusten zwischen Generator und Einspeisepunkt pauschal in Höhe von 2 %.

Bei Überschusseinspeisung muss die selbst genutzte elektrische Arbeit  $W_{Eigen}$  (Eigenstromverbrauch) mit berücksichtigt werden. Diese unterliegt jedoch nicht den Umwandlungsverlusten, weshalb  $W_{Eigen}$  keine 2 % Verlust hinzugerechnet werden.

#### **Schritt 2: Berechnung der Energiemenge $W_{FWL}$ , die dem/den BHKW zugeführt wurde**

Ausgehend von  $W_{Brutto}$  wird im zweiten Schritt berechnet, wieviel Energie jedem BHKW zugeführt worden sein muss, um mit dem/den BHKW-individuellen elektrischen Wirkungsgraden die elektrische Arbeit  $W_{Brutto}$  zu produzieren.

Falls mehrere BHKW an einem Einspeisepunkt angeschlossen sind, wird zuerst berechnet, wie groß der Anteil der einzelnen BHKW ( $i$ ) an der Gesamtstromproduktion war. Wenn alle ( $n$ ) BHKW Stromzähler besitzen, errechnet sich der Anteil an der Gesamtproduktion durch:

$$\text{Anteil } a_i = \frac{W_i \text{ [kWh]}}{\sum_{i=1}^n W_i \text{ [kWh]}} \text{ zu berechnen für } i = 1 \text{ bis } n$$

Wenn nicht alle BHKW eigene Stromzähler besitzen, werden die monatlichen Betriebsstunden zur Gewichtung herangezogen:

$$\text{Anteil } a_i = \frac{t_i [\text{h}] \cdot P_i [\text{kW}]}{\sum_{i=1}^n t_i [\text{h}] \cdot P_i [\text{kW}]} \quad \text{zu berechnen für } i = 1 \text{ bis } n$$

Anschließend kann die Energiemenge  $W_{FWL}$  berechnet werden, welche dem oder den BHKW in Summe zugeführt wurde:

$$W_{FWL} [\text{kWh}] = \sum_{i=1}^n \frac{a_i \cdot 100}{(\eta_i [\%] - 3,1)} \cdot W_{Brutto} [\text{kWh}]$$

Wenn nur ein BHKW vorhanden ist, ist  $a_i = 1$  und  $n = 1$ . Die Summenbildung entfällt also. Der Term  $(\eta_i [\%] - 3,1)$  im Nenner berechnet den verminderten elektrischen Nenn-Wirkungsgrad von BHKW  $i$ .

**Hintergrundinformation:** Der elektrische Wirkungsgrad von BHKW vermindert sich mit zunehmenden Betriebsstunden aufgrund von Verschleiß (Aschmann und Effenberger, 2012). Im Projektverlauf war angedacht die Wirkungsgradverminderung anhand der in der Literatur gezeigten Zusammenhänge für die untersuchten BHKW zu berechnen. Dafür wären Informationen über die Betriebsstunden der BHKW und über Wartungsarbeiten notwendig gewesen, die nicht für alle BHKW zu bekommen waren. Daher wurde beschlossen, einen durchschnittlichen Wirkungsgradverlust von pauschal 3,1 Prozentpunkten anzunehmen (Mittelwert aus Literatur), unabhängig vom Wartungszustand und den Betriebsstunden der BHKW. Grundsätzlich wäre eine präzise Abbildung des realen Wirkungsgrads der BHKW wünschenswert, allerdings hätte das die Untersuchung jedes einzelnen BHKW hinsichtlich Aufstellungsort, Lastverhalten, Motoreneinstellung etc. notwendig gemacht, was in diesem Projekt nicht zu leisten ist. Der pauschale Abschlag von 3,1 % von Nennwirkungsgrad stellt also einen Kompromiss dar, der das Wissen um den Wirkungsgradverlust berücksichtigt, aber keinen Anspruch auf 100 % Richtigkeit erheben kann.

### Schritt 3: Berechnung der genutzten Biogasmenge $V_{BG}$

Im dritten Schritt muss unterschieden werden, ob es sich bei den BHKW um Gas-Otto-Motoren oder Zündstrahlmotoren handelt, weil bei Letzteren ein Teil der Feuerungswärmeleistung aus dem zugeführten Zündöl stammt. Die Energiemenge aus Zündöl berechnet sich aus dem verbrauchten Zündöl und dessen Heizwert. Das Zündöl kann entweder als Volumen oder als Masse eingesetzt werden. Es ist dann entsprechend mit dem volumetrischen oder gravimetrischen Heizwert des Zündöls zu rechnen. Der Heizwert des Zündöls findet sich typischerweise auf dem Lieferschein.

$$W_{Z\ddot{o}} [\text{kWh}] = m_{Z\ddot{o}} [\text{kg}] \cdot \underbrace{H_{i,Z\ddot{o},m} \left[ \frac{\text{kWh}}{\text{kg}} \right]}_{\text{gravimetrischer Heizwert}} = V_{Z\ddot{o}} [\text{L}] \cdot \underbrace{H_{i,Z\ddot{o},v} \left[ \frac{\text{kWh}}{\text{L}} \right]}_{\text{volumetrischer Heizwert}}$$

Die von dem/den BHKW genutzte Biogasmenge  $V_{BG}$  wird aus dessen/deren verbrauchter Energiemenge (ggf. nach Abzug der Energiemenge aus Zündöl), dem Heizwert von Methan und der Methankonzentration im Biogas errechnet. Für den Heizwert von Methan werden 9,968 kWh/m<sup>3</sup> eingesetzt. Es ist unbedingt mit dem Heizwert und nicht dem Brennwert zu rechnen, da der BHKW-Wirkungsgrad auch heizwert-bezogen angegeben/eingesetzt wird.

$$V_{BG} [\text{m}^3] = \frac{W_{FWL} [\text{kWh}] - W_{Z\ddot{o}} [\text{kWh}]}{H_{i,CH_4} \left[ \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right] \cdot x_{CH_4} [\%]} \cdot 100$$

Bei Gas-Otto-Motoren ist  $W_{Z\ddot{o}} = 0$ .

Das errechnete Biogasvolumen ist ein Volumen bei Normbedingungen (0°C, 101,325 kPa) und stellt trockenes Biogas dar. Die genutzte Biogasmenge wird der produzierten Biogasmenge gleichgesetzt. Verluste über Leckagen, Überdrucksicherungen und Notfackelbetrieb können mit der Methodik nicht erfasst werden.

Eine Berücksichtigung von Wasserdampf im Biogas erfolgt nicht. In der Praxis ist Biogas im Gärbehälter wasserdampfgesättigt. Der Großteil des Wasserdampfs kondensiert jedoch durch die Abkühlung des Biogases auf dem Weg vom Gärbehälter zum BHKW. Das abgeschiedene Wasser (Kondensat) wird typischerweise einem Gärrestlager zugeführt. Somit kann mit Hilfe der berechneten produzierten Biogasmenge auch ohne die Berücksichtigung von Wasserdampf die Gärrestmenge massenbilanziell als Differenz aus Substrat- und Biogasmenge errechnet werden. Die Umrechnung von Biogasvolumen auf Biogasmasse erfolgt unter der Annahme, dass neben dem gemessenen Methangehalt nur noch Kohlendioxid im Biogas vorhanden ist.

#### 14.2.1.4 Anwendungsgrenzen

Die beschriebene Methodik ist beschränkt auf Biogasanlagen mit BHKW.

Es muss bekannt sein, ob Gas-Otto-Motoren oder Zündstrahlmotoren zur Verstromung des Biogases eingesetzt werden und ob die gesamte oder nur ein Teil der produzierten Strommenge eingespeist wird.

Wenn kein Wert für die eingespeiste Strommenge  $W_{Nutz}$  bekannt ist, wird der Berechnungsschritt 1 ausgelassen und  $W_{Brutto}$  direkt als Summe der Stromzähler der BHKW genutzt.

Wenn bei Zündstrahlmotoren die Zündölmenge nicht gemessen wird, muss als Ersatzwert der Verbrauch aus dem Datenblatt mit den Betriebsstunden des betreffenden BHKW multipliziert werden.

Biogasanlagen, welchen einen Teil oder das gesamte Biogas in ein Gasnetz einspeisen, haben normalerweise einen Gasmengenzähler, welcher normierte Gasvolumen aufzeichnet. Für diese Anlagen werden die gemessenen Gasmengen für den Anlagenvergleich herangezogen.

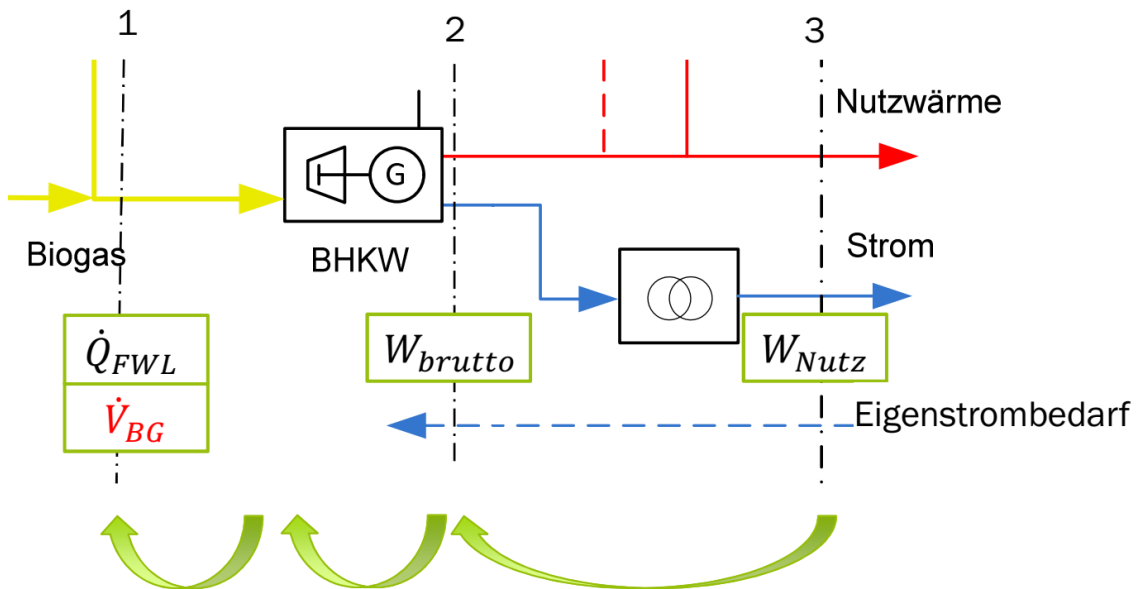


Abbildung 14-4:  
Volleinspeisung

Berechnung der produzierten Biogasmenge bei Gas-Otto-Motoren mit

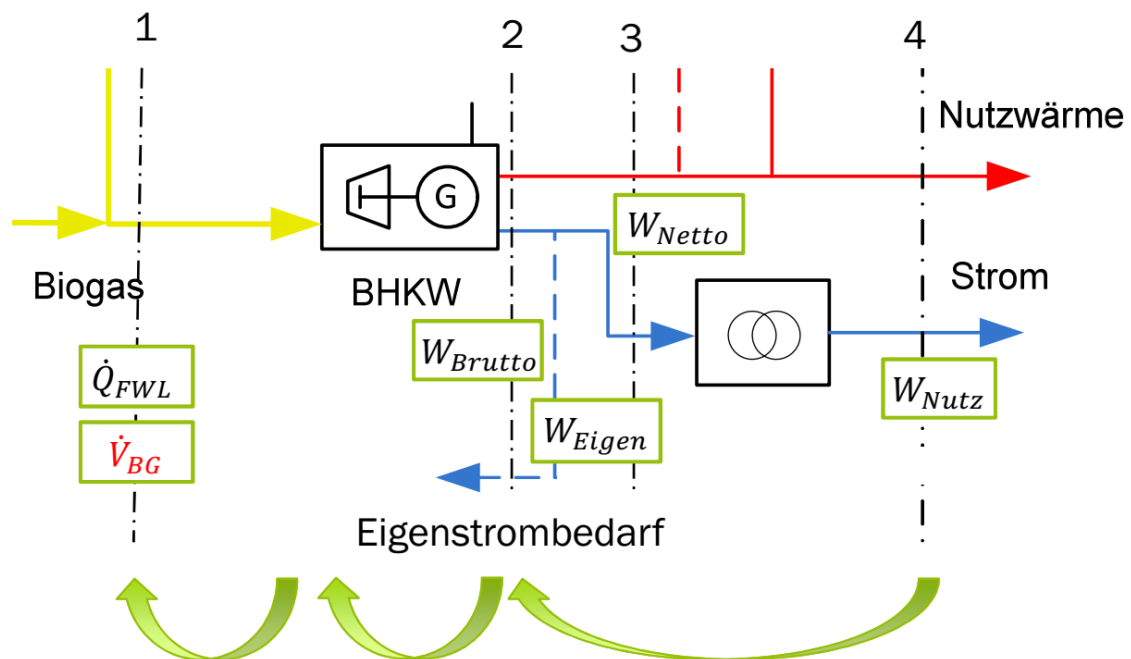


Abbildung 14-5: : Berechnung der produzierten Biogasmenge bei Gas-Otto-Motoren mit Überschusseinspeisung

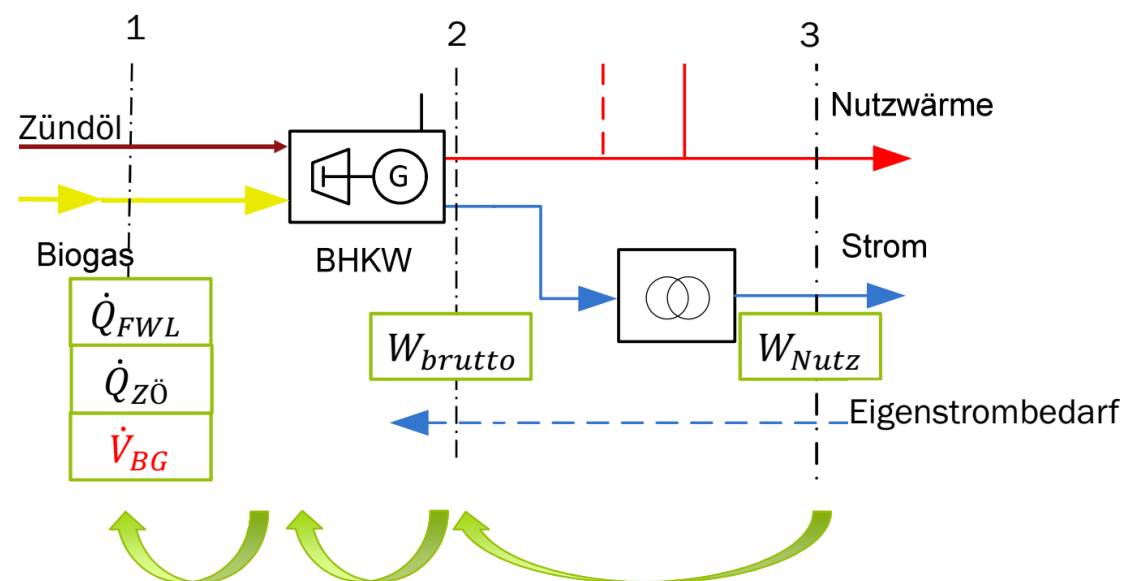


Abbildung 14-6: Berechnung der produzierten Biogasmenge bei Zündstrahl-Motoren mit Volleinspeisung



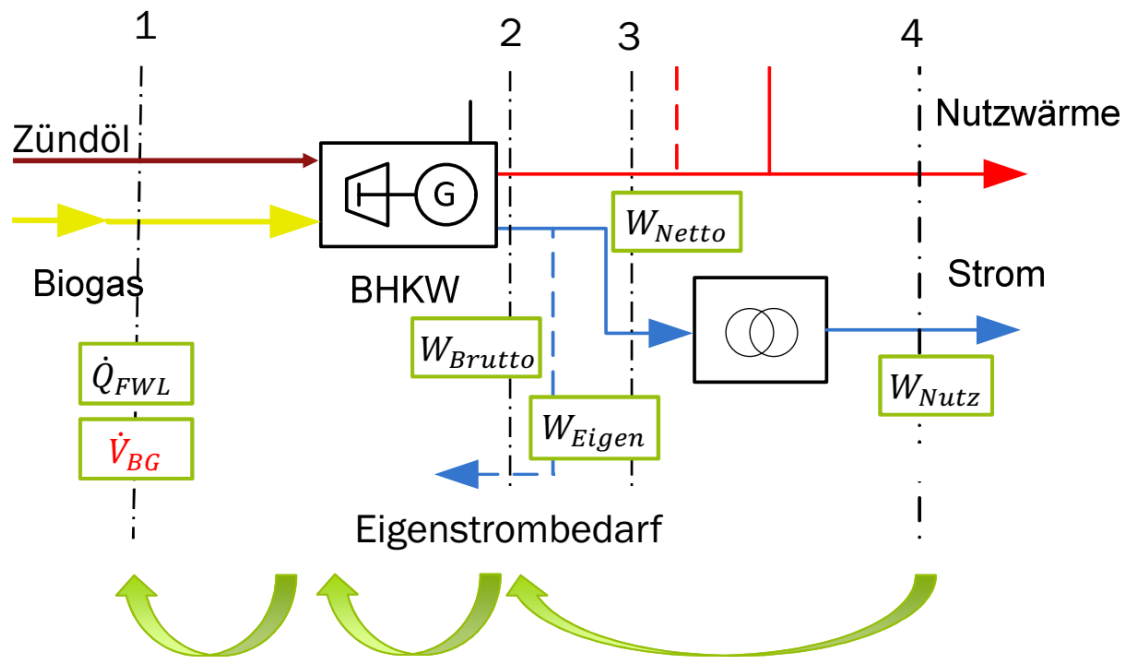


Abbildung 14-7: Berechnung der produzierten Biogasmenge bei Zündstrahl-Motoren mit Überschusseinspeisung

## 14.2.2 Berechnungen zur Vereinheitlichung der Datendichte bei Analysedaten

### 14.2.2.1 Ziel

Für die Bilanzierung der Biogasanlagen wird ein einheitliches Zeitintervall für alle verwendeten Messgrößen benötigt. Im Folgenden soll für alle Labormessgrößen die Berechnung von Zwischenwerten für eine einheitliche monatliche Basis aufgezeigt werden.

