Entwicklung eines Datenbanksystems zur Auswertung von Biogasversuchen

Datenmanagement und Quantifizierung methodischer Effekte

Markus Schlattmann, Manfred Speckmaier und **Andreas Gronauer**

Institut für Landtechnik, Bauwesen und Umwelttechnik, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Freising

Bei der Durchführung von Gärversuchen können die Ergebnisse aufgrund unterschiedlicher angewandter Methodik starke Streuungen aufweisen. Dieses führt zu Unsicherheiten in Kalkulationen, Planungen und Verständnis der anaeroben Prozesskinetik. Um Daten von Gärversuchen detailliert erfassen zu können, wurde eine datenbankbasierte Software entwickelt, die Daten hoher Auflösung miteinander in Beziehung setzt. Mit Hilfe der Auswertung ausgewählter Gärversuche mit dieser Software wurden methodische Unterschiede quantifiziert. Die Ergebnisse von Gasausbeuten mit stündlich erfasstem Datenmaterial unterschieden sich nicht von täglich erfassten Daten. Mit der Abschätzung der theoretischen Gasausbeute ließ sich eine gute Übereinstimmung mit weniger als 10 % Abweichung im Vergleich zu quasikontinuierlichen Tests ermitteln. Batch- und quasikontinuierliche Versuche mit gleichem Basissubstrat führten zu ähnlichen Ergebnissen, was auf das Auftreten von Synergieeffekten schließen lässt. Der Unterschied der pH-Frischmessung im Vergleich zur Laboranalytik belief sich auf 0,25 Einheiten.

Schlüsselwörter

Biogas, Gasertrag, Vergleichbarkeit, Normierung, Batch, Durchflussverfahren, Laborfermenter, Datenerfassung, Datenbank

Einleitung und Zielsetzung

Literaturwerte zur Gasausbeute verschiedener Substrate zur Biogasgewinnung können aufgrund unterschiedlicher Rahmenbedingungen der Versuche eingeschränkt vergleichbar sein und in einem weitem Bereich schwanken (vgl. [1, 2, 3]). Die Vergleichbarkeit erschwert sich zusätzlich, wenn Angaben zum Versuchsaufbau, zur Datenbearbeitung und zu Randparametern (z.B. Gärtemperatur, Gärdauer bei Batch-Tests etc.) fehlen. Insbesondere wenn verschiedenartige Fermenterkonzepte verglichen werden sollen, ist eine einheitliche Erfassung und Auswertung zwingend notwendig. Folgende Umstände können die Rohdaten beeinflussen:

- unterschiedliche Aufstellung der Fermenter (Labor/Freiluft) mit entsprechenden Unterschieden und Schwankungen der Umgebungstemperatur und hierdurch verursachten Einflüssen auf die Messwerte des Gaszählers
- unterschiedlicher Standort (z.B. unterschiedlicher Bezug zur Daten liefernden Wetterstation)
- durch den Versuchsaufbau bedingte Unterschiede (z.B. Messung der Gasqualität je nach Menge des produzierten Gases aus Gassammelbeuteln oder aus dem kontinuierlichen Gasstrom, verwendete Gaszähler, Häufigkeit der Datenerhebung, Probenbehandlung)
- verfahrenstechnisch bedingte Unterschiede (z.B. Lufteinblasung zur Entschwefelung führt zu höherer Gasmenge und verringerter Konzentration der Biogaskomponenten; Batch- oder Durchflussbetrieb)

Aufgrund der genannten Einflüsse und unterschiedlicher Datenbehandlungsmethoden können Versuche zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Um Daten aus Gärtests für verschiedene Versuchsaufbauten und Fermenterkonzepte einheitlich und zentral zu sammeln, sollte ein Datenbanksystem entwickelt werden, welches die entsprechenden Rohdaten aufnimmt, nach festgelegten Verfahren miteinander in Beziehung setzt und unter Beachtung der jeweiligen Versuchsbedingungen verrechnet. Die

Ausgabe einer Ergebnistabelle sollte die schnelle, weitere Auswertung ermöglichen. Der erste Teil des Artikels befasst sich mit der Darstellung des Systems. Ziel des Datenbanksystems ist die zentrale Erfassung der in mehreren Fermentern erhobenen Versuchsdaten auf stündlicher Basis. Die Daten sollen zentral gesteuert einheitlich behandelt werden können. Hierdurch verbessert sich die Handhabbarkeit des umfangreichen Datenmaterials bis zur Ergebnisbildung.

Im zweiten Teil soll mit Hilfe des Datenbanksystems ein quantitativer Vergleich folgender Methoden bzw. Vorgehensweisen erfolgen.

- Einfluss der Datenintensität (stündliche Aufzeichnung gegenüber täglicher Erfassung)
- Vergleich von quasi-kontinuierlichem Gärtest mit theoretischen Berechnungen
- Einfluss des Verfahrens: Batch-Ansatz gegenüber quasikontinuierlichem Versuch
- Unterschiede direkter pH-Messung gegenüber zeitverzögerter Laboranalyse.

Methoden

In den folgenden Abschnitten werden das entwickelte Datenbanksystem, die Rohdatenerfassung, -bearbeitung und -normierung behandelt. Die Herstellung von einheitlichem Grundsubstrat auf Basis landwirtschaftlicher Substrate, die verwendeten Fermenter sowie die eingesetzte Messtechnik werden beschrieben.

Datenbanksystem und Rohdatenerfassung

Um die teilweise in stündlicher Auflösung anfallenden Datensätze aus jeweils unterschiedlichen Versuchsaufbauten für Gärtests einheitlich und zentral zu sammeln, sollte ein Datenbanksystem entwickelt werden, welches die entsprechenden Rohdaten aufnimmt.

Kernstück des Datenbanksystems ist eine VBA (Visual Basic for Applications) – Software, welche die gesichteten, vorbearbeiteten und ins System importierten Rohdaten miteinander in Beziehung setzt, verrechnet und die Ausgabetabelle erzeugt (**Bild 1**).

Zu einem Gärverlauf wurden die in **Tabelle 1** angegebenen Messgrößen erfasst. Die Zuordnung jeder Rohdatenerhebung erfolgte über eine eindeutige Fermenterbezeichnung und eine Datums- und Uhrzeitangabe. Die Zeiterfassung erfolgte ganzjährig nach mitteleuropäischer Zeit (MEZ).

Bevor Rohdaten in die Datenbank importiert wurden, wurden diese manuell gesichtet und auf Plausibilität geprüft. Dies betraf insbesondere die stündliche Aufzeichnung der Gasmengen, da durch den Prozessablauf nicht erklärbare Ausreißer aufgrund verfahrenstechnischer Ursachen (Druckschwankungen während Fütterungen und Entnahmen bzw. kurzfristige Undichtigkeiten) im System nicht den eigentlichen Prozessablauf widerspiegelten und somit keine gültigen Messwerte darstellten. Die betreffenden Einzeldaten der jeweiligen Stunde wurden manuell abgeschätzt bzw. als arithmetisches Mittel der Versuchswiederholungen übernommen.