### 14.2.2.2 Grundlagen

Die Bilanzierung der Biogasanlagen soll auf Grundlage von monatlich aggregierten Massenströmen erfolgen. Für die Stoff- und Energiebilanzen sind daher auch für jeden Monat Laborwerte zur Beschreibung der Massenströme erforderlich. Durch die im Vorhinein der Messphasen festgelegten Messintervalle, welche zum Teil nur quartalsweise Analysen vorsahen, ergibt sich die Notwendigkeit für einige Messgrößen Zwischenwerte für nicht untersuchte Monate zu berechnen. Dafür werden die monatlich gemessenen Laborwerte von TS und oTS herangezogen, um die zeitliche Variabilität auch in den quartalsweise, gemessenen Größen abzubilden.

Die Berechnungen für die einzelnen Größen unterscheiden sich darin, ob die Analysewerte auf Basis der Frischmasse, der Trockenmasse oder der organischen Trockenmasse auf die Zwischenmonate übertragen werden. Folglich sind die Berechnungen für die Messgrößen getrennt dargestellt.

### 14.2.2.3 Berechnung der Kenngrößen

#### **Berechnung monatlicher Werte für die Rechengröße „Summe flüchtiger Substanzen“**

Bei der Analyse der Trockensubstanz und der Probentrocknung als Vorbereitung von weiteren Analysen verdampfen Teile von kurzkettigen organischen Säuren und Alkoholen, welche insbesondere in Silagen in nennenswerten Konzentrationen vorkommen. Welcher Anteil der vorhandenen flüchtigen Substanzen abdampft, wird durch Flüchtigkeitsfaktoren quantifiziert (vgl. Kapitel 14.1.3). Für die Korrektur von TS, oTS und Brennwert bei Silageproben werden die Konzentrationen der flüchtigen Substanzen in der Frischmasse quartalsweise gemessen. Um für jeden Monatswert von TS, oTS und Brennwert die Korrektur durchzuführen, werden Zwischenwerte für nicht analysierte Monate benötigt.

#### Vorgehen:

Für die nicht analysierten Monate wird für die flüchtigen Substanzen unterstellt, dass die auf Frischmasse bezogenen Werte in den benachbarten Monaten im Quartal konstant sind. Die frischmassespezifischen Analysewerte werden also für alle Monate im analysierten Quartal übernommen.

Sollte für ein Quartal kein Wert für die Summe flüchtiger Substanzen vorliegen, muss ein Analysewert vom benachbarten Quartal übernommen werden.

### **Berechnung monatlicher Werte für den Rohfasergehalt**

Der Rohfasergehalt ist für die Berechnung der fermentierbaren organischen Trockensubstanz von einigen Substraten von Belang (vgl. Kapitel 14.1.5). Die FoTS muss für alle Substrate für jeden Monat berechnet werden. Die Rohfasergehalte werden aber nur einmal im Quartal analysiert. Für die Monate zwischen den Analysen müssen Zwischenwerte berechnet werden.

#### Vorgehen:

Für die Berechnung der FoTS werden trockenmassenspezifische Rohfasergehalte benötigt. Für die analysierten Monate sind diese Werte aus der Analyse verfügbar. Für die Zwischenmonate werden zuerst die analysierten TS-spezifischen Rohfasergehalte in oTS-spezifische Werte umgerechnet. Es wird angenommen, dass der Rohfaseranteil in der oTS für ein Substrat im Quartal konstant ist. Anschließend wird der oTS-spezifische Rohfasergehalt für die benachbarten Monate im Quartal übernommen und mit der in diesen Monaten gemessenen oTS in TS-spezifische Werte für diese Monate zurück transformiert. So sollten dann für alle Monate TS-spezifische Rohfasergehalte zur Berechnung der FoTS vorliegen. Sollte für ein Quartal kein Rohfasergehalt analysiert worden sein, muss ein Analysewert vom benachbarten Quartal übernommen werden. Ist für ein Substrat für eine Biogasanlage gar kein benötigter Rohfasergehalt analysiert worden, wird aus allen BMPIII-Analysen für dieses Substrat der Mittelwert des oTS-spezifischen Rohfasergehalts in TS-spezifische Rohfasergehalte für dieses Substrat umgerechnet.

### **Berechnung monatlicher Werte für den Brennwert der trockenen Probe**

Der Brennwert wird für die Berechnung von Energiebilanzen benötigt. Um die Bilanzierung auf monatlicher Basis durchzuführen, werden für jeden Monat im Bilanzzeitraum Werte benötigt. Der Brennwert wird von Substraten und von Gärresten quartalsweise bestimmt. Für die Monate zwischen den Analysen müssen Zwischenwerte berechnet werden.

#### Vorgehen:

Für die analysierten Monate sind diese Werte aus der Analyse verfügbar. Für die Zwischenmonate werden zuerst die analysierten TS-spezifischen Brennwerte in oTS-spezifische Werte umgerechnet. Es wird angenommen, dass der Brennwert der oTS für ein Substrat im Quartal konstant ist (der Ascheanteil liefert keinen Brennwert, deshalb wird auf oTS bezogen).

Anschließend wird der oTS-spezifische Brennwert für die benachbarten Monate im Quartal übernommen und mit der in diesen Monaten gemessenen oTS in TS-spezifische Werte für diese Monate zurück transformiert. So sollten dann für alle Monate TS-spezifische Brennwerte vorliegen. Sollte für ein Quartal kein Brennwert analysiert worden sein, muss ein Analysewert vom benachbarten Quartal übernommen werden. Ist für ein Substrat für eine Biogasanlage gar kein benötigter Brennwert analysiert worden, wird aus allen BMPIII-Analysen für dieses Substrat der Mittelwert des oTS-spezifischen Brennwertes in TS-spezifische Brennwerte für dieses Substrat umgerechnet.

Für Substrate, die einer Trockensubstanzkorrektur unterliegen, muss zusätzlich auch der Brennwert der flüchtigen Substanzen berechnet werden (vgl. Kapitel 14.1.4). Der Brennwert der flüchtigen Substanzen wird analog zur „Summe der flüchtigen Substanzen“ gehandhabt – also Übernahme der Quartalswerte auf Frischmasse-Basis für das gesamte Quartal.

### 14.2.3 Methodenbeschreibung „Effizienzbewertung von Biogasanlagen auf Basis der FoTS“

Tabelle 14-25: Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

| Formelzeichen   | Erklärung                                    | Einheit                            |
|-----------------|--|------------------------------------|
| $c_{CH_4}$      | Methankonzentration im Biogas                | [m <sup>3</sup> / m <sup>3</sup> ] |
| $c_{CO_2}$      | Kohlendioxidkonzentration im Biogas          | [m <sup>3</sup> / m <sup>3</sup> ] |
| FM              | Frischmasse                                  | [kg FM]                            |
| FoTS            | Fermentierbare organische Trockensubstanz    | [kg FoTS / kg TS]                  |
| $f_w$           | Stöchiometrische Wassereinbindung            | [kg Wasser / kg FoTS]              |
| $f_x$           | Mikrobieller Biomasseaufbau                  | [kg Biomasse / kg FoTS]            |
| $H_i$           | Heizwert                                     | [kJ / kg TS]                       |
| $H_s$           | Brennwert                                    | [kJ / kg TS]                       |
| m               | Masse  | [t]                                |
| $\dot{m}$       | Massestrom                                   | [kg / Zeit]                        |
| oTS             | Organische Trockensubstanz                   | [kg oTS / kg TS]                   |
| $P_N$           | Elektrische Leistung des BHKW                | [kW]                               |
| $Q_{brutto}$    | Bruttowärmemenge (genutzte Wärmemenge)       | [kWh]                              |
| $Q_{nutz}$      | Nutzwärmemenge (genutzte Wärmemenge)         | [kWh]                              |
| TS              | Trockensubstanz                              | [kg TS / kg FM]                    |
| $\dot{V}$       | Volumenstrom                                 | [m <sup>3</sup> i.N. / Zeit]       |
| $W_{el,brutto}$ | Bruttostrommenge                             | [kWh]                              |
| $W_{el,netto}$  | Nettostrommenge                              | [kWh]                              |
| XA              | Rohasche                                     | [g / kg TS]                        |
| XF              | Rohfaser                                     | [g / kg TS]                        |
| $\eta$          | Ausbeute der FoTS                            | [m <sup>3</sup> / m <sup>3</sup> ] |
| $\eta_{ges}$    | Gesamtwirkungsgrad des Konversionsaggregates | [kW / kW]                          |
| $\bar{\omega}$  | Mittlerer Brennstoffausnutzungsgrad          | [MJ/MJ]                            |
| $\rho$          | Dichte                                       | [g / L]                            |
| Indizes         | Erklärung                                    |                                    |
| B               | Biogas                                       |                                    |
| G               | Gärrest                                      |                                    |
| S               | Substrat (trifft nicht auf $H_s$ zu)         |                                    |

#### 14.2.3.1 Ziel

Ziel ist die Bewertung der Effizienz des Gärprozesses von Biogasanlagen.

#### 14.2.3.2 Grundlagen

Als Kenngröße zur Effizienzbewertung dient die FoTS-Ausbeute,  $\eta$ . Diese ist definiert als der Quotient aus allen in einem bestimmten Zeitraum nutzbar abgegebenen Massen an FoTS (abgeleitet aus dem Biogasmassenstrom) und der gesamten zugeführten Masse an FoTS. Im betrachteten Zeitraum sind alle Pausen-, Stillstands-, Leerlauf-, Anfahr- und Abfahrzeiten eingeschlossen (Verein Deutscher Ingenieure, 2014).

Mit dieser Kenngröße kann die Effizienz des biologischen Prozesses (Methanpotential aus Zugabe Substrat und Methannutzung aus Verwertung) bewertet werden. Zu beachten ist, dass Verluste im Prozess nicht differenziert werden können und als verringerter Ausbeute erscheinen. Das Prinzip der Bewertung einer Biogasanlage ist in Abbildung 14-8 erläutert.

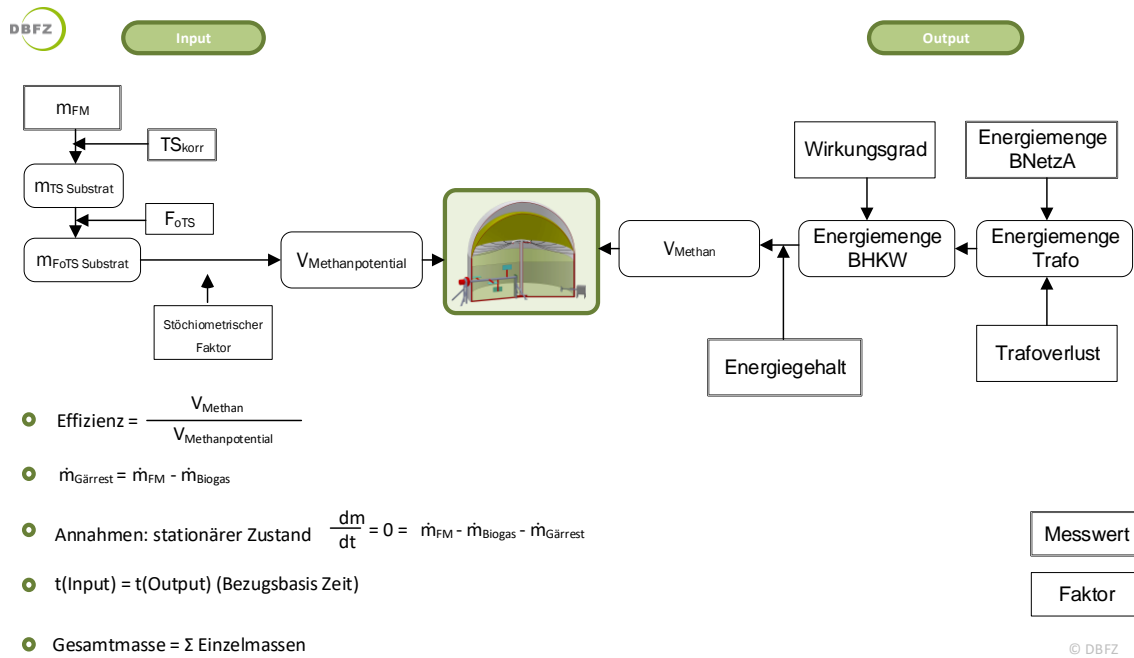


Abbildung 14-8: Prinzip Bewertung auf Basis FoTS

Die Ausbeute beschreibt den Grad der Zielerreichung, also das Maß, zu welchem das maximale Methanbildungspotential tatsächlich ausgeschöpft wurde. Die Ausbeute beschreibt also die Effektivität, da die Aufwendungen zur Zielerreichung nicht berücksichtigt werden.

Das in Abbildung 14-8 dargestellte System umfasst lediglich einen einzelnen Reaktor. Im jeweiligen Anwendungsfall ist es allerdings möglich, die hier beschriebene Methode auf ein gesamtes Anlagenkonzept einschließlich des Substratlagers oder mehrerer Fermenter anzuwenden (Liebetrau et al., 2015).

Nachfolgend werden die einzelnen Schritte der Bewertung beschrieben. Grundlage ist die Bewertung des biologischen Prozesses (Berechnung der Ausbeute der FoTS, Ermittlung der tatsächlich produzierten Methanmenge sowie des Methanbildungspotentials).

### 14.2.3.3 Berechnung Ausbeute FoTS

Das Prinzip der Massenbilanzierung eines kontinuierlich betriebenen und im stationären Zustand befindlichen Gärbehälters bzw. einer Biogasanlage fußt auf Gleichung (2). Aussagen über das An- und Abfahren eines Reaktors oder den dynamischen Betrieb bei unterschiedlichen Lastzuständen lassen sich hiermit nicht treffen (Liebetrau et al., 2015).

$$\frac{dm}{dt} = 0 = \underbrace{\text{zugeführte Massen} - \text{abgeführte Massen}}_{\text{Transport über die Systemgrenze}} \pm \underbrace{\text{stoffliche Umwandlung}}_{\text{biochemische Reaktion}}$$

Verlässliche Aussagen zur Ausbeute der FoTS sind nur unter Annahme eines stationären Zustands der Biogasanlage möglich. Schwankungen im Betrieb von Biogasanlagen sind in der Praxis allerdings unvermeidlich. Daher wird für die Bilanzierung in dieser Anwendung davon ausgegangen, dass ein stationärer Zustand vorherrscht, ohne dass dafür ein Nachweis geführt werden kann.

Die Bewertung der Ausbeute einer Biogasanlage wird auf Basis des Vergleiches zwischen dem Methanbildungspotential (basierend auf der zugegebenen FoTS) und dem ermittelten Gasvolumenstrom (basierend auf der eingespeisten Strommenge) an der Biogasanlage durchgeführt.

Berechnung Biogasbildungspotential auf Basis des FoTS:

Zur Massenbilanzierung sind alle zugeführten Mengen der Substrate, Co-Substrate, Additive wie Spurenelemente, Enzyme, Präparate zur Schwefelwasserstoffbindung sowie Sickersäfte und sonstige der Biogasanlage zugeführten Flüssigkeiten (Reinigungs-, Regen-, Spülwasser) zu erfassen. Für die Bewertung sind allerdings nur Substratfraktionen relevant, die FoTS enthalten. Andere Fraktionen, z. B. Spurenelemente oder Wasser, können vernachlässigt werden.

Aus der Gesamtsumme aller Substratfraktionen im Bezugszeitraum und der damit ermittelbaren Gesamtmasse FoTS ergibt sich unter Berücksichtigung von 5 % Biomasseaufbau über die stöchiometrischen Faktoren von 809 (Biogas) und 420 (Methan) [l/kg<sub>FoTS</sub>] das Biogas- bzw. Methanbildungspotential. In dieser Betrachtung wird das Methanbildungspotential verwendet, da hierdurch die Gaszusammensetzung als potentielle zusätzliche Fehlerquelle eliminiert werden kann.

$$V_{Biogas} = 809 \cdot m_{FoTS_{S(ges)}}$$

$$V_{Methan} = 420 \cdot m_{FoTS_{S(ges)}}$$

Berechnung verwertete Methanmenge:

Die Menge Methan wird aus der eingespeisten elektrischen Energie oder der eingespeisten Biomethanmenge (dieser Wert kann direkt verwendet werden) berechnet.

Im Falle der eingespeisten elektrischen Energie wird aus der Energiemenge, die im Bezugszeitraum eingespeist wurde, unter Verwendung des Trafoverlustes (2 %), des elektrischen BHKW-Wirkungsgrades (Nennwert weniger 3,1 %) und des Energiegehalts von Methan (Heizwert 9,97 KWh/m<sup>3</sup>) das dem BHKW zugeführte Methanvolumen berechnet. Dieser Wert gilt dann als verwertete Methanmenge (vgl. Kapitel 14.2.1).

Gleichung (3) dient der Berechnung der Ausbeute der FoTS:

$$\eta = \frac{V_{Methan}}{V_{Methanpotential}} \quad (3)$$

#### 14.2.3.4 Anwendungsbereich, Status und Grenzen der Methode

Prinzipiell ist die Methode auf alle Biogasanlagen anwendbar, mit der Einschränkung, dass nur für eine Auswahl landwirtschaftlicher Substrate Schätzgleichungen zur Berechnung der FoTS vorhanden sind. Es sind nachfolgend aufgeführte Einsatzstoffe auf FoTS-Basis auswertbar:

- Getreide und Getreidekornsilagen: Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Getreide insgesamt
- Maisganzpflanzen, Lieschkolben und Maiskorn sowie daraus hergestellte Silagen
- Getreideganzpflanzensilagen: Weizen, Triticale, Roggen, Gerste
- andere Grünfütterarten sowie daraus hergestellte Silagen: Grünroggen, Grünhafer, Luzerne, Gras
- Zuckerrüben und Zuckerrübensilagen
- tierische Exkreme: Rinder- und Schweinegülle; Rinder-, Pferde- und Geflügelmist

Tabelle 14-26: Schätzgleichung für die FoTS [g / kg TS] nach Weißbach (2008, 2009b, 2009a, 2011a, 2012)

**Getreide und Getreidekornsilagen**

|                |                                   |
|----------------|-----------------------------------|
| Weizen, Roggen | $FoTS = 990 - XA - 1,89 \cdot XF$ |
|----------------|-----------------------------------|

|               |                                   |
|---------------|-----------------------------------|
| Gerste, 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**

$$FoTS = 984 - XA - 0,47 \cdot XF - 0,00104 \cdot XF^2$$

**Getreideganzpflanzensilagen**

|                   |  |
|-------------------|--|
| Weizen, 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 | $FoTS = 969 - XA + 0,26 \cdot XF - 0,00300 \cdot XF^2$ |
|-------------------------|--|

|  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| <b>Zuckerrüben und Zuckerrübensilage</b> | $FoTS = 991 - XA - 0,70 \cdot XF$ |
|--|-----------------------------------|

**Tierische Exkreme**

|                           |                                 |
|---------------------------|---------------------------------|
| Rinder- und Schweinegülle | $FoTS = 0,50 \cdot (1000 - XA)$ |
|---------------------------|---------------------------------|

|                  |                                 |
|------------------|---------------------------------|
| Hühnertrockenkot | $FoTS = 0,76 \cdot (1000 - XA)$ |
|------------------|---------------------------------|

Für die weiteren Berechnungen im Rahmen der Massenbilanzierung ist der Gehalt an FoTS als dimensionslose Kenngröße zu verwenden und dazu mit FoTS [g / kg TS] / 1000 umzurechnen (vgl. Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen).

XA Asche (g/kgTS)

XF Rohfasergehalt (g/kgTS)

Die Gleichungen zur Abschätzung des FoTS-Anteils nach Weißbach (2008, 2009a, 2009b, 2011a, 2011b, 2012) können sowohl für das jeweilige frische Erntegut als auch für Silagen oder schonend getrocknetes Material angewendet werden (Weißbach, 2008). Die beschriebene Methode ist folglich auf die genannten Substrate begrenzt.

### 14.2.3.5 Analysen

Die TS-Gehalte der Substrate werden analytisch ermittelt. Eine Korrektur des Trockensubstanzgehaltes ist wie in der Methode „Bestimmung der Trockensubstanz und organische Trockensubstanz mit Trockensubstanzkorrektur“ durchzuführen (vgl. Kapitel 14.1.3). Weiterhin sind Aschegehalt und Rohfasergehalt der eingesetzten Substrate zu analysieren, sodass der FoTS-Gehalt rechnerisch ermittelt werden kann. Das entsprechende Vorgehen ist in der Methodenbeschreibung „Bestimmung der fermentierbaren organischen Trockensubstanz (FoTS)“ dargestellt (vgl. Kapitel 14.1.5)

## 14.2.3.6 Anlagen-Kenngrößen

Tabelle 14-27: Auf der Biogasanlage aufgenommene Kenngrößen

| Kenngröße   |                 | Einheit                           | Aufnahme in Datenbank |
|---|-----------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Mengen der einzelnen Einsatzstoffe (Umfasst alle Substrate, Zuschlagstoffe und Prozesswasser) in einem Nennzeitraum<br>(mehrere einzeln zu erfassende Mengenangaben; kleinstmögliches Erfassungsintervall wählen) | $\dot{m}_s$     | [t/d]<br>[t/Monat]<br>[t/a]       | ja                    |
| Eingespeiste Strommenge der BHKW<br>(mehrere einzeln zu erfassende Mengenangaben; kleinstmögliches Erfassungsintervall wählen)  | $W_{el, netto}$ | [kWh/d]<br>[kWh/Monat]<br>[kWh/a] | ja                    |

Analytik-Kenngrößen:

Tabelle 14-28: Analytisch ermittelte Kenngrößen

| Kenngröße  |     | Einheit   | Aufnahme in Datenbank |
|--|-----|-----------|-----------------------|
| TS-Gehalt (korrigiert) der einzelnen Einsatzstoffe (umfasst alle Substrate, Zuschlagstoffe und Prozesswasser)<br>(mehrere einzeln zu erfassende Konzentrationen) | TSs | [% FM]    | ja                    |
| Glührückstand der einzelnen Einsatzstoffe (umfasst alle Substrate, Zuschlagstoffe und Prozesswasser)<br>(mehrere einzeln zu erfassende Konzentrationen)          | XA  | [g/kg TS] |                       |
| Rohfasergehalt NawaRo  | XF  | [g/kg TS] |                       |



Berechnete Kenngrößen:

Tabelle 14-29: Rechnerisch ermittelte Kenngrößen

| Kenngröße   |                   | Einheit        | Berechnungsgleichung  | in Daten-bank |
|---|-------------------|----------------|---|---------------|
| Menge des Einsatzstoff-gemisches (Gesamtinput)                  | $\dot{m}_{S,ges}$ | [t/Zeit]       | $\dot{m}_{S,ges} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_{S(i)}$ (umfasst alle Substrate, Zuschlagstoffe und Prozesswasser)              | nein          |
| TS-Gehalt (korrigiert) des Einsatzstoff-gemisches (Gesamtinput) | $TS_{S,ges}$      | [% FM]         | $TS_{S,ges} = \frac{\sum_{i=1}^n \dot{m}_{S(i)} \cdot TS_{S(i)}}{\dot{m}_{S,ges}}$                                      | nein          |
| FoTS-Gehalt des Einsatzstoffgemischs (Gesamtinput)              | $FoTS_{S,ges}$    | [% TS]         | $FoTS_{S,ges} = \frac{\sum_{i=1}^n \dot{m}_{S(i)} \cdot TS_{S(i)} \cdot FoTS_{S(i)}}{\dot{m}_{S,ges} \cdot TS_{S,ges}}$ | nein          |
| Volumen Methan (aus Heizwert und Energiemenge Strom bezogen)    | $V_M$             | m <sup>3</sup> | $V_M = Q_M / H_i$   | ja            |
| Feuerungswärmemenge der Konversionsaggregate                    | $Q_{FW}$          | kWh            | $Q_{FW} = (W_{el,brutto} + Q_{brutto}) \cdot \eta_{ges}$  | ja            |

#### 14.2.4 Berechnung von anaerobem energetischen Umsatz- und Ausbeutegrad

Tabelle 14-30: Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

| Formelzeichen        | Erklärung  | Einheit                            |
|----------------------|--|------------------------------------|
| AEA                  | Anaerob energetische Ausbeute                            | [MJ / MJ]                          |
| AEU                  | Anaerob energetischer Umsatzgrad                         | [MJ / MJ]                          |
| E                    | Energie  | [MJ]                               |
| EA                   | Energetische Ausbeute                                    | [MJ / MJ]                          |
| EU                   | Energetischer Umsatzgrad                                 | [MJ / MJ]                          |
| HHV                  | Brennwert  | [MJ / kg TS]                       |
| m                    | Masse  | [kg]                               |
| oTS                  | Organische Trockensubstanz                               | [kg oTS / kg TS]                   |
| TS                   | Trockensubstanz  | [kg TS / kg FM]                    |
| V                    | Volumen  | [m <sup>3</sup> ]                  |
| w                    | Massenanteil   | [kg / kg]                          |
| x (CH <sub>4</sub> ) | Methankonzentration im Biogas                            | [m <sup>3</sup> / m <sup>3</sup> ] |
| <b>Indizes</b>       | <b>Erklärung</b>   |                                    |
| BG                   | Biogas   |                                    |
| GR                   | Gärrest  |                                    |
| i                    | Zählvariable für Monate; i = 1 ... 12                    |                                    |
| k                    | Korrigiert, d. h. Berücksichtigung flüchtiger Substanzen |                                    |
| Lig                  | Lignin   |                                    |
| S                    | Substrat   |                                    |

##### 14.2.4.1 Ziel

Ziel ist die Bewertung der Effizienz des Gärprozesses von Biogasanlagen.

##### 14.2.4.2 Grundlagen

Während des Gärprozesses in einer Biogasanlage kommt es zu einer kombinierten Stoff- und Energieumwandlung. Die Mehrzahl der in Betrieb befindlichen Biogasanlagen in Deutschland wird mit dem Ziel der Energiegewinnung betrieben. Deshalb soll hier auch der Gärprozess auf Basis von Energieströmen bewertet werden. Im Gegensatz dazu werden Anlagen die Abfälle vergären auch mit dem Ziel der Stoffumwandlung betrieben, sodass dort der Stoffabbau mitberücksichtigt werden sollte. Solche Abfallanlagen werden im BMP III aber nicht untersucht und sollen hier außen vor bleiben.

Für die Bewertung des Gärprozesses auf energetischer Basis können mehrere verschiedene Kennzahlen gebildet werden. Alle fußen auf der in den zu- und abgeführten Stoffströmen enthaltenen chemischen Energie. Dabei sind alle im Schema (Bilanzgrenze für die energetische Bewertung des Gärprozesses) aufgeführten Stoffströme zu berücksichtigen, welche die Bilanzgrenze passieren.

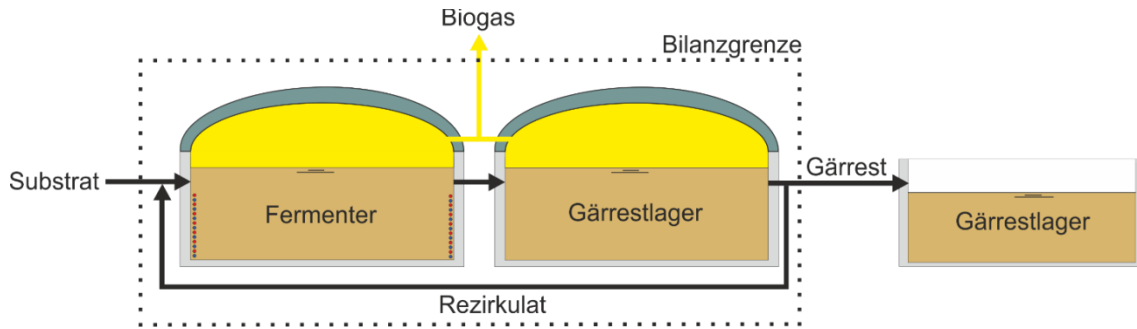


Abbildung 14-9: Bilanzgrenze für die energetische Bewertung des Gärprozesses

Die mit dem Substrat zugeführte chemische Energie wird im Gärprozess zum Teil im Produkt Biogas gebunden. Im Prozess nicht umgewandelte Substratbestandteile (und auch neu gebildete Stoffe + Mikroorganismen) und deren enthaltene Energie verlassen den Gärprozess als restliche Biomasse im Gärrest. Ein weiterer kleiner Teil der Energie wird von Mikroorganismen während ihres Stoffwechsels in Wärme und Entropie umgewandelt. Dieser Teil der Energie verlässt den Gärprozess (Bilanzraum) nicht als stoffstrom-gebundene chemische Energie.

Die Energiemengen im Substrat- und Gärreststoffstrom können über die Messung der Massen und des Brennerts bestimmt werden. Die Energie im Biogas kann über die gebildete Biogasmenge und die Gaskomponenten leicht berechnet werden. Die Energiemenge, die beim mikrobiellen Stoffwechsel in Wärme und Entropie umgewandelt wird, ist in der Praxis nicht messtechnisch erfassbar. Diese kann nur bilanziell ermittelt werden.

Die Bewertung der Energieumwandlung kann wie bei Stoffumwandlungsprozessen als Umsatzgrad oder Ausbeute erfolgen. Beiden Kenngrößen gemeinsam ist der Bezug auf das eingangs vorhandene Energiepotential, also die Energie der Substrate.

Der Erfolg der Energieumwandlung wird bei der energetischen Ausbeute (EA) direkt aus der Energie im Biogas berechnet. Beim energetischen Umsatzgrad (EU) wird der Erfolg über die Energiedifferenz zwischen Substraten und Gärrest errechnet. Der Umsatz lässt somit nur eine indirekte Aussage über den Erfolg der Energieumwandlung zu, weil nicht beziffert wird, wieviel der umgewandelten Energie tatsächlich im nutzbaren Produkt Biogas enthalten ist. Die Differenz zwischen Umsatz und Ausbeute ist der Energieanteil, welcher in Form von Wärme und/oder Entropie den Prozess verlässt.

Je nach Messposition für den Stoffstrom Biogas (Anmerkung: im BMP III ist die Messstelle das BHKW), vermindern in Fließrichtung davorliegende Undichtigkeiten die errechnete Ausbeute und der errechnete Betrag für Wärme/Entropie erhöht sich durch den Gasverlust. Dies kann auch durch öffnende Überdrucksicherungen passieren.

Durch den Bezug in beiden Kenngrößen EU und EA auf das gesamte Energiepotential in den Substraten besteht ein absoluter Maximalwert für die Bewertung der Energieumwandlung, sodass keine Werte über 100% errechnet werden können. Für anaerobe Prozesse ist jedoch bekannt, dass nicht alle Stoffgruppen der Substrate unter Sauerstoffabschluss umgewandelt werden können, insbesondere Lignin. Ein sinnvoller Vergleich von Biogasanlagen mit Hilfe von EA und EU, bei Nutzung unterschiedlich gut abbaubarer Substrate ist daher nicht möglich. Anlagen, welche Substrate mit hohen Ligninanteilen nutzen, würden im Vergleich immer schlechter abschneiden. Daher erscheint es vorteilhaft, die nicht umwandelbare Energie des Stoffs Lignin in den Substraten von deren Energiepotential abzuziehen.

Daraus ergeben sich die Kenngrößen anaerober energetischer Umsatzgrad (AEU) und anaerobe energetische Ausbeute (AEA), welche sich von EU und EA dadurch unterscheiden, dass das vorhandene Potential um den Energieanteil des Lignins vermindert wird. Dadurch ist ein substratunabhängiger Vergleich von Biogasanlagen möglich.

Für die Berechnung von AEU und AEA ergibt sich die Notwendigkeit die Ligninmenge zu bestimmen, die dem Prozess im zu bilanzierenden Zeitraum zugeführt wird. Da Lignin im Biogasprozess nicht umgewandelt wird, kann die Ligninmenge ebenso auch im Gärrest bestimmt werden, wenn sich der Prozess im stationären Zustand befindet.

Gemäß Mächtig et al. (2019) besteht zwischen dem gemessenen oTS-spezifischen Brennwert im Gärrest und dem Ligninanteil ein linearer Zusammenhang, sodass der Ligninanteil aus diesem ohnehin zu messenden Analyseparameter abgeschätzt werden kann. Die Schätzgleichung könnte auch direkt für die Substrate angewandt werden, der relative Fehler ist für Gärreste,

aufgrund der höheren oTS-spezifischen Ligninanteile, aber erheblich kleiner als für Substrate. Trotzdem ist auch für Gärrest der Ligninanteil nur grob aus dem Brennwert abschätzbar.