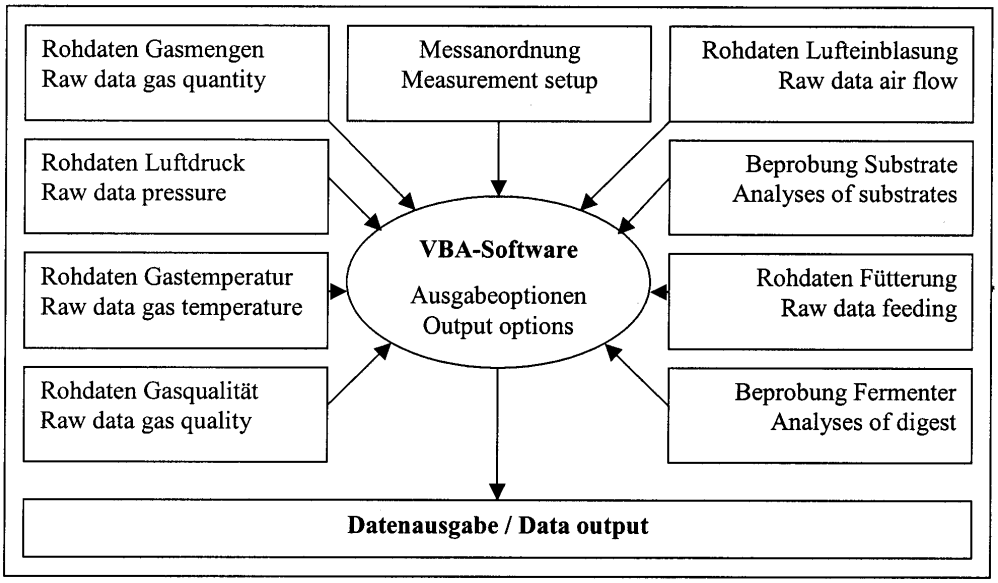


Bild 1: Übersichtsskizze der Datenbank

Tabelle 1: Messgrößen, Symbole, Einheiten und Quantität der Datenerfassung

Messgröße	Symbol	Einheit	Erhebungen
Volumetrischer Gasgehalt, feuchtes Biogas g_1=CH_4, g_2=CO_2, g_3=O_2	$c_{g_i,roh}$	%	automatisches Loggen, Häufigkeit je nach anfallender Gasmenge des jeweiligen Fermentertyps
Volumetrischer Gasgehalt, feuchtes Biogas g_3= H_2, g_4= H_2S	$c_{g_i,roh}$	ppm	
Gas-Volumenstrom, feuchtes Biogas	$\dot{V}_{Biogas,roh}$	L h^{-1}	automatisches, stündliches Loggen
Gastemperatur	T_G	°C	
Zuluft-Volumenstrom	$\dot{V}_{Luft,roh}$	L h^{-1}	
Wetterstation Außentemperatur	$T_{außen}$	°C	
Wetterstation Außendruck	p_{Luft}	mbar	
Fermentertemperatur	T_F	°C	
Substratzugabe Komponente s_i	m_{Si}	kg	Wiegung bei Substratzufuhr
Entleerung	m_{out}	kg	Wiegung bei Entnahme
pH-Wert	pH	-	in Abhängigkeit der Beprobung (Labor) und Messung unmittelbar nach Probenahme
Trockensubstanz	TS	% FM	in Abhängigkeit der Beprobung
organische Trockensubstanz	oTS	% TS	
Weender Analysen, van Soest-Fraktionen, Nährstoffe		% TS	
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	gr O_2 (kg FM)$^{-1}$	
Pufferkapazität	KS 4,3	mmol L^{-1}	
Konzentration flüchtiger Fettsäuren	FFS	mg L^{-1}	
Ammonium-Konzentration	NH_4	mg L^{-1}	

Bild 2 zeigt Rohdaten der stündlichen Gasmengenerfassung mit einer auftretenden Fehlzählung (Stunde 744-745) bei einem Fütterungsereignis und die jeweils auf die Nachbarwerte abgeglichenen, korrigierten Daten. Die Abweichungen nach unten ergeben sich bei der Entleerung des Fermenters bei welcher der Druckausgleichsbeutel teilweise entleert wird. Bei der nachfolgenden Befüllung gleichen Volumens wird der Füllstand im Fermenter wieder erhöht und das in der Zwischenzeit gebildete Biogas durch den Gaszähler verdrängt. Dies bedeutet, dass nach der Entleerung tatsächlich produziertes Gas nicht direkt erfasst wird und bei der Befüllung nicht produziertes Gas zuviel gezählt wird. Die Durchführung der beschriebenen Korrektur versucht diesen Fehler für kinetische Betrachtungen der tatsächlichen Gasproduktion zu minimieren. Der Effekt braucht nicht korrigiert zu werden wenn Entleerungs- und Zufuhrereignis innerhalb der selben vollen Stunde auftreten (Bild 2, Stunde 725). Die Rohdaten unterschiedlicher Fermentertypen wurden, falls notwendig, vor dem Datenbankimport zur Vereinheitlichung des gesamten Datenmaterials aller Fermenter in die angegebene, festgelegte Einheit umgerechnet.

Normierung der stündlichen Biogasproduktion

Gaserträge müssen stets für Normbedingungen angegeben werden, d.h. es erfolgt eine Umrechnung des Volumens auf den Zustand eines trockenen Gases bei einer Temperatur von 273,15 K (0 °C) und einem Druck von 1013,25 mbar. Die VBA-Software führt hierzu auf Basis der stündlich vorliegenden Messwerte jeden Fermenters die folgenden Berechnungen durch.

Der Wasserdampfpartialdruck des wasserdampfgesättigten Biogases wurde nach der in [4] angegebenen Formel in Abhängigkeit der Gastemperatur ermittelt und daraus der Wasserdampfvolumenstrom

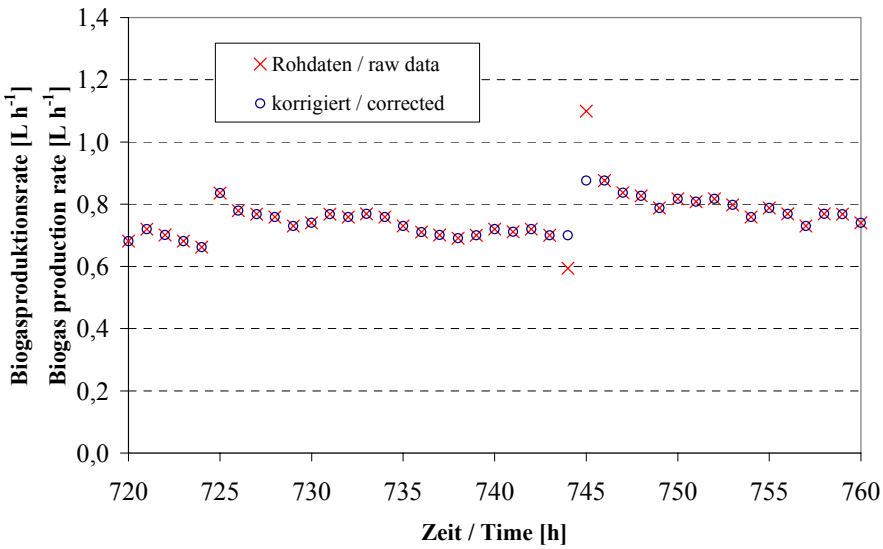


Bild 2: Sichtung und Korrektur von automatisch geloggten Rohdaten

als Anteil der stündlichen Biogasproduktion abgeleitet:

$$\dot{V}_{Wasserdampf} = \dot{V}_{Biogas,roh} \cdot \frac{31{,}3mbar}{p_{Gas}} \cdot$$

$$\cdot \exp(5290°C \cdot (\frac{1}{298°C} - \frac{1}{T_G + 273{,}15°C})), \quad (1)$$

wobei der Gasdruck

$$p_{Gas} = p_{Luft} + p_{Systemüberdruck} +$$

$$+ p_{Höhendifferenzdruck,Wetterstation} \quad (2)$$

spezifisch für jeden Fermenter errechnet wurde. Der Systemüberdruck betrug in den bisher betrachteten Fällen je nach System und verwendetem Gaszähler zwischen 0,3 und 8 mbar. Der Differenzdruck aufgrund des Höhenunterschiedes zum Sensor der Wetterstation wurde ebenfalls berücksichtigt. Der Effekt der angewandten Druckkorrektur ist jedoch insbesondere bei einer Wetterstation in unmittelbarer Nähe gering und kann gegenüber Ungenauigkeiten der sonstigen Messtechnik vernachlässigt werden. **Bild 3** zeigt die auftretenden Schwankungsbreiten bezüglich Druck und Temperatur im Fall von Labor-Versuchsfermentern in ebenfalls stündlich vorliegender Auflösung.

Die normierte Biogasmenge ergibt sich schließlich nach Abzug der Feuchte und Umrechnung auf Normbedingungen:

$$\dot{V}_{Biogas,trocken} = \dot{V}_{Biogas,roh} - \dot{V}_{Wasserdampf} \quad (3)$$

$$\dot{V}_{Biogas,normiert.trocken} = \frac{p_{Gas} \cdot \dot{V}_{Biogas,trocken} \cdot 273{,}15°C}{(T_G + 273{,}15°C) \cdot 1013{,}25mbar} \quad (4)$$

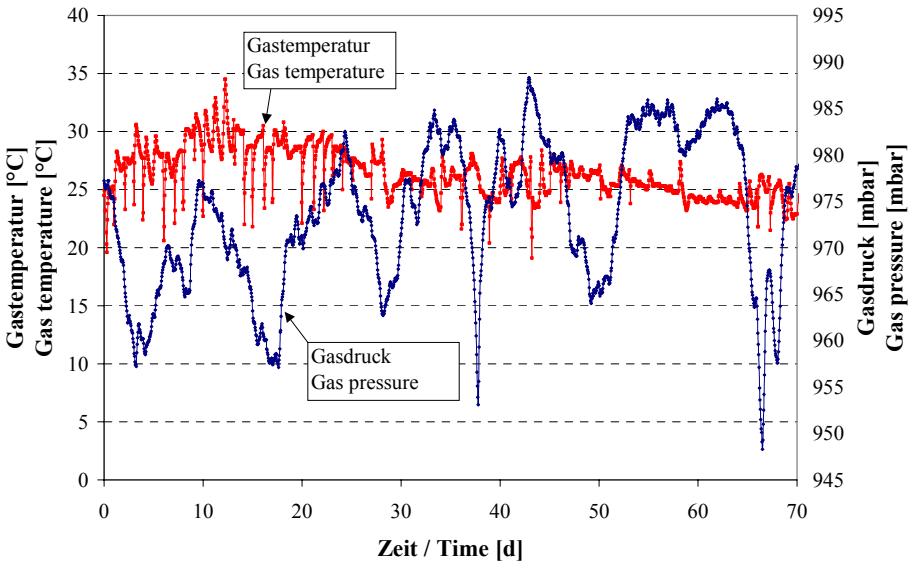


Bild 3: Gastemperatur und Gasdruck im betrachteten Versuchszeitraum

Ermittlung der stündlichen Methanproduktion

Der auf Normbedingungen umgerechnete Methanfluss ergibt sich aus der gemessenen Roh-Biogasmenge und dem im feuchten Biogas gemessenen Methangehalt:

$$\dot{V}_{Methan,normiert} = \frac{p_{Gas} \cdot \dot{V}_{Biogas,roh} \cdot c_{g_1,roh} \cdot 273{,}15°C}{(T_G + 273{,}15°C) \cdot 1013{,}25 mbar} \quad (5)$$

Da das Messintervall der Gasanalyse an die Belastbarkeit der Sensoren und die je nach Fermentergröße unterschiedlichen zur Verfügung stehenden Gasmengen angepasst wurde, musste jeweils der zum Stundenwert des Gasvolumenstroms zugehörige Methananteil $c_{g1,roh,}$ aus den vorhandenen Messwerten ermittelt werden. Je nach Messanordnung verfährt das entwickelte System unterschiedlich. Wird die Gasqualität aus dem kontinuierlichen Gasfluss gemessen (z.B. Pilotfermenter oder Praxisfermenter), erfolgt die Abschätzung der zu einem Zeitpunkt t gemessenen Gasmenge zugehörigen Gaszusammensetzung durch lineare Interpolation der benachbarten Messwerte (Messintervall i. d. R. 2 h). Wird das Gas bis zur Messung in Beuteln gesammelt (Laborfermenter), stellt die Mischung im Beutel bereits einen Durchschnitt des produzierten Gases seit der letzten Messung dar und wird daher für den entsprechenden Sammelzeitraum verwendet. Das Messintervall bei den betrachteten 36 L-Durchflussfermentern beträgt 5 bis 6 Stunden bei Steady-State-Gasproduktion. Bei Batch-Versuchen ergeben sich aufgrund der nachlassenden Gasproduktion mit fortschreitender Versuchsdauer entsprechend größere Messintervalle.

Der durchschnittliche Methangehalt im Betrachtungszeitraum t_1 bis t_2 ergibt sich aus dem produzierten Normmethanvolumen im Verhältnis zur produzierten Normbiogasmenge:

$$CH_{4,mittel} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \dot{V}_{Methan,normiert}\, dt}{\int_{t_1}^{t_2} \dot{V}_{Biogas,normiert.trocken}\, dt} \quad (6)$$

Anlagenbeschickung

Die Mengen der zugegebenen Substrate wurden komponentenweise für jede Substratmischung manuell erfasst. Auf Basis der ebenfalls vorliegenden Analysen der einzelnen Substratkomponenten konnte die chemische Zusammensetzung der Substratmischung errechnet werden:

$$c_{Mischung,j} = \frac{\sum_i c_{S_{i,j}} \cdot m_{S_i}}{\sum_i m_{S_i}} \quad (7)$$

mit

$c_{Mischung,j}$ Konzentration der Analysensubstanz j in der Frischmasse der Mischung

$c_{Si,j}$ Konzentration der Analysensubstanz j in der Frischmasse der Substratkomponente i

m_{Si} Frischmassezufuhr der Substratkomponente i zur Mischung

Die Zufuhr einer Substanz j in den Fermenter beträgt somit

$$m_{Zufuhr,j} = c_{Mischung,j} \cdot m_{Zufuhr,gesamt} \quad (8)$$

wobei $m_{Zufuhr,gesamt}$ die Gesamtmasse der zugeführten Substratmischung darstellt und nicht mit der Gesamtmasse der Mischung identisch sein muss. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn eine größere Menge in einem Anmaischbehälter oder einer Vorgrube angemischt wird, wovon dann nur ein Teil für die Fermenterbeschickung verwendet wird.