Das restliche Energiepotential im Gärrest nach Abzug der Energie des Lignins ist nicht direkt mit dem empirisch bestimmten Restmethanpotential zu vergleichen. Die restliche organische Substanz im Gärrest besteht meist aus Lignocellulose – also Cellulosefasern, welche mit Lignin verkrustet sind. Diese Cellulose wird als abbaubare Restenergie erfasst, ist hingegen in biologischen Restmethanpotentialtests meist nicht vollständig abbaubar, weil nicht enzymatisch angreifbar. Durch Aufbereitung könnte die Cellulose aber möglicherweise verfügbar gemacht werden.

#### 14.2.4.3 Berechnung der Kenngrößen

Die Berechnung erfolgt unter Annahme eines stationären Zustands des Gärprozesses. Grundlage ist eine vorhandene Massenbilanz für den Gärprozess. Die Bilanzierung erfolgt auf Basis von Monatswerten (Monatssummen bei Massen, monatliche Analysewerte). Aus den Monatswerten werden dann die Summen für den gesamten Bilanzzeitraum ( $i$  Monate) gebildet und in den Kennzahlen verrechnet.

Die Summe an zugeführter chemischer Energie im Bilanzzeitraum für ein einzelnes Substrat berechnet sich folgendermaßen:

$$E_S = \sum_{i \text{ Monate}} m_{i,S} \cdot TS_{k_{i,S}} \cdot HHV_{k_{i,S}}$$

Werden mehrere verschiedene Substrate eingesetzt, sind die Energien der Substrate zu summieren. Bei Silagen müssen flüchtige Komponenten über korrigierte Trockensubstanz und korrigierten Brennwert berücksichtigt werden. Für alle anderen Substrate werden unkorrigierte Werte verwendet.

Die Energie im Gärrest wird analog berechnet:

$$E_{GR} = \sum_{i \text{ Monate}} m_{i,GR} \cdot TS_{i,GR} \cdot HHV_{i,GR}$$

Verlassen mehrere verschiedene Gärrestströme den Bilanzraum, z. B. aus verschiedenen Behältern oder bei Separation, sind die Energien der verschiedenen Gärreste wiederum zu summieren. Eine Korrektur von Trockensubstanz und Brennwert für flüchtige Komponenten entfällt für den Gärrest, da die Gehalte (gewöhnlich) vernachlässigbar sind.

Die Energie im Biogas wird folgendermaßen berechnet:

$$E_{BG} = \sum_{i \text{ Monate}} V_{i,BG} \cdot x(CH_4)_{i,BG} \cdot 39,819 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$$

Für die Berücksichtigung des anaerob nicht abbaubaren Anteils wird der Ligninanteil an der oTS im Gärrest für jeden Monat  $i$  aus dem gemessenen Brennwert geschätzt:

$$w_{i,Lig} = 0,06696 \cdot \frac{HHV_{i,GR}}{oTS_{i,GR}} - 1,259$$

Die anaerob nicht abbaubare Energie (Energie des Lignins) errechnet sich dann als Summe aller Monate  $i$  im Bilanzzeitraum zu:

$$E_{Lig} = \sum_{i \text{ Monate}} m_{i,GR} \cdot TS_{i,GR} \cdot oTS_{i,GR} \cdot w_{i,Lig} \cdot 33,74 \frac{MJ}{kg}$$

Der Zahlenwert 33,74 MJ/kg ist der Brennwert des reinen Lignins bei Verwendung der Schätzgleichung für  $w_{i,Lig}$ . Wenn mehrere verschiedene Gärreste den Bilanzraum verlassen, müssen für all diese Gärreste die  $w_{i,Lig}$  geschätzt und  $E_{inert}$  summiert werden.

Mit den errechneten Energien für die Substrate, das Biogas, den Gärrest und das Lignin können nur die Kennzahlen zur Bewertung des Gärprozesses errechnet werden.

Energetischer Umsatzgrad

$$EU = \frac{E_S - E_{GR}}{E_S}$$

Energetische Ausbeute

$$EA = \frac{E_{BG}}{E_S}$$

Anaerober Energetischer Umsatzgrad

$$AEU = \frac{E_S - E_{GR}}{E_S - E_{Lig}}$$

Anaerobe Energetische Ausbeute

$$AEA = \frac{E_{BG}}{E_S - E_{Lig}}$$

#### 14.2.4.4 Anwendungsbereich, Status und Grenzen der Methode

Prinzipiell ist die Methode auf alle Biogasanlagen anwendbar. Der Gärprozess muss sich im stationären Zustand befinden, d. h. die Substratzusammensetzung und Substratmenge muss über längere Zeit konstant sein und der Gärprozess muss stabil laufen. Andernfalls würde sich die Zusammensetzung des Gärrests zeitlich verschoben zum Substrat ändern und die Berechnung der anaerob nicht abbaubaren Stoffmenge/Energiemenge würde nicht für die in diesem Zeitraum gefütterten Substrate gelten. Für die Berücksichtigung der unter anaeroben Bedingungen nicht abbaubaren Stoffmenge/Energiemenge ist es außerdem notwendig, dass Lignin der einzige organische nicht abbaubare Stoff ist. Bei der Abfallbehandlung kann z. B. auch Plastik als nicht abbaubarer Stoff vorkommen, sodass die Schätzung des Ligninanteils über die zitierte Gleichung nicht funktioniert.

### 14.2.5 Berechnung von Prozesskennzahlen

Für jede Anlage werden jeweils in einem Datenblatt eine Vielzahl an Prozesskennzahlen berechnet. Die Berechnungsformeln, die den Kennzahlen zugrunde liegen, sind im Folgenden aufgelistet:

|                                  |   |   |
|----------------------------------|---|---|
| Anteiliger Eigenstrombedarf:     | $\frac{\text{Menge Eigenstromverbrauch [kWh]}}{\text{erzeugte Strommenge [kWh]}} \cdot 100\%$   | [%]   |
| BHKW-Arbeitsauslastung :         | $\frac{\text{erzeugter BHKW-Strom [kWh]}}{\text{installierte elektr.BHKW-Leistung [kW]} \cdot 8760 \text{ [h]}}$  | [%]   |
| BHKW-Leistungsausnutzung:        | $\frac{\frac{\text{erzeugte Strommenge [kWh]}}{8760 \text{ h}}}{\text{Höchstbemessungsleistung [kW]}}$  | [%]   |
| Biogasausbeute (FM-spezifisch):  | $\frac{\text{Biogasertrag [m}^3\text{]}}{\text{zugeführte FM [t]}}$   | [m <sup>3</sup> /t <sub>FM</sub> ]                  |
| Biogasertrag:                    | $\frac{\text{Methanertrag}}{\text{mittlerer Methananteil im Biogas}}$   | [m <sup>3</sup> ]                                   |
| Biogas-Produktivität:            | $\frac{\text{Biogasertrag [m}^3\text{]}}{\text{Bezugszeitraum [d]} \cdot \text{Arbeitsvolumen Gärbehälter [m}^3\text{]}}$   | [m <sup>3</sup> <sub>BG</sub> /(m <sup>3</sup> d)]  |
| Essigsäureäquivalent:            | $\frac{\text{Essigsäure} + 0,81 \cdot \text{Propionsäure} + 0,68 \cdot (\text{iso-Buttersäure} + n\text{-Buttersäure}) + 0,59 \cdot (\text{iso-Valeriansäure} + n\text{-Valeriansäure}) + 0,52 \cdot \text{Capronsäure}}{\text{Anzahl Essigsäureäquivalent}}$ |   |
| Jahresbetriebsstunden:           | <i>Differenz aus Ablesung des Betriebsstundenzählers</i>  | [h/a]   |
| Methan-Produktivität:            | $\frac{\text{Methanertrag [m}^3\text{]}}{\text{Bezugszeitraum [d]} \cdot \text{Arbeitsvolumen Gärbehälter [m}^3\text{]}}$   | [m <sup>3</sup> <sub>CH4</sub> /(m <sup>3</sup> d)] |
| Methanausbeute (FM-spezifisch):  | $\frac{\text{Methanertrag [m}^3\text{]}}{\text{zugeführte FM [t]}}$   | [m <sup>3</sup> <sub>CH4</sub> /t]                  |
| Methanausbeute (oTS-spezifisch): | $\frac{\text{Methanertrag [m}^3\text{]}}{\text{zugeführte oTS [t]}}$  | [m <sup>3</sup> <sub>CH4</sub> /t <sub>oTS</sub> ]  |
| Methan-Nutzungsgrad:             | $\frac{\text{erzeugte elektrische Energie} - \text{Eigenstrom} - \text{extern abgesetzte Wärme}}{\text{Biogasmenge} \cdot \text{Brennwert Biogas}}$   | [%]   |
| organische Raumbelastung:        | $\frac{\text{jährlich zugeführte FM [t]} \cdot \text{TS [\% der FM]} \cdot \text{oTS [\% der TS]}}{365 \text{ [d]} \cdot 10 \cdot \text{Arbeitsvolumen Gärbehälter [m}^3\text{]}}$  | [kg <sub>oTS</sub> /(m <sup>3</sup> d)]             |

|                          |  |       |
|--------------------------|--|-------|
| Theoret. Vollaststunden: | $\frac{\text{Jahresstromerzeugung} \left[ \frac{\text{kWh}}{\text{a}} \right]}{\text{installierte elektrische BHKW-Leistung} [\text{kW}]}$ | [h/a] |
|--------------------------|--|-------|

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| Verweilzeit: | $\frac{\text{Arbeitsvolumen Gärbehälter} [m^3] \cdot 365 [d] \cdot 1 \left[ \frac{t}{m^3} \right]}{\text{jährlich zugeführte FM} [t]}$ | [d] |
|--------------|--|-----|

## 14.3 Ringversuche

Das BMP III umfasst die Analyse von Proben von 61 verschiedenen Biogasanlagen in Deutschland. Die Biogasanlagen wurden von 4 verschiedenen Projektpartnern beprobt und die Analyse fand im Labor des jeweiligen Projektpartners statt. Somit findet im BMP III der Vergleich von Ergebnissen statt, die auf Basis von Untersuchungen von 4 verschiedenen Laboren durchgeführt worden sind. Der Einfluss der Beprobung auf die Ergebnisse wurde versucht minimal zu halten, indem eine Methodenvorschrift (vgl. Kapitel 14.1.3.4) erstellt wurde. Die Messgenauigkeit der Labore hingegen, die eine große Rolle bei der Bewertung der Laborergebnisse spielt, wurde mit zwei Ringversuchen untersucht und bestimmt. Eine Bestimmung dieser ist notwendig um Ergebnisse eindeutig interpretieren zu können und Einflüsse aufgrund von Ungenauigkeiten in der Messung ausschließen zu können, bzw. Fehlinterpretationen der Ergebnisse zu vermeiden.

Zudem ist es mit Hilfe der Ringversuche möglich gewesen eine hohe Qualität der Messungen und die Verwendung gleicher Bezugsgrößen zur Ermittlung der Kennzahlen sicherzustellen. Weitere allgemeine Informationen sind in Kapitel 3.3 zu finden. Im Folgenden werden die Ergebnisse, die bereits in Tabellenform in Kapitel 3.3 dargestellt sind, detaillierter beschrieben. Der Versuchsplan ist in Tabelle 3-5 zu finden.

Besonderes Fokus wurde auf die zur Effizienzmethode verwendeten Parameter Methanausbeute aus Biogasertragstest, Brennwert und Fermentierbare organische Trockensubstanz gelegt. Nähere Informationen dazu sind in im Rahmen des BMP III veröffentlichten Paper nachzulesen.

### 14.3.1 Trockensubstanz / organische Trockensubstanz mit Korrektur

Die Trockensubstanz und organische Trockensubstanz spielen eine zentrale Rolle im Projektverbund, da diese sowohl für den Biogasertragstest, als auch für die FoTS und den Brennwert als grundlegende Größe herangezogen wird. Somit ist bei einem Fehler in der TS/oTS von einer Fehlerfortpflanzung in den anderen Methoden auszugehen. Um eine Korrektur der TS/oTS zu ermöglichen, wurden jeweils frische Maissilagen und frische Grassilagen untersucht. Aufgrund der Anforderung, dass beide Silagen frisch sein sollen, sind die Proben nicht identisch für den ersten und zweiten Ringversuch.

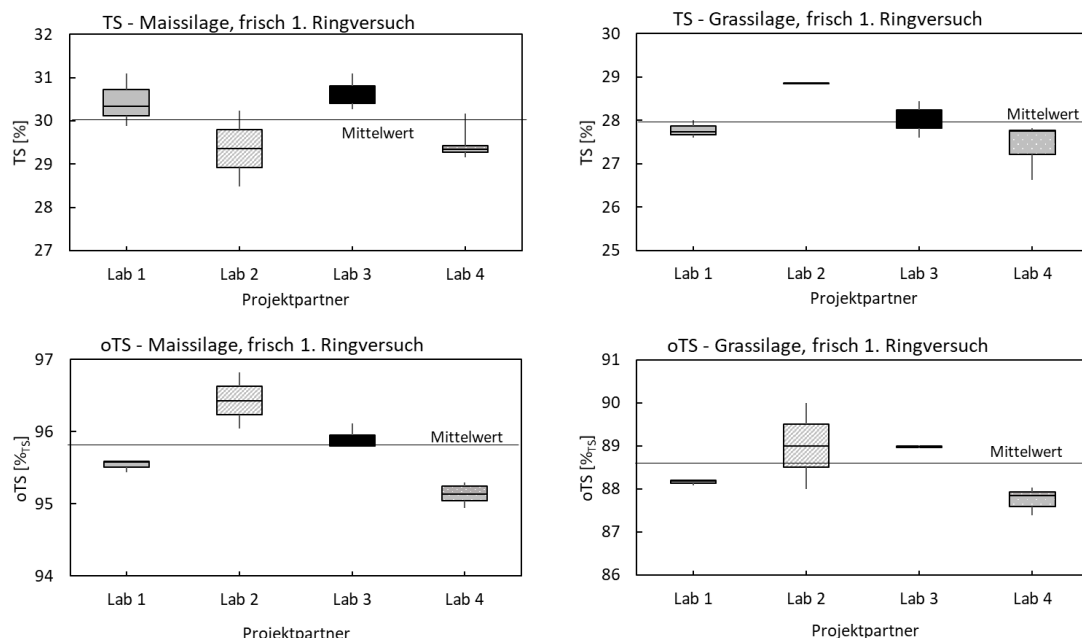


Abbildung 14-10: 1. Ringversuch 2016: TS/oTS Auswertung erste; TS Maissilage 30,0 %  $\pm$  0,5 und Grassilage 28,0 %  $\pm$  0,9; oTS Maissilage 95,9 %  $\pm$  0,6 und Grassilage 88,6 %  $\pm$  1,0; relative maximale Abweichung TS  $\pm$  3,2 % und oTS  $\pm$  1,1 %



Beim ersten Ringversuch 2016 wurde eine Maissilage mit durchschnittlicher TS von 30,0 % untersucht (vgl. Abbildung 14-10). Die Mittelwerte der Labore zeigten dabei Abweichungen von maximal  $\pm 0,5$  %. Die ermittelten TS/oTS-Werte der Grassilage zeigten eine maximale Abweichung von  $\pm 0,9$  % bei einem Mittelwert von 28,0 %. Dies entspricht eine maximale relative Abweichung von  $\pm 3,2$  %. Ausreißer konnten zuvor durch erneutes Messen eliminiert werden. Die oTS-Werte schwankten bis zu  $\pm 1,0$  %. Dies entspricht einem relativen Fehler von 1,1 %. Im Nachfolgenden werden Werte auf oTS-bezogen. Aufgrund der Fehler der TS/oTS Messung im ersten Ringversuch war beim oTS-Bezug mit einer maximalen relativen Abweichung aufgrund von Messungenauigkeiten der TS/oTS-Messung von  $\pm 4,3$  % zu rechnen.

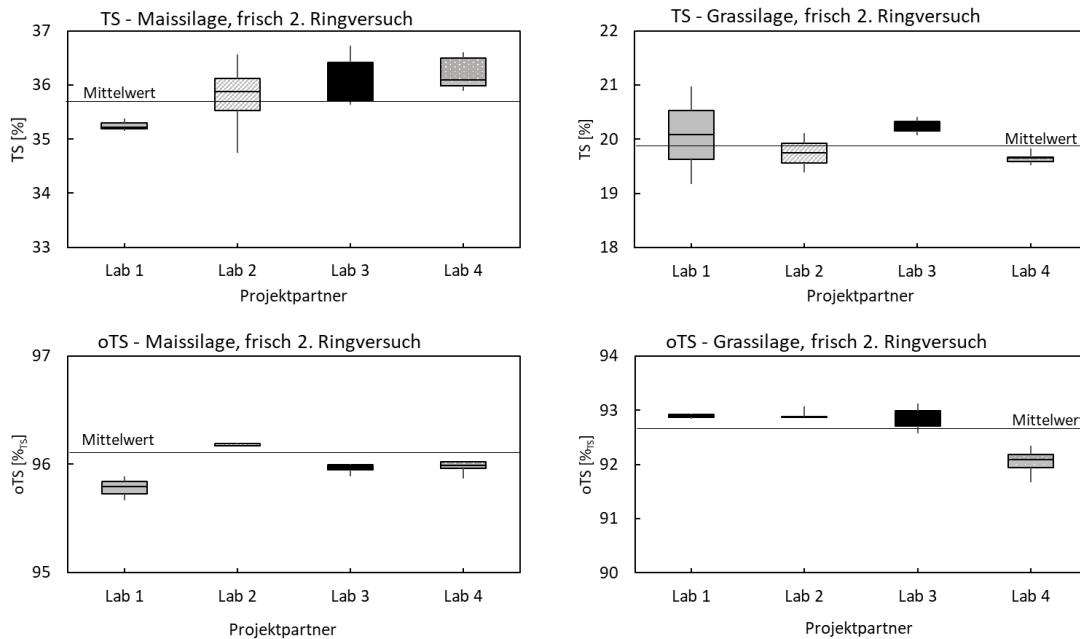


Abbildung 14-11: 2. Ringversuch 2017: TS/oTS Auswertung zweite; TS Maissilage 35,8 %  $\pm 0,4$  und Grassilage 19,9 %  $\pm 0,3$ ; oTS Maissilage 96,1 %  $\pm 0,5$  und Grassilage 92,8 %  $\pm 0,7$ ; relative maximale Abweichung TS  $\pm 1,5$  % und oTS  $\pm 0,8$  %

Durch erneutes Durchführen des Ringversuches ein Jahr später, konnten Verbesserungen in der Genauigkeit erzielt werden (vgl. Abbildung 14-11). Für die Maissilage wurde eine TS von 35,8 %  $\pm 0,4$  und für die Grassilage 19,9 %  $\pm 0,3$  bestimmt. Dies entspricht einer maximalen relativen Abweichung von  $\pm 1,5$  %. Für die oTS-Bestimmung wurde eine maximale relative Abweichung von  $\pm 0,8$  %TS (92,8 %TS  $\pm 0,7$ ) ermittelt. Basierend auf diesen Daten ist für alle oTS-basierten Daten eine Messungenauigkeit aufgrund von TS / oTS relativ von maximal  $\pm 2,3$  % auszugehen. Gründe für diese Verbesserung sind nicht bekannt.

Zur Korrektur ist die Bestimmung der Konzentration von Säuren notwendig. Die Korrektur ist ebenfalls eine mögliche Fehlerquelle, weshalb diese näher untersucht wurde. Die Kennwerten NFS, MS, PD, BD, AL, AA werden zur Summe flüchtiger Bestandteile zusammengefasst, die wiederum zur Korrektur der TS/oTS dient (siehe Kapitel 14.1.3).

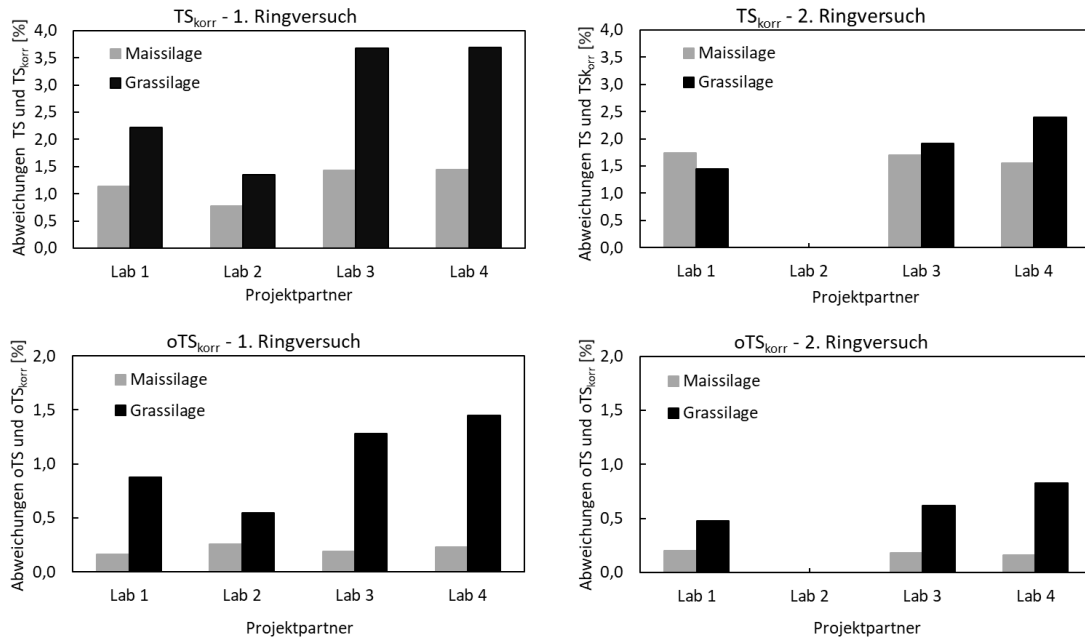


Abbildung 14-12: Abweichung  $TS_{korr}$  und  $TS$  von Mais- und Grassilage im 1. und 2. Ringversuch; Lab 2 keine Korrektur

Die Abweichung zwischen korrigierten und unkorrigierten  $TS$ -Wert sind in Abbildung 14-12 dargestellt. Der  $TS$ -Wert wird ohne die Säurekorrektur im Ringversuch bis zu 3,7 % und der  $oTS$ -Wert bis zu 1,5 %  $TS$  unterschätzt. Dabei variiert der Einfluss der Säurekorrektur je nach Projektpartner stark. Im 1. Ringversuch wurde z. B. für Maissilage durch die Säurekorrektur der  $TS$ -Wert der Lab 2 um 1,4 % korrigiert, während das Lab 3 und Lab 4 jeweils eine Korrektur um 3,7 % ermittelt haben. Dieser große Unterschied wurde mittels Betrachtung der einzelnen Säuren näher untersucht. Daraus konnte eine Reihe von Erkenntnissen gewonnen werden, die die Messgenauigkeit deutlich erhöht haben. Im 2. Ringversuch konnten die Unterschiede in den Korrekturwerte auf unter 0,5 % für  $TS$  und 0,2 % für  $oTS$  reduziert werden. Basierend auf den Ergebnissen ist nach erfolgter  $TS/oTS$ -Korrektur ein relativer Fehler von bis zu  $\pm 3,5$  % zu erwarten. Die Lab 2 konnte im 2. Ringversuch leider keine Alkohole untersuchen, weshalb die Ergebnisse im 2. Ringversuch nicht beachtet wurden.

Niedere Fettsäuren (NFS): Für Maissilage sind in beiden Ringversuchen geringere NFS-Konzentrationen festzustellen gewesen. In beiden Fällen ist die Schwankungsbreite geringer als  $\pm 0,8$  g/kg<sub>FM</sub>, wobei die Schwankung im 2. Ringversuch deutlich reduziert werden konnte (von einem relativen Fehler kleiner als  $\pm 11$  % zu kleiner als  $\pm 3$  %). Der Grund für diese Verbesserung ist allerdings nicht bekannt und bei Grassilage auch nicht wieder zu finden. Die Schwankungsbreite zum Mittelwert für die Grassilage ist bis zu  $\pm 5,9$  g/kg<sub>FM</sub> bzw. relativ zum Mittelwert  $\pm 29$  %, wobei keine klaren Tendenzen zwischen den Laboren zu erkennen sind. Die Messabweichung der NFS-Konzentration Bestimmung hat starken Einfluss auf die  $TS$ -Korrektur. Der Unterschied der NFS-Konzentration macht sich auch dort deutlich bemerkbar. Abweichungen aufgrund von unterschiedlichen Bezugsgrößen, konnten bereits im 1. Ringversuch eliminiert werden und traten in diesem Ringversuch nicht mehr auf. Eine weitere Verbesserung der Bestimmung war nicht möglich.

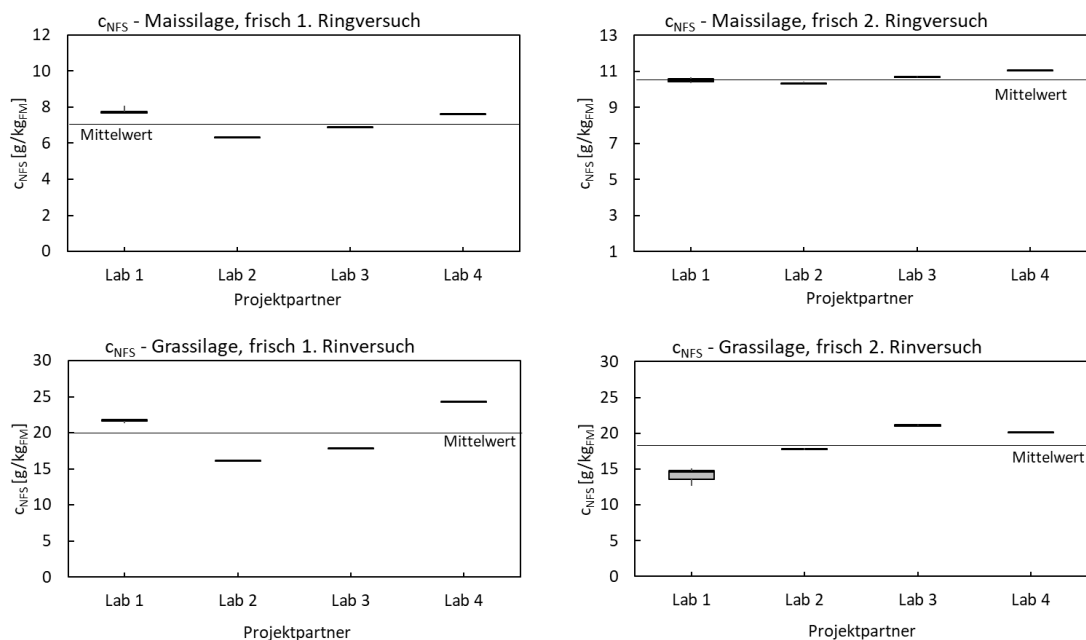


Abbildung 14-13: Gemessene niedrige Fettsäurekonzentrationen (NFS) im 1. und 2. Ringversuch; Abweichungen von unter  $\pm 0,8$  g/kg<sub>FM</sub> für Maissilage und bis zu  $\pm 5,9$  g/kg<sub>FM</sub>

Milchsäure (MS): Sowohl für die Maissilage als auch für die Grassilage konnte MS mit einer Genauigkeit von unter  $\pm 1,2$  g/kg<sub>FM</sub> (relativ unter  $\pm 5,5$  %) bestimmt werden.

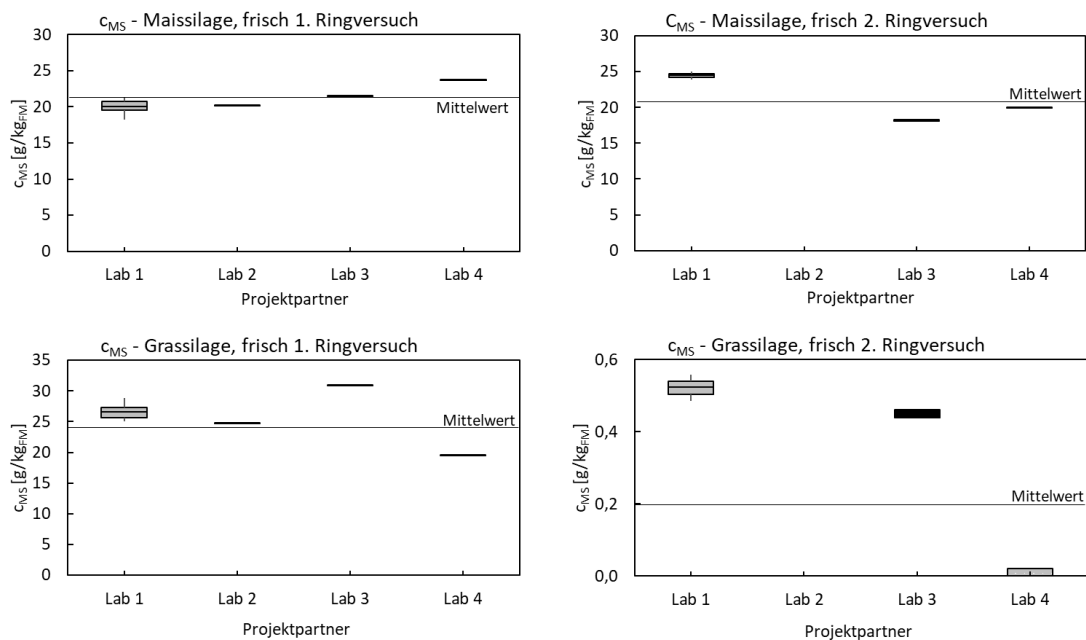


Abbildung 14-14: Gemessene Milchsäure-Konzentrationen (MS) im 1. und 2. Ringversuch

PD (1,2-Propandiol): PD war nur in der Grassilage im 1. Ringversuch in großen Mengen vorhanden. Dort konnten Lab 3 und Lab 4 Werte um 20 g/kg<sub>FM</sub> messen, das Lab 1 nicht bestätigen konnten. Dies hatte einen direkten starken Einfluss auf die bereits beschriebenen Abweichungen in der TS / oTS-Korrektur. Das Lab 1 konnte auf Basis der Ergebnisse Fehler in der PD Messung entdecken und diese ausbessern. Dies konnte allerdings leider nicht mit dem 2. Ringversuch nachgewiesen werden, da keine Probe höhere PD-Konzentrationen besaß. Das Lab 2 verwendete im gesamten Projekt den von Weißbach und Strubelt (2008a, 2008b, 2008c) vorgeschlagenen Standardwert.

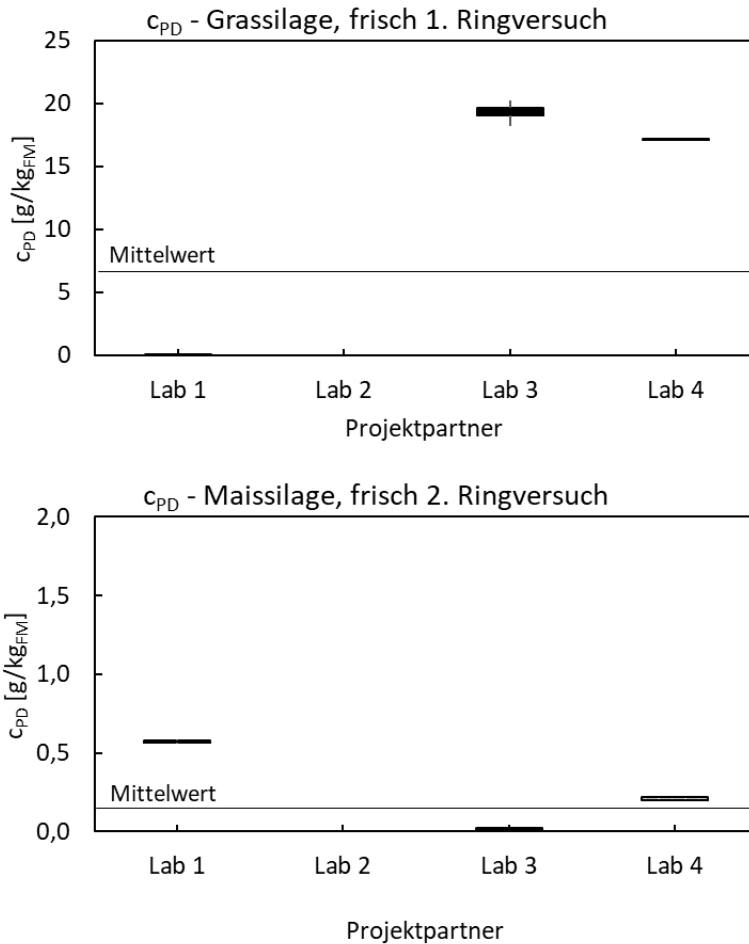


Abbildung 14-15: Gemessene 1,2-Propandiol (PD) im 1. und 2. Ringversuch

Butandiol (BD): BD konnte nur vom Lab 2 nachgewiesen werden. Während des 1. Ringversuchs wurde beschlossen, BD immer als konstant bei 0,08 g/kg<sub>FM</sub> anzunehmen. Grund dafür war, dass geringe Mengen, die in den meisten Silagen zu erwarten waren, im Projektkonsortium nicht genau bestimmbar waren.

Andere Alkohole (AA): Die anderen Alkohole werden aus der Konzentration von Ethanol, Propanol und Butanol bestimmt, wobei für Butanol bei allen Projektpartnern ein Standardwert angenommen wurde. Relativ konnten dabei große Abweichungen von bis zu 50 % gemessen werden. Im Falle der TS/oTS-Korrektur im Ringversuch und im Projekt sind die Auswirkungen allerdings aufgrund der kleinen Konzentrationen gering, sodass der Messfehler als gering eingeschätzt wurde.