Auf diese Weise lässt sich z. B. die Zufuhr von organischer Substanz für jede Beschickung aus den jeweils aktuellsten TS-/oTS-Analysen der verwendeten Substratkomponenten errechnen und für einen bestimmten Fermenter in einem definierten Betrachtungszeitraum aufaddieren, um die zugeführte Gesamtmenge zu erhalten.

Datenverknüpfung und -ausgabe

Nach Vorgabe eines Startzeitpunktes, eines Endzeitpunktes und des zu betrachtenden Fermenters sucht die entwickelte Software mit einer Schrittweite von einer Stunde die zugehörigen Daten bzw. errechnet wie angegeben die notwendigen Zwischenwerte und legt die Ergebnisse in einer neuen Tabelle ab. Diese kann auf Wunsch in Microsoft® Excel® exportiert und vorvisualisiert werden und steht dort für weitere Sichtungen und Auswertungen des Datenmaterials zur Verfügung. **Bild 4** zeigt mit der Darstellung des Methanflusses ein Beispiel zusammengeführter Daten. Durch die hohe Auflösung des Datenmaterials sind Substratzugaben und Abbaukinetik deutlich zu erkennen.

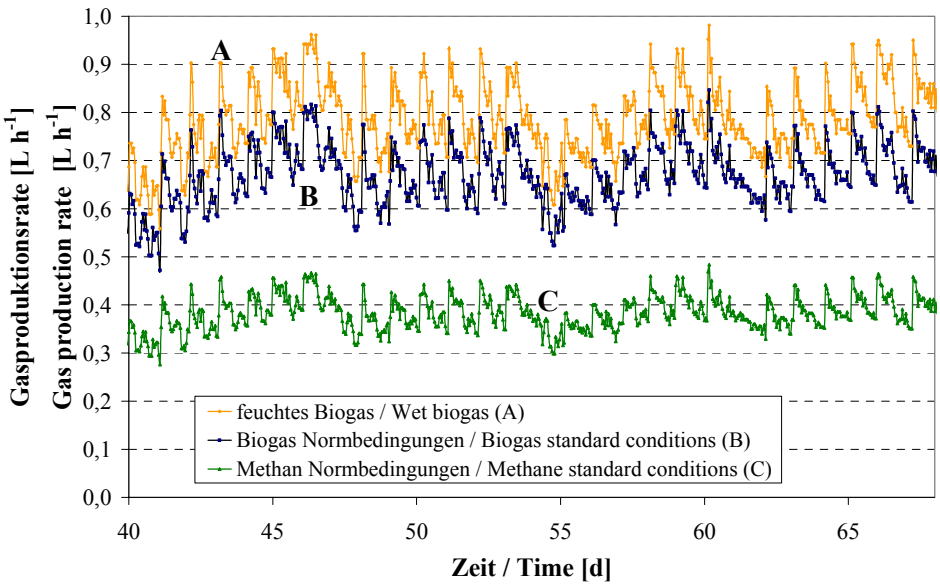


Bild 4: Feuchte Biogasproduktionsrate (A), normierte Biogasproduktionsrate (B) und normierte Methanproduktionsrate (C)

Fermenter und Messtechnik

Mit Hilfe des entwickelten Systems zur Versuchsdatenerfassung und –normierung werden im Folgenden am Beispiel von Gärversuchen einige Unterschiede in Abhängigkeit der Versuchs-, Datenbearbeitungs- und Auswertemethodik dargestellt. Die betrachteten Anwendungsbeispiele des Systems beziehen sich auf ausgewählte Versuchsergebnisse von 36 L-Fermentern (Füllvolumen 28 L, 38°C Gärtemperatur, langsam laufendes Rührwerk).

Testsubstrate wurden zusammen mit einem aktiv gärenden Grundsubstrat („Standardbiozönose“) als Inokulum vergoren. Die Herstellung dieses Substrates erfolgte in einem Pilotfermenter (Füllstand ca. 3000 kg) durch die Zugabe von 175 kg einer Mischung aus Gülle (ca. 80 % der zugeführten oTS) und TMR (Total Mixed Ration - Viehmischfutter), ca. 20 % der zugeführten oTS) an 6 Tagen in der Woche. Die Verwendung dieses Basissubstrates hat folgende Vorteile im Gegensatz zu sonst üblichen Impfmaterialien:

- Ausgleich kurzfristiger Schwankungen über die Verweilzeit im Gegensatz zum Animpfen von Versuchen mit der zu Versuchsstart von Gärtests vorliegenden Gülle
- Bereitstellung einer durch mikrobiologische Untersuchungen bestätigten (Daten noch nicht veröffentlicht) Mikroorganismenpopulation stabiler Zusammensetzung
- durch die Zugabe von Viehmischfutter soll, im Gegensatz zur Verwendung von Impfschlämmen aus der Abwasser- und Abfallbehandlung einerseits eine auf landwirtschaftliche Substrate eingestellte Biozönose erhalten werden
- durch das reichhaltige Substratangebot (Mischung der TMR optimiert für die Ernährung von Milchkühen) soll andererseits die mikrobiologische Zusammensetzung möglichst unspezialisiert sein, um bei der Verwendung in Gärtests für verschiedene Substrate möglichst gleiche Grundvoraussetzungen zu schaffen

Für die Gärversuche im quasi-kontinuierlichen Durchflussverfahren wurden die 36L-Fermenter zunächst mit 28 L Wasser gefüllt. Anschließend erfolgte an ebenfalls sechs Tagen der Woche jeweils in drei der sechs Durchfluss-Fermenter eine Zufuhr von „Standardbiozönose“ sowie des Testsubstrats, während die drei verbleibenden Fermenter als Nullproben dienten. Bei der Nullprobe wurde der Substratanteil zur Erzielung einer gleichen Verweilzeit durch Wasser ersetzt. Die Beschickung der 36 L-Durchflussfermenter wurde bezüglich der Testsubstrate auf 1,7 kg oTS m^{-3} d^{-1} ausgelegt. Die hydraulische Verweilzeit betrug 32,7 Tage.

Die hier ebenfalls zum Vergleich herangezogenen Ergebnisse aus Batch-Fermentern waren Nullproben-Varianten von Batch-Substrattests im baugleichen Fermentertyp unter Verwendung derselben Messtechnik. Diese Fermenter wurden zum Versuchsstart mit einer Mischung aus Wasser (14,25 kg) und „Standardbiozönose“ (13,75 kg) gefüllt.

Die Gasmengen wurden mit MilliGascountern® MGC-10 der Firma RITTER erfasst und der Zählerstand stündlich aufgezeichnet. Die Gasanalyse (CH_4,

CO_2, O_2, H_2, H_2S) erfolgte mit einem Gasanalysesystem der Fa. AWITE. Die automatisierte Messung erfolgte an jedem Fermenter jeweils nach 4 L Gasproduktion. **Bild 5** gibt den Versuchsaufbau schematisch wieder.

Für Durchflussversuche wurden die Gaserträge nach Erreichen eines stabilen Zustands ab Tag 40 über einen Zeitraum von 28 Tagen ermittelt. Tage an denen kein Substrat zugeführt wurde, fließen somit mit gleicher Gewichtung ein. Da die hydraulische Verweilzeit in den quasi-kontinuierlichen Fermentern 32,7 Tage beträgt, wurde für Batch-Ansätze die Gasausbeute 32,7 Tage nach Versuchsbeginn ermittelt, um einen vergleichbaren zeitlichen Bezug zu haben.