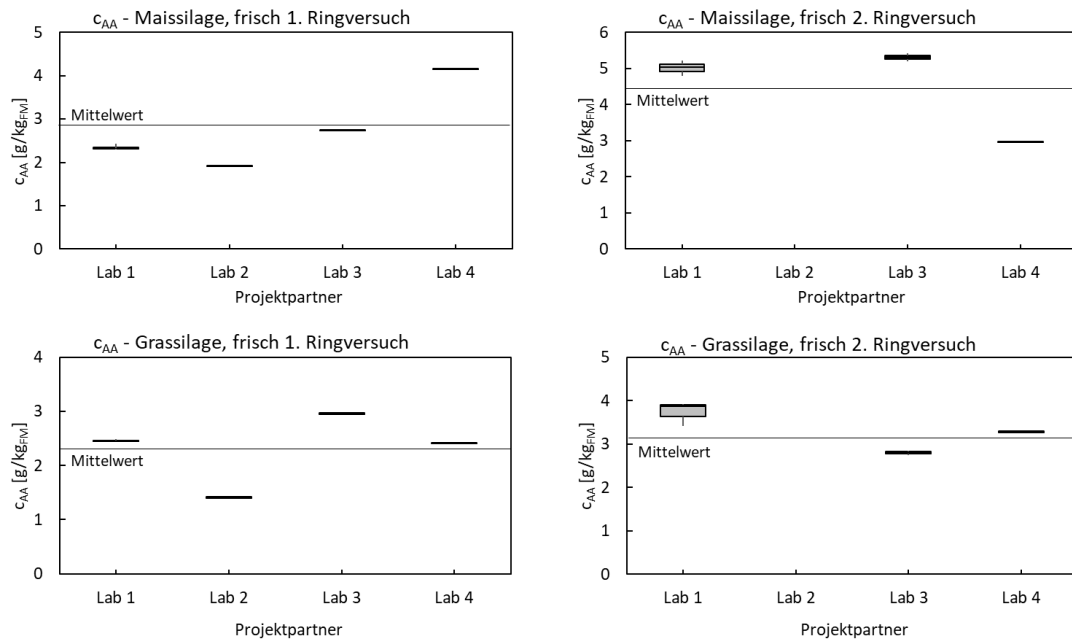


Abbildung 14-16: Gemessene Konzentrationen anderer Alkohole (AA) im 1. und 2. Ringversuch

### 14.3.2 Biogasertragstest

Der Biogasertragstest stellt eine der Effizienzmethoden dar. Im BMP III wurde der Biogasertragstest sehr genau von der Lab 4 untersucht und der Einfluss von Inoculum und System im Detail betrachtet. Die Ergebnisse sind in einer Veröffentlichung (DOI: <https://doi.org/10.3390/app10072589>) nachzulesen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Ringversuchs untersucht, da diese einen direkten Einfluss auf die Qualität der Daten in BMP III besitzen. Es ist zudem anzumerken, dass das Lab 1 zwar am Ringversuch teilgenommen hat, allerdings alle Methanpotentiale der Proben vom Lab 1 beim Lab 4 im BMP III untersucht wurden.

Im ersten Ringversuch wurden die Substrate Maissilage, frisch, Maissilage, getrocknet und gemahlen, Kälberkraftfutter, Rindergülle, mikrokristalline Zellulose und Heu untersucht.

Es ist deutlich zu erkennen, dass das Lab 1 mit dem Eudiometersystem im Vergleich zu den anderen Laboren deutlich geringe Methanerträge misst. Die gemessenen Methanerträge sind bis zu 56 L/kg<sub>OTS</sub> (15 % relativ) geringer als der Mittelwert aller Labore, wobei nur für Rindergülle ein Wert größer als der Mittelwert festgestellt werden konnte. Ursachen dafür sind nicht bekannt. Auf Basis dieser großen Unterschiede, wurde beschlossen, dass im Rahmen des BMP III alle Proben des Lab 1 von Lab 4 untersucht werden.

Das Lab 3 weicht ebenfalls mit klarer Tendenz zu den anderen Laboren ab. Mit Ausnahme von Rohgülle ist der Methanertrag von Lab 3 immer oberhalb des Mittelwerts (+28 - 49 L/kg<sub>OTS</sub> und relativ + 7,8 - 13,9 %). Bei Betrachtung des Methangehalts wird der Grund für diese Abweichung deutlich. Der Methangehalt von Lab 3 liegt z. B. beim Mais 3,3 % oberhalb des Mittelwerts. Dieser Fakt konnte bei jedem Substrat, mit Ausnahme von frischer Rindergülle, beobachtet werden. Da Lab 3 und 4 beide einen HBT verwenden, scheint die Ursache die Korrektur der Messung zu sein (feuchtes oder getrocknetes Gas). Dies konnte bisher allerdings nicht bestätigt bzw. korrigiert werden. Für nähere Informationen soll an dieser Stelle auf die bereits zuvor erwähnte Veröffentlichung verwiesen werden.

Die stark abweichenden Werte von Rindergülle zu den anderen Werten könnten aufgrund der Inhomogenität des Substrates entstanden sein und somit auf einen Fehler in der Probennahme oder Probenvorbereitung hinweisen. Obwohl die Mittelwerte der Labore zueinander eine andere Abhängigkeit zeigen, liegen die Abweichungen zum Mittelwert im Rahmen der anderen Proben (mit Lab 1  $\pm 29$  L/kg<sub>OTS</sub> und  $\pm 10,3$  % und ohne Lab 1  $\pm 16$  L/kg<sub>OTS</sub> und  $\pm 5,7$  %).

Tabelle 14-31: Methanausbeute im 1. und 2. Ringversuch am Beispiel getrocknete Maissilage und frische Maissilage; Die Messabweichungen betrugen bis zu  $\pm 0,39$  g/kg<sub>FM</sub> (relativ  $\pm 29,4$  %)

|                                 | Lab 1 AMPTS | Lab 2 | Lab 3 | Lab 4 | Lab 1 Eu |
|---------------------------------|-------------|-------|-------|-------|----------|
| Maissilage, frisch              | 375         | 352   | 401   | 368   | 363      |
| Maissilage, getr. + gemahlen    | 388         | 360   | 390   | 339   | 300      |
| Kraftfutter                     | 382         | 346   | 396   | 345   | 348      |
| Triglyceridhaltiges Kraftfutter | 504         | 492   | 532   | 462   | 416      |
| Mikrokristalline Zellulose      | 366         | 378   | 387   | 348   | 335      |
| Heu                             | 309         | 315   | 347   | 316   | 323      |

Beim 2. Ringversuch, der durchgeführt wurde, nahm das Lab 1 mit zwei Systemen Teil: einem Eudiometer und einem Automatic Methane Potential Test System (AMPTS). Sowohl die geringe Methanausbeute im Eudiometer, die möglicherweise auf Verlusten in den Rohrleitungen zurück zu führen ist, als auch der höhere Methanertrag und -gehalt vom Lab 3 sind wieder zu erkennen gewesen. Nichts desto trotz sind die relativen Abweichungen des Mittelwerts des Projektpartners zum gemeinsamen Mittelwert kleiner als  $\pm 10$  %, mit Ausnahme vom Lab 1 mit dem Eudiometer (bis zu -15,3 %). Zur Bewertung der Biogasertragstests im BMP III, werden allerdings nur die Werte vom Lab 2, 3 und 4 betrachtet werden. Die größte Abweichung im 1. Ringversuch trat bei

Kälberkraftfutter und dem Lab 2 auf ( $\pm 36 \text{ L/kg}_{\text{oTS}}$  und  $\pm 14,3 \%$ ). In allen anderen Fällen sind die Abweichungen unter  $\pm 33 \text{ L/kg}_{\text{oTS}}$  und  $\pm 9,2 \%$ . Die bereits erwähnten  $\pm 3,5 \%$  Abweichungen der TS / oTS-Korrektur aufgrund des oTS-Bezuges sind ebenfalls zu beachten. Auf eine detaillierte Darstellung der Kinetik wird verzichtet, da dies keine Relevanz für die Ergebnisse des BMP III besitzt.

### 14.3.3 Restgaspotential

Neben dem Biogasertragspotential wurden auch die Restgaspotentiale von allen Anlagen untersucht. Das Restgaspotential kann ebenfalls zur Effizienzbewertung und zur Bewertung des Emissionsverlusts durch das Gärsubstrat herangezogen werden. Im 1. Ringversuch nahm das Lab 1 mit dem Eudiometer an der Restgaspotentialuntersuchung teil. Im 2. Ringversuch konnten die Ergebnisse vom Lab 1 leider nicht verwendet werden. Das Lab 3 hingegen nahm im 1. Ringversuch sowohl mit Eudiometer als auch mit dem HBT teil und im 2. Ringversuch nur mit dem HBT.

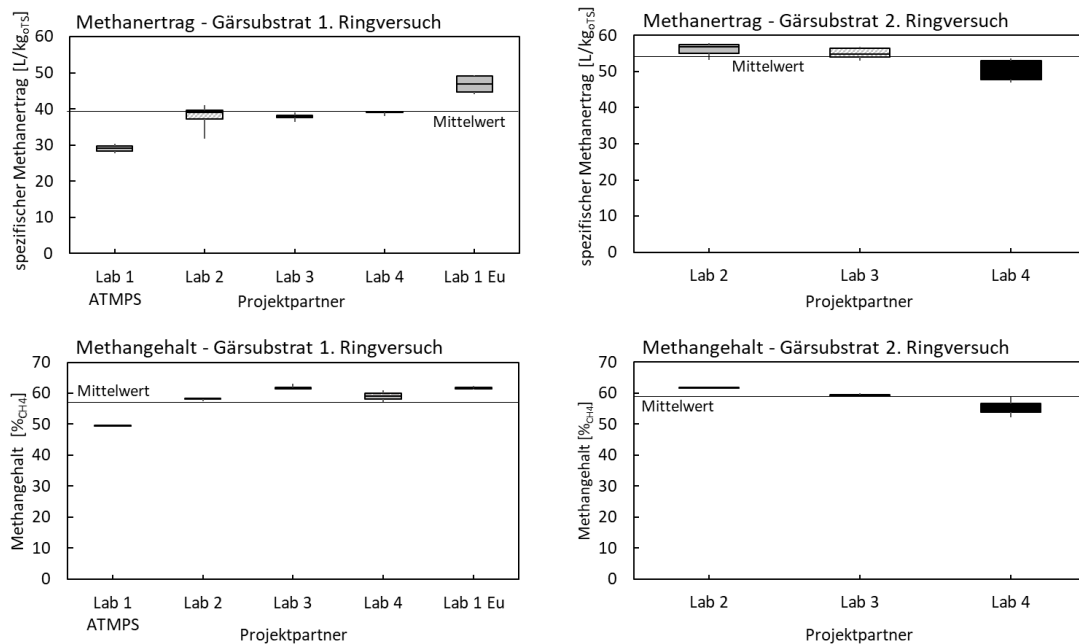


Abbildung 14-17: Restgasuntersuchung Methanertrag und -gehalt im 1. und 2. Ringversuch

Die Ergebnisse des 1. Ringversuchs zeigen große Abweichungen zum Mittelwert bei den spez. Methanerträgen vom Lab 1 (- 9,0 L/kg<sub>oTS</sub> und - 23,6 %) und Lab 3 unter Verwendung des Eudiometers (+ 8,8 L/kg<sub>oTS</sub> und + 23,1 %). Alle anderen Proben weichen hingegen deutlich geringer vom Mittelwert ab ( $\pm 0,7$  L/kg<sub>oTS</sub> und  $\pm 1,7$  %). Bei der Betrachtung des Methangehalts ist die Ursache für den geringeren Methanertrag beim DBFZ zu erkennen. Bei Lab 1 ist ein Methangehalt von 49,4 %CH<sub>4</sub> gemessen worden. Dies ist 8,8 %CH<sub>4</sub> unter dem Durchschnitt aller Labore. Der Methangehalt bei den anderen Laboren zeigt eine höhere Abweichung als im Methanertrag. ( $\pm 2,2$  %CH<sub>4</sub> und  $\pm 3,7$  %). Lab 3 misst, wie schon bei den Biogasertragstests, auch bei den Restgaspotentialen einen höheren Methangehalt als alle anderen Projektpartner. Dies unterstreicht die Vermutung, dass die Messmethode die Ursache für das Problem ist.

Nach dem 1. Ringversuch wurde aufgrund der großen Abweichungen des Lab 1 und des Lab 3 im Eudiometer beschlossen, alle weiteren Proben vom Lab 1 im Rahmen des BMP III vom Lab 4 untersuchen zu lassen und alle Proben vom Lab 3 nur im HBT zu untersuchen.

Aus diesem Grund wurden im 2. Ringversuch nur das Lab 2, 3 und 4 mit dem HBT weiter verglichen. Im 2. Ringversuch sind maximale Abweichungen in den spez. Methanerträgen von bis zu  $\pm 3,7$  L/kg<sub>oTS</sub> und  $\pm 5,0$  % gemessen worden. Der Methangehalt variiert bis zu  $\pm 3,2$  %CH<sub>4</sub> und  $\pm 5,4$  %. Diese Messgenauigkeit ist hinreichend genau für das BMP III.



### 14.3.4 FOS/TAC

Der FOS/TAC-Wert wird zur Beurteilung des biologischen Systems verwendet. Die Bewertung erfolgt dabei über den Jahresverlauf des FOS/TAC-Werts einer Anlage. Der Vergleich des FOS/TAC-Werts zwischen Anlagen spielt daher eine untergeordnete Rolle. Nichts desto trotz wird in der Literatur ein Wert oberhalb von 0,3 als kritisch angesehen, sodass eine genaue Bestimmung von diesem Wert als wünschenswert gilt. Im 1. Ringversuch konnten Messungenauigkeiten von bis zu  $\pm 0,057$  gemessen werden (relativ 22,9 %), wobei die Werte der Projektpartner jeweils zueinander klare Tendenzen zeigten. Dies zeigt einen Einfluss auf das Gerät und das Labor. Nach dem 1. Ringversuch konnten diese Tendenzen nicht bereinigt werden, da die Werte als hinreichend genau angenommen wurden, aufgrund dessen, dass der direkte Vergleich des FOS/TAC-Wertes zwischen Anlagen eine untergeordnete Rolle im Projekt spielt. Im 2. Ringversuch konnten die Tendenzen zueinander erneut festgestellt werden. So ist davon auszugehen, dass die Werte von Lab 2 und 4 bei derselben Anlage größer sind als die des Lab 1 und 3. Die Messabweichungen im 2. Ringversuch betrugen sogar bis zu  $\pm 0,084$  (relativ 36,4 %).

Beim direkten Vergleich der Laborwerte ist nur im Extremfall eine Aussage möglich, da die meisten Biogasanlagen im Bereich  $\pm 0,1$  betrieben werden. Werte von  $0,3 \pm 0,1$  sind nicht eindeutig zu bewerten, sodass in dem Fall dem Verlauf des FOS/TAC-Wertes eine deutlich höhere Bedeutung beigemessen wird.

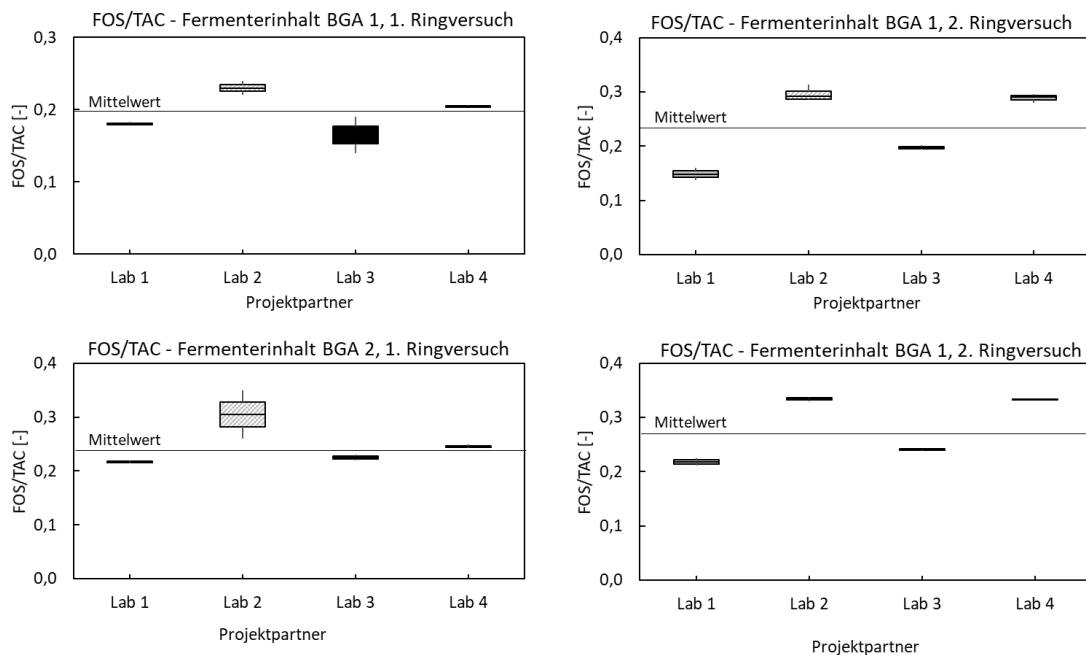


Abbildung 14-18: FOS/TAC-Werte im 1. und 2. Ringversuch; Abweichungen von bis zu  $\pm 0,084$  (relativ 36,4 %) traten auf; klare Tendenzen sind zwischen den Laboren zu erkennen

### 14.3.5 Rohfaser

Der Rohfasergehalt wird zur Ermittlung der FoTS herangezogen. In den Ringversuchen sind Abweichungen zwischen den Laboren von bis zu  $\pm 75,9 \text{ g/kg}_{\text{TSK}}$  (relativ  $\pm 25,73 \%$ ) ermittelt worden, wobei im 1. Ringversuch die Abweichungen erneut kleiner waren ( $\pm 52,2 \text{ g/kg}_{\text{TSK}}$  und  $\pm 17,3 \%$ ). Die Ursache in allen Fällen ist vor allem dass die gemessenen Rohfasergehalte vom Lab 1 jeweils deutlich über denen der anderen Projektpartner liegt. Die Ursache für die Messabweichung ist leider bisher nicht bekannt.

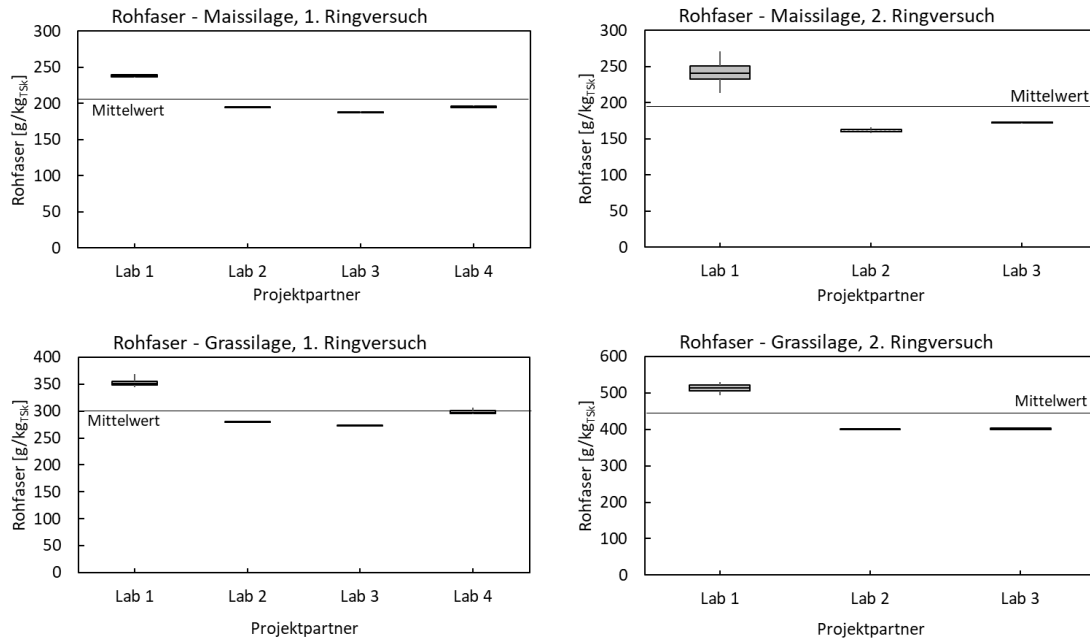


Abbildung 14-19: Rohfaser im 1. und 2. Ringversuch; Lab 1 ermittelt in jedem Fall einen deutlich höheren Rohfasergehalt als die Projektpartner; Die Messabweichungen betrugen bis zu  $\pm 75,9 \text{ g/kg}_{\text{TSK}}$  (relativ  $25,73 \%$ )

### 14.3.6 Fermentierbare organische Trockensubstanz (FoTS)

Die FoTS stellt eine der Effizienzbewertungskriterien im Rahmen des BMP III dar. Sie ist eine errechnete Größe und wird über den Rohfaser- und Rohaschegehalt bestimmt. Lab 4 hat am 2. Ringversuch nicht teilgenommen, da die Durchführung der Messungen in Lab 4 sich als nicht praktikabel herausgestellt hat. Die Proben von Lab 4 wurden von Lab 1 übernommen.

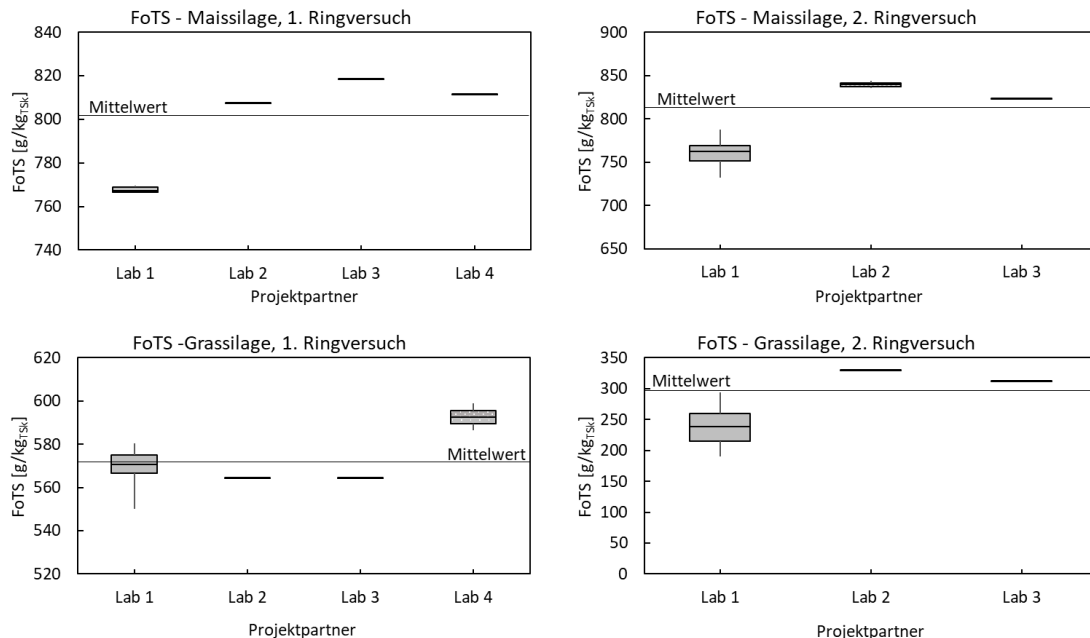


Abbildung 14-20: FoTS-Werte im 1. und 2. Ringversuch; Abweichung bis zu  $\pm 53,7$  g/kg<sub>TSK</sub> ( $\pm 18,3$  %) im 2. Ringversuch (1. Ringversuch bis zu 33,4 g/kg<sub>TSK</sub> ( $\pm 4,1$  %)); Lab 4 im 2. Ringversuch nicht dabei, da keine Untersuchungen im BMP III; im 2. Ringversuch klare Tendenzen

In beiden Ringversuchen wurde Mais- und Grassilage untersucht. Diese beiden Silagearten decken eine breite Spanne der erreichbaren FoTS ab, da Maissilage im Gegensatz zu Grassilage einen nur geringen Faser- und Aschegehalt besitzt.

Im 1. Ringversuch konnte bei der Maissilage Messabweichungen von bis zu 33,4 g/kg<sub>TSK</sub> ( $\pm 4,1$  %) gefunden werden und in der Grassilage von 15,23 g/kg<sub>TSK</sub> ( $\pm 2,7$  %). Bei der Maissilage ist der Wert des Lab 1 als Ausreißer zu erkennen, während für die Grassilage Lab 4 einen höheren Wert als alle anderen ermittelt hat. Da Lab 4 im Projekt keine FoTS-untersuchungen durchgeführt hat, ist mit einer geringeren Abweichung im Projekt auszugehen.

Der 2. Ringversuch hat keine Verbesserung in der Messgenauigkeit gezeigt. Sowohl für die Maissilage als auch für die Grassilage sind klare Auswirkungen aufgrund systematischer Fehler zu erkennen. In beiden Fällen ermittelte das Lab 2 den höchsten FoTS-Wert und das Lab 1 den geringsten Wert. Die Werte des Lab 1 haben dabei deutliche Unterschiede zu den anderen Laboren. Dies resultiert in einem Messfehler von  $\pm 53,7$  g/kg<sub>TSK</sub> ( $\pm 18,3$  %). Die Ursache für die deutlich größeren Abweichungen im Vergleich zum ersten Ringversuch wurde vom Lab 1 intensiv untersucht. Leider sind bis zum Abschluss des Projekts keine Ursachen gefunden worden. Die Hälfte aller Anlagen (alle Lab 1- und 4-Anlagen) im Rahmen des Projektes sind vom Lab 1 bestimmt worden. Die Messabweichungen sind daher bei der Beurteilung der Ergebnisse dringend zu beachten! Um zu untersuchen, ob die Abweichungen aufgrund der Rohfaser- oder Rohaschebestimmungen herrühren, wurde im Rahmen des Ringversuches die Rohfaser- und Rohaschebestimmung näher untersucht.

### 14.3.7 Rohasche

Der Rohaschegehalt variiert ohne erkennbare Tendenzen zwischen den Laboren. Die Messabweichungen sind dabei bis zu  $\pm 13,3$  g/kg (relativ  $\pm 11,8$  %) groß im 1. Ringversuch. Ein Jahr später beim Ringversuch konnte relativ eine ähnliche Messabweichung von  $\pm 11,4$  % ( $\pm 7,7$  g/kg) gemessen werden. Es sind keine klaren Tendenzen zu erkennen, weshalb von einem zufälligen Fehler auszugehen ist. Da die Abweichungen der Rohfaser auf die Genauigkeit der FoTS einen deutlich stärkeren Einfluss und eine eindeutige Abhängigkeit der Labore gezeigt hat, wurde der Fokus auf die Verbesserung der Rohfaserergebnisse und nicht auf die der Rohasche gelegt.

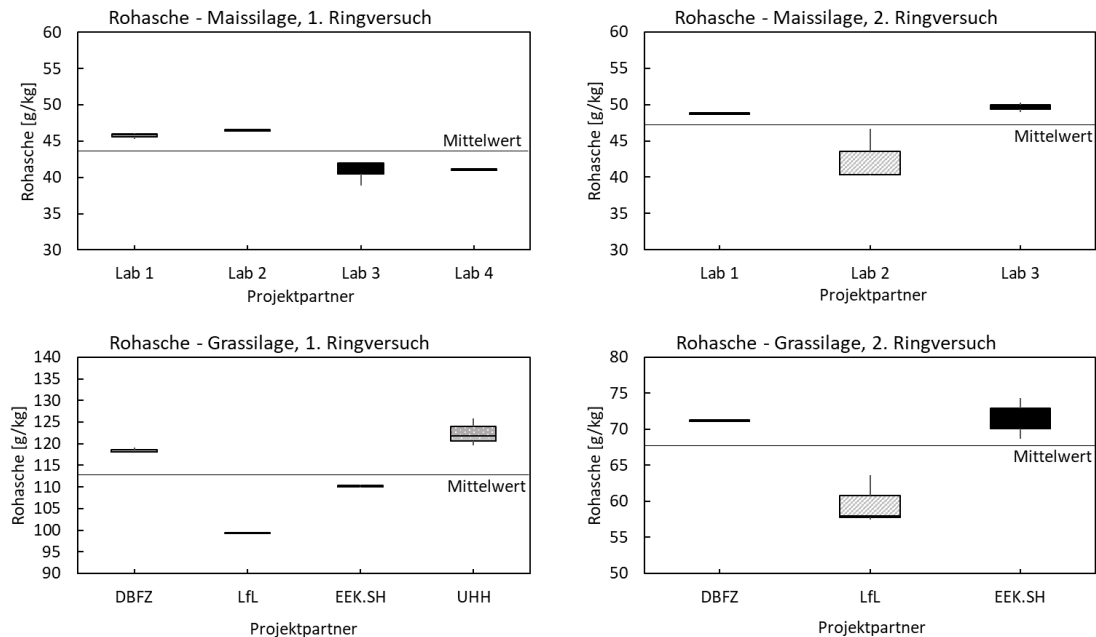


Abbildung 14-21: Rohasche im 1. und 2. Ringversuch; Lab 1 ermittelt in jedem Fall einen deutlich höheren Rohfasergehalt als die Projektpartner; Die Messabweichungen betrugen bis zu  $\pm 75,9$  g/kg<sub>TSK</sub> (relativ 25,73 %)

### 14.3.8 Gesamt-Stickstoff und Ammonium-Stickstoff

Stickstoff kann ein inhibierender Faktor im Biogasprozess darstellen. Um dies zu prüfen, ist die Konzentration und vor allem der Verlauf der Konzentration von Ammonium entscheidend. Da der Verlauf entscheidend ist, ist der Vergleich der unterschiedlichen Labore wie beim FOS/TAC sekundär. Nichts desto trotz werden Werte von unterschiedlichen Anlagen und somit auch von unterschiedlichen Laboren, um Abhängigkeiten auf den Biogasprozess zu erkennen. Daher ist auch in diesem Fall ein Ringversuch notwendig, damit eine richtige Interpretation der Werte sichergestellt ist. Zudem zeigte sich neben der Messgenauigkeit noch ein weiterer Faktor, der die Wichtigkeit von Ringversuchen in einem Projekt unterstreicht: Die Ammoniumkonzentration wurde auf unterschiedliche Größen bezogen. So wurden die Ergebnisse teilweise auf die Molekularmasse von N und teilweise auf die Molekularmasse von  $\text{NH}_4\text{-N}$  bezogen. Dieser Fehler führte zu erheblichen Unterschieden im Ergebnis bei eigentlich geringen Messabweichungen zwischen den Laboren. Die Ringversuche offenbarten diese Probleme und eine gemeinsame Absprache konnte noch vor der Messphase behoben werden. Dieser Fehler wäre vermutlich frühestens beim Vergleich am Projektende aufgefallen und hätte somit zu einem erheblichen Mehraufwand oder sogar zu nicht vergleichbare Werte geführt. Daher wird mit diesem Punkt der entstehende Mehraufwand aufgrund von Ringversuchen bereits ausgeglichen.

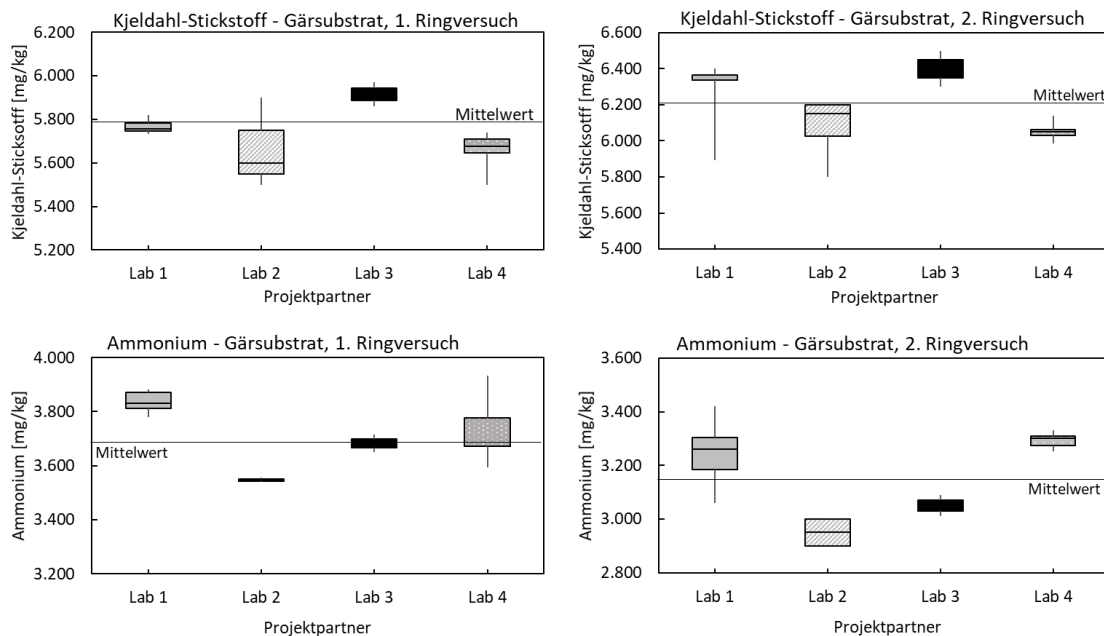


Abbildung 14-22: Kjeldahl-Stickstoff- und Ammoniumkonzentration im 1. und 2. Ringversuch; Lab 1 ermittelt in jedem Fall einen deutlich höheren Rohfasergehalt als die Projektpartner; Die Messabweichungen betrugen bis zu  $\pm 75,9 \text{ g/kg}_{\text{TSK}}$  (relativ 25,73 %)

Im ersten Ringversuch wurde für Kjeldahl-Stickstoff ein Mittelwert von 5.780 mg/kg gemessen. Die Mittelwerte der einzelnen Labore wichen dabei nur um bis zu  $\pm 135 \text{ mg/kg}$  ( $\pm 2,3 \%$ ) ab. Die Ammoniumgehalte zeigen ebenfalls nur Abweichungen unterhalb von  $\pm 142 \text{ mg/kg}$  bei einem Mittelwert von 3.689 mg/kg. Dies entspricht relativ einer Messungenauigkeit von  $\pm 4,0 \%$ . Beim 2. Ringversuch sind minimal größere Abweichungen zu beobachten. Die Messungenauigkeit bei Kjeldahl-Stickstoff betrug  $\pm 190 \text{ mg/kg}$  ( $\pm 3,1 \%$ ) und bei Ammonium  $\pm 185 \text{ mg/kg}$  ( $\pm 5,9 \%$ ). Beide Ringversuche zeigen sowohl für Kjeldahl-Stickstoff als auch für Ammonium eine identische Reihenfolge bzgl. der gemessenen Konzentrationen. Dies lässt auf einen systematischen Fehler schließen. Dieser wurde nicht näher beleuchtet, da die Messungenauigkeiten als hinreichend betrachtet wurden für das BMP III.