Alle Temperaturmessungen erfolgten mit Pt-100-Sensoren (Abweichung: 1/3 DIN). Luftdruckdaten wurden von der von der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft betriebenen Wetterstation Schaugarten Freising übernommen. Substratmengen wurden mit der Laborwaage Precisa XB 6200 (Wägebereich 6200 g/0,1g) bestimmt. Die chemischen Analysen erfolgten nach den in [7, 8] angegeben Methoden. Die Messung des pH-Wertes erfolgte nach [9]. Die Behandlung der Messdaten wurde in den vorhergehenden Abschnitten erläutert.

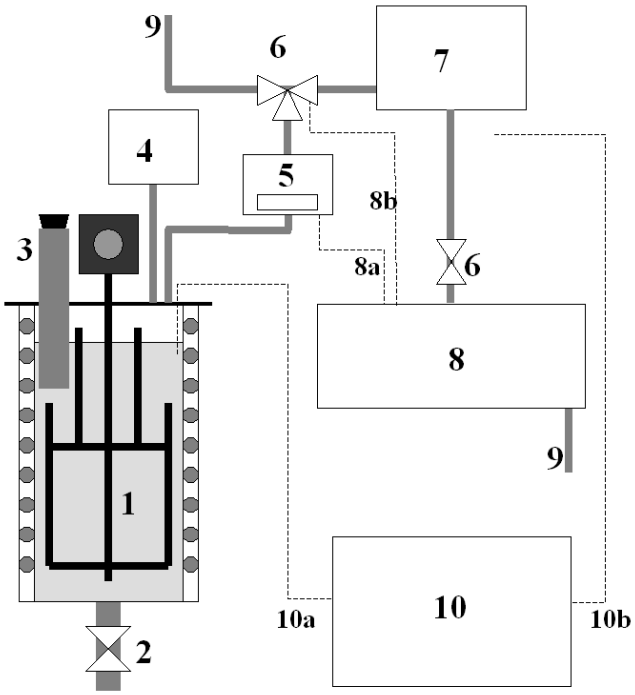
Die Gasausbeuten aus den Testsubstraten wurden unter der Vorraussetzung, dass keine Synergieeffekte auftreten [5], durch Differenzbildung der Versuchsreihen (Basissubstrat + Testsubstrat) und Nullproben (Basissubstrat + Wasser) bestimmt. Mittelwert und Standardabweichung für das Substrat ergeben sich unter Anwendung des Additionstheorems der Normalverteilung für Versuchsvarianten und Nullproben ([6], $\mu = \sum_{i=1}^{n} k_i \mu_i$, $\sigma^2 = \sum_{i=1}^{n} k_i^2 \cdot \sigma_i^2$).

Ergebnisse

Im Folgenden werden die mit Hilfe des oben dargelegten Systems gesammelten Daten und ermittelten Versuchsergebnisse zum quantitativen Vergleich verschiedener Methodiken herangezogen.

Vergleich der Gasmenge bei variierender Datenintensität

Während des Versuchs mit Grassilage als Substrat wurden Gasmengen und Gasqualitäten parallel zu den stündlichen Aufzeichnungen täglich manuell erfasst, d. h der Zählerstand wurde abgelesen und die aktuellste Messung der Gasqualität jedes Fermenters notiert. Die Normierung der Daten erfolgte tageweise mit den Tagesmittelwerten der Druck- und Temperaturdaten. Aus diesen Daten wurde dann auf täglicher Basis ebenfalls die Rohbiogasmenge sowie die normierten Biogas- und Methanmengen ermittelt. **Tabelle 2** zeigt die Gegenüberstellung der auf



1: Doppelwandiger Fermenter mit Rührwerk und Heizspirale
2: Auslasshahn zur Probenahme
3: Einfüllstutzen mit Gummipfropf
4: Druckausgleichsbeutel
5: Gaszähler
6: Ventil
7: Gasbeutel
8: Gasanalysegerät mit 10 Messstellen
8a: automatische Gasertragserfassung
8b: Ventilsteuerung
9: Gasabfuhr
10: PC zur Temperaturerfassung
10a: Messung der Fermenterinnentemperatur
10b: Messung der Gastemperatur

Bild 5: Schematischer Überblick der messtechnischen Anordnung eines 36L-Fermenters

Tabelle 2: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen spezifischer Gaserträge der gleichen Durchfluss-Gärversuche bei unterschiedlicher Rohdatenerhebung in zwei Varianten (A: Basissubstrat + Grassilage (n=3), B: nur Basissubstrat (n=3))

		spezifischer Gasertrag [L*(kg oTS)$^{-1}$]			∅
	Datenerfassung	**Biogas, roh**	**Biogas, normiert**	**CH_4, normiert**	**CH_4 [%]**
A	stündlich, geloggt	305±12	261±10	148±6	56,9
	täglich, manuell	307±11	270±10	148±6	54,6
B	stündlich, geloggt	196±3	168±2	102±2	61,0
	täglich, manuell	195±2	172±2	102±1	59,4

die organische Substanz in der Mischung bezogenen Gasausbeuten. Es ist zu erkennen, dass die Versuchsergebnisse aus der stündlichen, automatischen Datenerfassung annähernd identisch mit den Ergebnissen aus täglich erfassten Datenmaterial sind.

Vergleich der Substratgasausbeuten mit theoretischen Gasausbeuten

Für die eingesetzte Grassilage (**Tab. 3**) wurde im quasi-kontinuierlichem Versuch mit Hilfe der in der Datenbank abgelegten stündlichen Werten eine mittlere Methanausbeute von 266 L_N*(kg oTS)$^{-1}$ bei einer Standardabweichung von 19,6 L_N*(kg oTS)$^{-1}$ bestimmt. Mit den täglich erhobenen Daten des gleichen Zeitraumes ergab sich eine Methanausbeute von 265 L_N*(kg oTS)$^{-1}$ bei einer Standardabweichung von 19,5 L_N*(kg oTS)$^{-1}$. Ein signifikanter Unterschied zwischen täglicher und stündlicher Datenerfassung ist somit auch substratbezogen nicht nachzuweisen. Auf Basis der in Tabelle 3 dargestellten Werte aus den Weender-Analysen lässt sich für die verwendete Grassilage nach [10, 11] unter Anwendung von Wiederkäuer-Verdaulichkeiten für angewelkte Grassilage, 2. Schnitt (Rispe spreizen) eine theoretische Methanausbeute von 291 L_N*(kg oTS)$^{-1}$ ermitteln.

Nach denselben Verfahren wurden ebenfalls die Methanausbeuten der Substrate Maissilage und Rapsöl ermittelt. Im quasikontinuierlichen Durchflussversuch ergaben sich hier Methanausbeuten von 331±23 L_N*(kg oTS)$^{-1}$ bei Maissilage und 745±21 L_N*(kg oTS)$^{-1}$ bei Rapsöl. Die theoretische Methanausbeute errechnet sich auf Basis der Analysenergebnisse für Maissilage zu 309 L_N*(kg oTS)$^{-1}$, für Rapsöl zu 816 L_N*(kg oTS)$^{-1}$.