### 14.3.9 Spurenelemente

Spurenelemente wurden einmal im Jahr im Projekt von jeder Anlage gemessen. Alle Projektpartner haben diese extern untersuchen lassen. Aufgrund der geringen Einflussnahmemöglichkeit seitens der jeweiligen Projektpartner hat sich das Projektkonsortium darauf verständigt nur beim ersten Ringversuch Spurenelemente untersuchen zu lassen. Die erste Untersuchung erfolgt um die Vergleichbarkeit abzuschätzen.

Tabelle 14-32: Spurenelementuntersuchungen 1. Ringversuch; n.b. = nicht bestimmt

|                          | Lab 1  | Lab 2  | Lab 3  | Lab 4  |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| P [g/kg <sub>TM</sub> ]  | 11,648 | 11,500 | 10,200 | 9,950  |
| K [g/kg <sub>TM</sub> ]  | 62,424 | 71,300 | 54,100 | 65,750 |
| Mg [g/kg <sub>TM</sub> ] | 5,465  | n.b.   | 4,800  | 4,921  |
| Ca [g/kg <sub>TM</sub> ] | 21,450 | 23,200 | n.b.   | 22,100 |
| S [g/kg <sub>TM</sub> ]  | 5,202  | 3,000  | 3,800  | 4,660  |
| Cu [g/kg <sub>TM</sub> ] | 0,053  | 0,057  | 0,059  | 0,061  |
| Ni [g/kg <sub>TM</sub> ] | 0,006  | 0,006  | 0,008  | 0,006  |
| Zn [g/kg <sub>TM</sub> ] | 0,186  | 0,183  | 0,190  | 0,200  |
| Fe [g/kg <sub>TM</sub> ] | 2,756  | 2,453  | 2,580  | 2,565  |
| B [g/kg <sub>TM</sub> ]  | n.b.   | 0,020  | n.b.   | 0,024  |
| Co [g/kg <sub>TM</sub> ] | 0,001  | 0,001  | 0,001  | 0,001  |
| Mn [g/kg <sub>TM</sub> ] | 0,248  | 0,233  | 0,260  | 0,263  |
| Mo [g/kg <sub>TM</sub> ] | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,004  |
| Se [g/kg <sub>TM</sub> ] | 0,001  | 0,000  | 0,000  | 0,001  |
| W [g/kg <sub>TM</sub> ]  | n.n.   | n.n.   | n.n.   | 0,001  |

Aufgrund der geringen Konzentrationen sind für einige Elemente keine Aussage der Messgenauigkeit im BMP III möglich. Hier war die Abstimmung, welche Elemente überhaupt messbar sind und welche gemessen werden sollen, der vordergründige Zweck des Ringversuchs. Für Elemente mit Konzentrationen unter  $< 1 \text{ g/kg}_{\text{TM}}$  konnten ausreichende Genauigkeiten erreicht werden. So ist eine Messgenauigkeit von Mn bei einer mittleren Konzentration von  $0,251 \text{ g/kg}_{\text{TM}} \pm 0,02 \text{ g/kg}_{\text{TM}}$  realisierbar gewesen. Ähnliche Resultate konnten für alle anderen Elemente mit einer Konzentration  $< 1 \text{ g/kg}_{\text{TM}}$  erzielt werden. Schwefel und Magnesium haben jeweils eine höhere Konzentration, können aber jeweils von einem Labor nicht gemessen werden. Besondere Ausreißer bei der Genauigkeit der Messungen stellen Schwefel und Kalium dar. Für Schwefel konnten Abweichungen von bis zu  $\pm 1,17 \text{ g/kg}_{\text{TS}}$  (relativ  $\pm 28,1 \%$ ) und für Kalium  $\pm 9,53 \text{ g/kg}_{\text{TS}}$  (relativ  $\pm 15 \%$ ) ermittelt werden. Alle Messungenauigkeiten der Spurenelementkonzentrationen liegen allerdings deutlich unterhalb der Spannweite, die bisher in der Literatur als zulässige Konzentrationen angegeben sind (Oechsner et al., 2007). Daher ist davon auszugehen, dass aufgrund der Messungenauigkeiten keine Fehlinterpretation möglich ist und somit wurde bereits im ersten Ringversuch die Messabweichung für Spurenelemente als hinreichend genau angesehen.

### 14.3.10 Brennwert

Der Brennwert stellt eine weitere Messgröße dar, die als Grundlage zu einer Effizienzbestimmung verwendet werden kann. Daher war auch der Brennwert in einem besonderen Fokus. Lab 4 untersuchte nur im Rahmen des ersten Ringversuchs den Brennwert, da während des Ringversuches Probleme in der Einhaltung der Methodenvorschrift festgestellt wurden. Deshalb wurde anschließend beschlossen, die Proben für das BMP III beim Lab 1 untersuchen zu lassen.

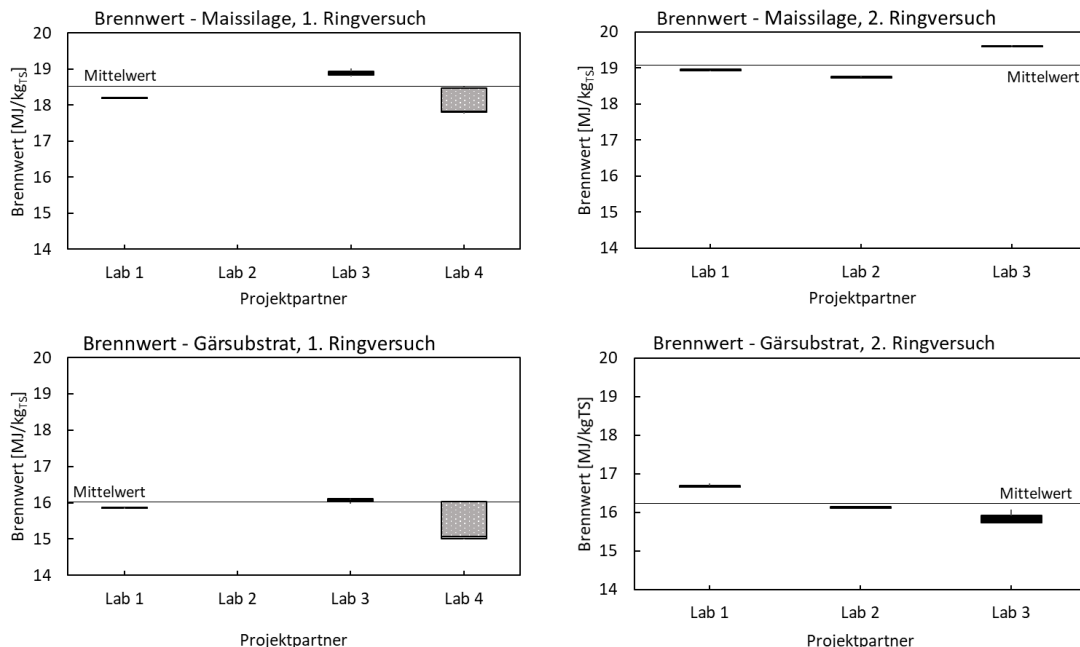


Abbildung 14-23: Brennwert im 1. und 2. Ringversuch

Im ersten Ringversuch sind klare Tendenzen zwischen den Projektpartnern erkennbar. Diese konnten im 2. Ringversuch allerdings nicht wiedergefunden werden. Das Lab 4 hatte jeweils eine breite Spanne an Ergebnissen, da sie aufgrund des apparativen Aufbaus die Methodenbeschreibung nicht einhalten konnten. Dies war Hauptursache für die Entscheidung, alle weiteren Brennwerteuntersuchungen der Proben des Lab 4 vom Lab 1 machen zu lassen, da ansonsten eine Vergleichbarkeit nicht gegeben war. Im 1. Ringversuch ist ein Mittelwert von 18,48 MJ/kgTS für die Maissilage mit einer Messungenauigkeit von maximal  $\pm 0,41$  MJ/kgTS (relativ  $\pm 2,2$  %) und 15,98 MJ/kgTS mit einer Messungenauigkeit von maximal  $\pm 0,46$  MJ/kgTS (relativ  $\pm 2,9$  %) für das Gärsubstrat gemessen worden. Im ersten Ringversuch wurde zudem das Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik der Universität Stuttgart (ifk) als Experte von Lab 4 hinzugezogen. Das ifk konnte die Ergebnisse zusätzlich bestätigen und somit validieren.

Die Werte liegen insgesamt in einem fürs BMP III akzeptablen Rahmen. Da die Brennwertuntersuchung allerdings einer der Effizienzmethode darstellt und die Brennwerte der unterschiedlichen Materialien nur geringe relative Abweichungen zueinander besitzen und somit bereits geringe relative Fehler eine große Auswirkung auf die Aussagekraft der Methode besitzen, wurde eine weitere Untersuchung vom Lab 3 durchgeführt.

Die Messabweichungen konnten für eine weitere Gärrestprobe bei einem durchschnittlichen Brennwert von 17,58 MJ/kgTS auf  $\pm 0,28$  MJ/kgTS und somit relativ auf unter  $\pm 2,1$  % verbessert werden. Ursache für die weitere Verbesserung war eine bessere Pelletierung der Proben und eine Angleichung der Analysemenge. Für die Bewertung des Brennwertes ist neben der Messgenauigkeit der Bestimmung des Brennwertes aufgrund des oTS-Bezuges auch die zuvor ermittelte Genauigkeit bei TS/oTS-Korrektur von  $\pm 3,5$  % zu berücksichtigen.

### 14.3.11 Säurespektrum

Neben der Bestimmung von Säurekonzentrationen in Silagen (vgl. Kapitel 14.3.1) spielt zur Bewertung des biologischen Prozesses, die Säurekonzentrationen im Gärsubstrat eine große Rolle. Die Bestimmung dieser erfolgte daher ebenfalls separat im Ringversuch. Es wurden dafür jeweils drei Proben versandt. Ein Gärsubstrat, eine künstliche Probe mit bekannten Konzentrationen und eine Mischprobe.

**Essigsäure:** Die Essigsäure ist die Säure mit den höchsten Konzentrationen im Gärsubstrat. Im Falle des Ringversuchs wurden allerdings nur Konzentrationen von 0,12 g/kg<sub>FM</sub> bzw. 0,29 g/kg<sub>FM</sub> gemessen, wobei die gemessenen Konzentrationen bei jedem Institut stark voneinander abwichen (bis zu  $\pm 0,205$  g/kg<sub>FM</sub>, relativ  $\pm 70$  %). Die Abweichungen im 2. Ringversuch übersteigen die des 1. Ringversuchs deutlich. Die Konzentrationen der Säuren in der künstlichen Probe hingegen sind deutlich größer. Dies verringerte den relativen Fehler. Im 1. Ringversuch traten bei einem Mittelwert von 2,09 g/kg<sub>FM</sub> Abweichungen von bis zu  $\pm 0,22$  g/kg<sub>FM</sub> und  $\pm 10,4$  % auf und beim 2. Ringversuch bei einem Mittelwert von 1,57 g/kg<sub>FM</sub> Abweichungen von bis zu  $\pm 0,13$  g/kg<sub>FM</sub> und  $\pm 8,6$  %. Auffällig ist auch beim Essigsäurewert die gleiche Verteilung im 1. und 2. Ringversuch der Labore zueinander, sodass von einem systematischen Fehler auszugehen ist. Da allerdings auch die Säurekonzentrationen vor allem im Jahresverlauf einer Anlage betrachtet werden sollte, um Aussagen bzgl. der Prozessstabilität zu treffen, ist diese Genauigkeit ausreichend. Bei kleineren Mengen ist ebenfalls eine hohe relative Abweichung zulässig, da dies die Aussage der Messdaten in dem Bereich nicht beeinflusst.

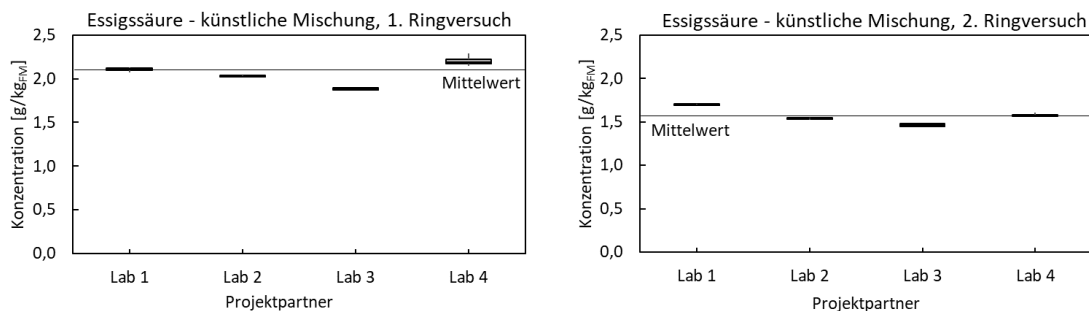


Abbildung 14-24: Essigsäure im 1. und 2. Ringversuch; Die Messabweichungen betrugen bis zu  $\pm 0,22$  g/kg<sub>FM</sub> (relativ 10,4 %)

**Propionsäure:** Propionsäure ist nur in geringen Mengen in den jeweiligen Gärsubstratproben enthalten. Die relativen Abweichungen sind dort mit bis zu 86 % sehr hoch. Allerdings ist auch hier darauf zu verweisen, dass die Genauigkeit bei sehr kleinen Konzentrationen vernachlässigbar ist. Beim 1. Ringversuch konnte bei den künstlichen Mischungen bei einer mittleren gemessenen Konzentration von 0,8 g/kg<sub>FM</sub> Genauigkeiten von  $\pm 0,03$  g/kg<sub>FM</sub> (relativ:  $\pm 4$  %) gemessen werden. Im 2. Ringversuch war diese deutlich größer (0,39 g/kg<sub>FM</sub> und 29,4 %). Insgesamt ist allerdings auch hier auf die hinreichende Genauigkeit im BMP III zu verweisen, sodass keine weiteren Verbesserungsmaßnahmen getroffen wurden.



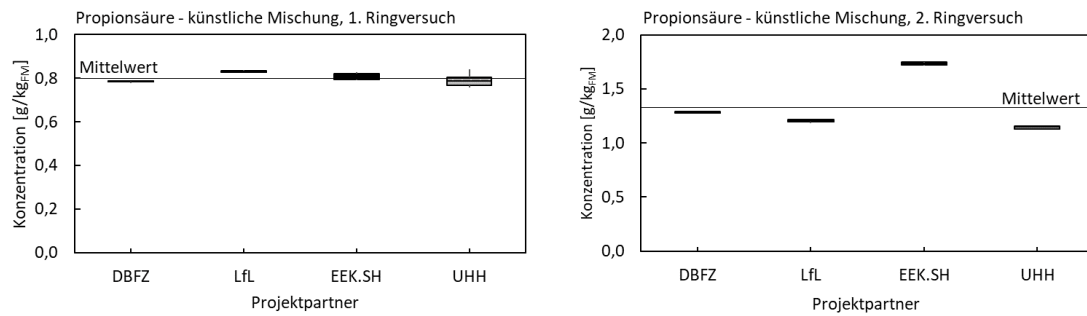


Abbildung 14-25: Propionsäure im 1. und 2. Ringversuch; Die Messabweichungen betrugen bis zu  $\pm 0,39$  g/kg<sub>FM</sub> (relativ 29,4 %)

Weiter Säuren: Da alle anderen Säuren nur in sehr geringen, meist nicht nachweisbaren, Mengen im Gärsubstrat vorkommen, sind diese an dieser Stelle zusammengefasst. Wenn die Säuren detektiert werden ist dies ein Zeichen für eine nicht vollständige Umsetzung des Potentials. Die genauen Konzentrationen spielen dabei eine untergeordnete Rolle. Gemessen wurden, neben der Essigsäure und Propionsäure, folgende Säuren (Werte in Klammern beziehen sich jeweils auf die künstliche Probe): Iso-Buttersäure (max. Abweichung  $\pm 0,4$  g/kg<sub>FM</sub> und 10,2 %), Buttersäure (max. Abweichung  $\pm 0,06$  g/kg<sub>FM</sub> und 12,2 %), Iso-Valeriansäure (max. Abweichung  $\pm 0,06$  g/kg<sub>FM</sub> und 27,2 %), Valeriansäure (max. Abweichung  $\pm 0,04$  g/kg<sub>FM</sub> und 10,9 %), Capronsäure (max. Abweichung  $\pm 0,01$  g/kg<sub>FM</sub> und 22,9 %). Alle diese Abweichungen sind als hinreichend genau angesehen worden. Die Möglichkeit die Parameter zu messen, haben alle Labore nachgewiesen. Die Auflösung in Bereichen geringer Konzentrationen variiert allerdings sehr stark.