Vergleich der Anwendung von Durchflussverfahren mit Batch-Ansätzen

Bei dem hier dargestellten Vergleich von Batch- und Durchflussverfahren wurden die Nullproben der durchgeführten Substrattests verwendet. Somit kann der Vergleich mit dem kontinuierlich produzierten Basissubstrat geführt werden, ohne Schwankungen in der Substratzufuhr zu unterliegen. Ein Vergleich wurde in [12] bereits vorgestellt, jedoch basierte dieser auf einer zeitlich variierenden Mischung aus der Vorgrube einer Praxisanlage. In diesem Falle sind die Ergebnisse aus dem Batch-Ansatz mit der Substratmischung am Tage des Versuchsstarts aufgrund der auftretenden Substratvariabilitäten im Verlauf des Versuches schlechter mit den Ergebnissen eines

Tabelle 3: Trockensubstanz, organische Trockensubstanz und Weender Analysen der eingesetzten Grassilage

	TS [% FM]	**oTS [% TS]**	**Roh-protein [% TS]**	**Roh-faser [% TS]**	**Roh-fett [% TS]**	**NfE [% TS]**
n	27	26	7	5	5	
Mittelwert	49,2	90,2	15,1	31,9	1,5	41,8
Std.-abw.	7,8	3,3	1,2	0,9	0,4	
Min	31,1	75,7	14,2	30,8	1,1	
Max	62,4	92,2	17,7	33,0	2,2	

quasikontinuierlichen Testverfahrens zu vergleichen, als bei dem hier gewählten Verfahren. Auf Grund der mehrfach vorliegenden Wiederholungen bei annähernd gleich bleibendem Basissubstrat ist eine erhöhte Sicherheit gegeben. Wie die in **Tabelle 4** dargestellten Werte zeigen, konnte kein Unterschied in der Produktivität des Batchansatzes im Vergleich zum Durchflussansatz nachgewiesen werden.

Gegenüberstellung der pH-Frischmessung mit Laborergebnissen

Wurden direkt nach der Probenahme gemessene pH-Werte mit später im Labor ermittelten Werten verglichen, zeigte sich, dass letztere i. d. R. höher lagen. Die Datenbank erfasst beide pH-Werte separat, so dass der Vergleich des Wertes zum Zeitpunkt der Entnahme an einem Fermenter mit der dazugehörigen Laboranalyse erfolgen kann. Wird der frisch gemessene pH-Wert vom Laborwert abgezogen, ergibt sich bei Betrachtung von 259 Wertepaaren eine mittlere Differenz von 0,25 pH-Einheiten bei einer relativ großen Standardabweichung von 0,2 (**Bild 6**). Der Box-Plot zeigt, dass 50 % der Werte in einem engen Bereich um den Median liegen.

Diskussion der dargestellten Ergebnisse

Wie sich gezeigt hat, ist für die einfache Ermittlung von Gaserträgen keine zeitlich hochauflösende Aufzeichnung notwendig, da sich die Ergebnisse täglicher, manueller Aufzeichnungen nur unwesentlich von den stündlich aufgezeichneten Daten unterscheiden (Tab. 2). Eine höhere zeitliche Auflösung erscheint jedoch zu Zwecken der Betrachtung der Prozesskinetik und als Grundlage für die Parameterschätzung mathematischer Modelle und für eine automatisierte Prozesssteuerung sinnvoll. Erste Ansätze zur Simulation auf Basis des ADM1 [4] wurden bereits dargestellt [13].

Bei Betrachtung der Tabelle 2 fällt auf, dass die Standardabweichung bei der Nullprobe (Variante B) mit dem verwendeten Basissubstrat „Standardbiozönose“ auch prozentual deutlich geringer ausfällt als

Tabelle 4: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen spezifischer Gaserträge bei der Vergärung von Basissubstrat im absatzweisen Verfahren (n=6, Erträge nach 32,7 Tage Gärzeit) und im quasi-kontinuierlichen Test (n=9, hydraulische Verweilzeit 32,7 Tage)

Testverfahren	spezifischer Gasertrag [L*(kg oTS)$^{-1}$] Biogas, normiert	CH_4, normiert	∅ CH_4 [%]
Absatzweise	168±21	103±13	61,6±2,2
Quasikontinuierlich	165±16	103±9	62,6±1,3

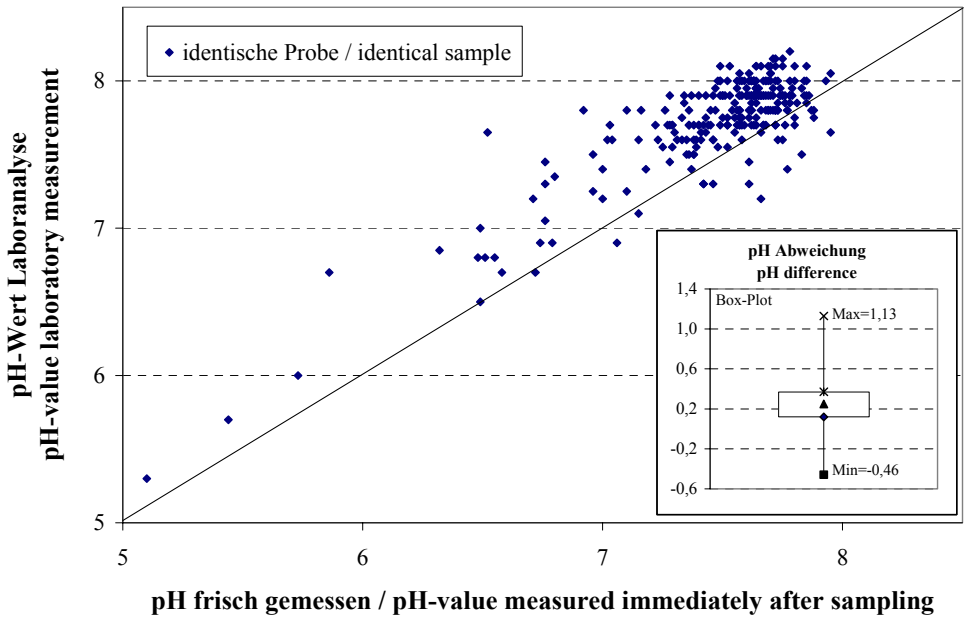


Bild 6: pH-Wert-Messungen gleicher Proben (direkt gemessen gegenüber Laboranalysen)

bei der Versuchsvariante (Variante A) mit zusätzlicher Zufuhr von Testsubstrat. In diesen Werten zeigt sich die schlechtere Homogenisierbarkeit bei unzerkleinerten landwirtschaftlichen Substraten, so dass Abweichungen wahrscheinlicher werden. Daher sollten nach Möglichkeit mehrere Versuchswiederholungen vorliegen. Beim Betrieb der Fermenter über einen Zeitraum von zwei Jahren hat sich gezeigt, dass verfahrenstechnische, messtechnische oder analytische Probleme bei einzelnen Versuchsansätzen auftreten können. Diese können bei fehlenden Vergleichsvarianten eventuell nicht bemerkt werden und zu schwer interpretierbaren Ergebnissen führen. Da es sich bei der Vergärung um einen biologischen Prozess handelt, der natürlichen Schwankungen unterliegt, ist ein Versuchsansatz in mindestens drei Wiederholungen zu empfehlen. Dies ist bei Betrachtung von Großfermentern leider natürlich nur in den seltensten Fällen möglich.

Wird die oben ermittelte theoretische Gasausbeute aus dem Substrat Grassilage mit dem experimentell bestimmten Wert verglichen, so zeigt sich, dass der theoretische Wert etwas über dem im quasi-kontinuierlichen Verfahren ermittelten Wert liegt. Bei Betrachtung der Faseranalytik (**Tab. 5**) wird ersichtlich, dass die eingesetzte Grassilage reich an schwerverdaulichen, pflanzlichen Gerüstsubstanzen ist und somit die für die Berechnung verwendete Verdaulichkeit der Kohlenhydrate von 69,5% zu hoch angesetzt ist, da allein der ADL-Wert bereits 34,2±1,6 beträgt. Trotzdem liegt der theoretisch ermittelte Wert für die Methanausbeute von 291 L_N*(kg oTS)$^{-1}$ weniger als 10% über dem ermittelten Versuchsergebnis von 266±19,6 L_N*(kg oTS)$^{-1}$ und beschreibt somit den Einsatz dieser Grassilage in quasi-kontinuierlich betriebenen Versuchsfermentern anhand von Tabellenwerten mit vergleichsweise sehr geringem Aufwand relativ gut. Ein Unterschied von weniger als 10% konnte auch im Falle der anderen angegebenen Substrate ermittelt werden.

Die im Versuch ermittelten Werte für Maissilage ordnen sich in die Reihe bisher veröffentlichter Ergebnisse ein. Lemmer und Oechsner [14] führten in 16 Labordurchflussbiogasanlagen (18 L, 25 Tage Verweilzeit) u.a. Versuche mit Maissilage durch. Hier wurde eine Methanausbeute von 320 L*(kg oTS)$^{-1}$ ermittelt, welche bei gleichzeitig etwas kürzerer Verweilzeit in guter Übereinstimmung mit den hier angeführten 331 L*(kg oTS)$^{-1}$ ist. Die dort vorgestellten Ergebnisse wurden an Praxisanlagen bestätigt.

Bei dem Vergleich von Batch- und Durchflussverfahren fällt auf, dass sich die Werte bei Einsatz des annähernd gleichbleibenden Basissubstrates kaum unterscheiden. Dies erscheint diskussionswürdig, da durch die Fütterungs- und Entnahmevorgänge im quasi-kontinuierlichen Betrieb nicht vergorenes Material ausgetragen wird und somit nicht mehr der Gasbildung zur Verfügung steht. Eine niedrigere Gasausbeute wäre also zu erwarten. Mögliche Ursachen für den Ertragsausgleich gegenüber dem Batchansatz könnten eine intensivere Hydrolyse sowie die Aufrechterhaltung der mikrobiologischen Prozesskette sein. Mögliche synergistische Effekte bedürfen weiterer Nachforschung. Auch die neue VDI-Richtlinie 4620 [15] erwähnt das mögliche Auftreten von negativen oder positiven Synergieeffekten.

Der pH-Wert einer aus dem Fermenterinhalt entnommenen Probe ist trotz Unterbrechung der mikrobiologischen Prozesse durch Einfrieren dieser Probe nicht stabil. Dies ist auf das Kohlendioxid (CO_2) in der Probe zurückzuführen, welches mit Wasser die schwach sauer reagierende Kohlensäure bildet:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \qquad (9)$$

Tabelle 5: Van-Soest-Fraktionen der eingesetzten Grassilage

	NDF [% TS]	ADF [% TS]	ADL [% TS]	Hemicellulose [% TS]	Cellulose [% TS]
n	5	5	5		
Mittelwert	62,9	38,0	34,2	24,8	3,8
Std.-abw.	2,9	1,9	1,6		
Min	58,8	35,6	32,2		
Max	65,7	40,9	36,5		

Anaerobe Fermentate sind im Fermenter unter den gegebenen Bedingungen von Temperatur und Betriebsüberdruck mit CO_2 gesättigt. Sobald die Probe aus dem Fermenter entnommen wird, ändern sich jedoch diese Bedingungen. Als erstes fällt der Druck bei der Entnahme auf Atmosphärendruck ab, was eine CO_2-Entbindung bewirken könnte. Jedoch ist dieser Abfall zu gering und wird durch den Temperaturrückgang, der eine verbesserte Löslichkeit des CO_2 zur Folge hat, ausgeglichen. Somit ist bei der kurz darauf folgenden Messung des pH-Wertes vor Ort mit einem nahezu unveränderten CO_2-Gehalt in der Probe zu rechnen.

Dafür, dass im Labor gemessene Werte etwas höher liegen als die vor Ort ermittelten Werte, sind eine Reihe von Gründen verantwortlich, die sich aus dem üblichen Umgang mit Proben zur analytischen Untersuchung im Labor ableiten lassen. So werden die Proben an Fermentern im allgemeinen in Eimern oder Messbechern gezogen und unter Rühren oder Schwenken auf die Probeflaschen verteilt, wodurch erstmals aktiv zur Entbindung des CO_2 beigetragen wird. Danach ist es bewährte Praxis, die Proben bis zur Durchführung der Analysen aus oben genanntem Grund einzufrieren. Dabei kommt es durch die Eisbildung abermals zu einer Entbindung der in der Probe gelösten Gase. Hierdurch erhöht sich zusätzlich zur Ausdehnung des einfrierenden Wassers der Gasdruck in der Probenahmeflasche, so dass Gas durch eventuelle Undichtigkeiten am Schraubverschluss der Flasche entweichen kann. Schließlich werden die Proben vor jeder Analyse zur Homogenisierung nochmals geschüttelt oder aufgerührt, wodurch erneut CO_2 aus der flüssigen Phase austreten kann. In Versuchen aus dem Bereich der Abfallvergärung wurden ebenfalls Abweichungen im pH-Wert zwischen 0 und 0,2-0,3 Einheiten nach oben festgestellt [16], wobei Schüttel- und Transportvorgänge als Ursachen genannt wurden.

Fazit und Ausblick

Die mit dem vorgestellten Datenbanksystem quantifizierten Unterschiede auf Basis ausgewählter Versuchsergebnisse machen deutlich, wie sich die Anwendung differierender Methodik auf die Ergebnisse von Gärversuchen auswirkt.

Die Verwendung eines einheitlichen Basissubstrates auf Basis landwirtschaftlicher Ausgangsstoffe trägt zur verbesserten Vergleichbarkeit der durchgeführten Versuche bei.

Die neue VDI-Richtlinie 4630 [15] stellt einen aktuellen Vorstoß dar, bei Substrattests die Ergebnisse der Gasertragsbestimmung besser vergleichbar zu machen bzw. Abweichungen bei der Versuchsdurchführung deutlich zu dokumentieren.

Aus den erhaltenen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass für die Ermittlung von Gaserträgen unter Beachtung der sonstigen Standardisierungsmethoden eine tägliche Datenerfassung ausreichend ist. Dies bedeutet deutlich weniger Aufwand in der Erhebung und Verarbeitung von Versuchsdaten.

Ist keine höhere Genauigkeit erforderlich, können Berechnungen der theoretischen Gasausbeute als Ersatz für quasi-kontinuierliche Gärtests verwendet werden.

Unter Beibehaltung gleichartiger Bedingungen in Versuchsaufbau, Messtechnik und verwendetem Basissubstrat konnte bei vergleichbarer Gärdauer kein Unterschied zwischen den Ergebnissen bei Batch- und Durchflussbetrieb ermittelt werden. Daraus lässt sich jedoch nicht ableiten, dass Batch-Tests direkt auf durchflussbetriebene Fermenter übertragbar sind, sondern lediglich vermuten, dass durch die Substratzugabe in Durchflussversuchen Synergieeffekte auftreten. Durch die Zugabe von Substraten könnte sich der Effekt durch gesteigerte Hydrolysevorgänge und Säurebildung weiter verstärken. Weitere Untersuchungen hierzu sollten mit Hilfe von reinen Verbindungen 100%-iger Verdaulichkeit durchgeführt werden (z.B. Saccharose).

In der Literatur wird den Umständen, unter denen angegebene pH-Werte ermittelt wurden, kaum Bedeutung beigemessen. Der beobachtete Effekt kann für die Beurteilung einer beginnenden Versäuerung jedoch eine Rolle spielen [16].

Mit dem erstellten Datenbanksystem ist es möglich, einen Rohdatenbestand auf größtenteils stündlicher Basis, der bei 17 Fermentern und 1,5 Jahren Datenerhebung mittlerweile etwa 1 Mio. Rohdaten umfasst, zentral zu verwalten, mit definierten Verfahren zu normieren und zu einheitlich berechneten Sekundärdaten zu gelangen. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber einzelnen Kalkulationsblättern, da eine einheitliche Ergänzung oder Änderung an allen bestehenden Formeln und Bezügen dann oft sehr mühsam

und zeitaufwändig ist. Durch die automatisierte Diagrammerstellung ist es möglich, einen Gärversuch bzw. einen interessierenden Ausschnitt daraus schnell zu visualisieren und weiteren Auswertungen zuzuführen. Auf Basis des entwickelten Quellcodes können relativ einfach je nach Auswertungsziel zusätzliche Felder in die Ausgabetabelle eingefügt werden. Ein mögliches Beispiel ist die Errechnung der Ammoniak-Konzentration aus pH-Wert, Fermentertemperatur und Ammoniumkonzentration.

Da die Erstellung der Ausgabetabelle fermenterspezifisch erfolgt, ist es möglich, Besonderheiten der jeweiligen Versuchs- oder Messanordnung in die Berechnungen miteinzubeziehen. So wird bei einem Praxisfermenter die eingeblasene Luftmenge berücksichtigt und für den vor Ort vorhandenen Gaszähler eine notwendige Korrektur der erfassten Rohbiogasmenge über die Biogasdichte durchgeführt. Die Biogasdichte liegt wiederum durch die angesprochene Interpolation der Daten zu jedem Zeitpunkt über die Komponenten des Rohbiogases und der Gastemperatur vor.

Die aktuelle Version der Software ist lediglich in der Lage, Ausgabetabellen für einzelne Fermenter in bestimmten Betrachtungszeiträumen zu erstellen. Eine mögliche zukünftige Weiterentwicklung ist die Implementierung integrierter Auswertungen und statistischer Methoden über mehrere Einzelfermenter hinweg unter separater Behandlung mehrerer Wiederholungen von Vergleichs-(Nullproben)- und Versuchsvarianten.

Literatur

Bücher sind mit einem • gekennzeichnet.

[1] LINKE, B. UND VOLLMER, G.R.: Kofermentation: Gemeinsame Vergärung von Gülle und pflanzlichen Biomassen in kontinuierlichen Laborversuchen. Bornimer Agrartechnische Berichte 32 (2002), S. 31-37

[2] OECHSNER, H. UND GOSCH, A.: Vergärbare Stoffe. In: KTBL Arbeitspapier 249: Kofermentation. Hrsg: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt (1998), S.17-28

[3] KUHN, E.: Kofermentation, KTBL Arbeitspapier 219. Hrsg: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt, 1995

[4] • D.J. BATSTONE ET AL.: Anaerobic Digestion Model No. 1. IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, Scientific and Technical Report No. 13, IWA Publishing, 2002

[5] LINKE, B. UND MÄHNERT, P.: Einfluss der Raumbelastung auf die Gasausbeute von Gülle und Nachwachsenden Rohstoffen. Biogas – Nachwachsende Rohstoffe. Neue Wege für die Landwirtschaft. Tagungsband 14. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V., 11. bis 14. Januar 2005 in Nürnberg (2005), S.33-43

[6] • PRECHT, M. UND KRAFT, R.: Bio-Statistik. Oldenbourg Verlag, München, 1992

[7] *VDLUFA* (Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalt), Methodenbuch Band I-III

[8] NEUMANN,C., BASSLER, R., SEIBOLD, R. UND BARTH, C.: Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, Methodenbuch Band III, Die chemische Untersuchung von Futtermitteln (1997)

[9] DIN EN 12176. Charakterisierung von Schlamm; Bestimmung des pH-Wertes, 1998

[10] KEYMER, U. UND SCHILCHER, A.: Überlegungen zur Errechnung theoretischer Gasausbeuten vergärbarer Substrate in Biogasanlagen. Landtechnik-Bericht Nr. 32. Freising (1999)

[11] BASERGA, U.: Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen. FAT-Berichte Nr. 512, 1998

[12] SCHLATTMANN, M., SPECKMAIER, M. UND GRONAUER, A.: Biogas-Gärtests in verschiedenen Fermentertypen. Landtechnik 59/6 (2004), S. 338-339.

[13] LÜBKEN, M., SCHLATTMANN, M., SPECKMAIER, M., GRONAUER, A., WILDERER, P.A. UND WICHERN, M.: Modelling and process optimization of an anaerobic bioreactor digesting agricultural substrates using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1(ADM1). "The First International Workshop on the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1", 4-6 September 2005, Lyngby, Copenhagen, (2005)

[14] LEMMER, A. UND OECHSNER, H.: Kofermentation von Gras und Silomais. Landtechnik 56/6 (2001), S. 412-413

[15] VDI-GESELLSCHAFT ENERGIETECHNIK: VDI-Richtlinie 4630. Vergärung organischer Stoffe. Entwurf August 2004. Beuth Verlag, Berlin, (2004)

[16] PLOOG, M., OGAL, T. UND FISCHER, T.: Einfluss der Messmethodik bei der Kontrolle von pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit in der Anaerobtechnik. Abfallwirtschafts-Journal 1-2 (1996), S. 25-26

Danksagung

Die Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert.

Autoren

Dipl.-Ing. agr. Markus Schlattmann
Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL)
Institut für Landtechnik, Bauwesen und Umwelttechnik (ILT)
Vöttinger Str. 36
85354 Freising
Tel.: +49/(0)8161/71-3091
Fax: +49/(0)8161/71-4363
E-Mail: markus.schlattmann@LfL.bayern.de
http://www.lfl.bayern.de/ilt/

Dipl.-Ing. Manfred Speckmaier
(Anschrift siehe M. Schlattmann)
Tel.: +49/(0)8161/71-3457
Fax: +49/(0)8161/71-4363
E-Mail: manfred.speckmaier@LfL.bayern.de

Dr. agr. Andreas Gronauer
(Anschrift siehe M. Schlattmann)
Tel.: +49/(0)8161/71-3453
Fax: +49/(0)8161/71-4363
E-Mail: andreas.gronauer@LfL.bayern.de