

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1: Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen

Nr. 2: HAWK - Hochschule für Angewandte Wissenschaft und Kunst, Hochschule
Hildesheim/Holzminde/Göttingen, Fakultät Ressourcenmanagement, Göttingen

Nr. 3: Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät, Rostock

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16103 BG**

***Entwicklung eines Testsystems zur Bestimmung der biologischen Aktivität in
Biogasfermentern und Bestimmung des Einflusses von Minorkomponenten auf die
Biogasbildung - Minorkomponententest***

(Bewilligungszeitraum: 01.06.2009 - 30.11.2011)

der AiF-Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)

Oberhausen, 07.03.2012

Ort, Datum

Dr.-Ing. Stephan Kabasci

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Projektleitung:

Dr.-Ing. Stephan Kabasci (UMSICHT)

Berichtserstellung und Wissenschaftliche Bearbeitung:

Dr. Ute Merrettig-Bruns (Fraunhofer UMSICHT),

Dr.-Ing. Stephan Kabasci (Fraunhofer UMSICHT),

Prof. Dr.-Ing. Achim Loewen (HAWK),

Adam Feher (HAWK),

Prof. Dr. Michael Nelles (Universität Rostock),

Nils Engler (Universität Rostock)

und weitere Mitarbeiter der beteiligten Forschungsstellen.

Oberhausen,

Ort, Datum

Dr.-Ing. Stephan Kabasci

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck
der Forschungsstelle

Göttingen,

Ort, Datum

Prof. Dr.-Ing. Achim Loewen

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck
der Forschungsstelle

Rostock,

Ort, Datum

Prof. Dr. Michael Nelles

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck
der Forschungsstelle

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	7
2	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	8
2.1	Einleitung	8
2.2	Biogasanlagen und Biogaserzeugung	8
2.3	Nährstoffmangel bei Monovergärung von NaWaRo in Biogasanlagen	9
2.4	Stand der Technik bei der Ermittlung von Prozesszuständen in Biogasanlagen	12
2.5	Wirtschaftliche Auswirkungen von instabil betriebenen Biogasanlagen	13
2.6	Forschungsziel und Zeitplan	13
3	Material und Methoden	15
3.1	Testsystem	15
3.2	Modellsubstrate	16
3.3	Analyseverfahren	18
3.3.1	Parameter zur Charakterisierung der Fermenterproben	18
3.3.2	Analyse von Makro- und Mikronährstoffen	18
3.3.3	Weitere Analyseverfahren	20
3.3.4	Interner Ringversuch zur Validierung der Nährstoffanalytik	20
3.4	Probenahme an Biogasanlagen	22
4	Ergebnisse	23
4.1	Entwicklung des Aktivitätstests – ORGA-Test (AP 1)	23
4.1.1	Erarbeitung der Methodenvorschrift	23
4.1.2	Ableitung von Bewertungsparametern	25
4.1.2.1	Bewertungsparameter für Modellsubstrat Essigsäure	27
4.1.2.2	Bewertungsparameter für Modellsubstrat Maisstärke	27
4.1.2.3	Bewertungsparameter für Modellsubstrat Maissilage	29
4.1.3	Reproduzierbarkeit des Aktivitätstests	31
4.1.4	Fazit zu AP 1	33
4.2	Untersuchung von Biogasfermenterproben (AP 2)	34
4.2.1	Analytische Charakterisierung der Fermenterproben	34
4.2.2	Ergebnisse der Aktivitätstests	35
4.2.2.1	ORGA-Test mit Modellsubstrat Essigsäure	35
4.2.2.2	ORGA-Test mit Modellsubstrat Maisstärke	37
4.2.2.3	ORGA-Test mit Modellsubstrat Maissilage	39
4.2.2.4	Vergleich der Aktivitätsparameter	41
4.2.3	Fazit zu AP 2	43
4.3	Ermittlung von Zusammenhängen zwischen biologischer Aktivität und Nährstoffgehalt (AP 3)	43
4.3.1	Einteilung in Referenz- und Prüfanlagen	43
4.3.2	Ableitung von Schwellenwerten	46
4.4	Einfluss von Makronährstoffen und Spurenelementen auf die biologische Aktivität bei Prüfanlagen (AP 3)	47
4.5	Einfluss von Ammonium-Stickstoff auf die biologische Aktivität bei Prüfanlagen (AP 3)	51
4.6	Fazit zu AP 3	53
4.7	Ergebnisse von Aktivitätstests mit Nährstoffdosierung (AP 4)	53
4.7.1	Versuche mit Einzelstoffzugabe bei FST 1	54

4.7.2	Versuche mit Einzelstoffzugabe bei FST 2	57
4.7.3	Versuche mit Einzelstoffzugabe bei FST 3	59
4.7.4	Fazit zu AP 4	62
4.8	Ergebnisse zur Spurenelement-Zugabe an Biogasanlagen (AP 5)	63
4.8.1	Biogasanlage in Nordrhein-Westfalen	63
4.8.1.1	Ausgangssituation und Versuchsplan	63
4.8.1.2	Ergebnisse des Praxisversuchs	64
4.8.2	Biogasanlage in Niedersachsen	66
4.8.2.1	Ausgangssituation und Versuchsplan	66
4.8.2.2	Analytischen Begleitung und Auswertung des Betriebstagebuches	68
4.8.2.3	Analysen der Makronährstoffe und Spurenelemente	70
4.8.2.4	ORGA-Testergebnisse	71
4.8.3	Biogasanlagen in Mecklenburg-Vorpommern	73
4.8.3.1	Versuchsplan	74
4.8.3.2	Analysen der Makronährstoffe und Spurenelemente	79
4.8.4	Fazit zu AP 5	80
5	Diskussion und Ausblick	81
5.1	ORGA-Test als Aktivitätstest	81
5.2	Beziehung zwischen biologischer Aktivität und Nährstoffgehalten	81
5.3	Verbesserung der biologischen Aktivität durch Nährstoffzugabe	82
5.4	Ausblick	82
6	Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)	83
6.1	Innovativer Beitrag der Forschungsergebnisse	83
6.2	Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse	83
6.3	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU	84
6.4	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	84
7	Literaturverzeichnis	88
8	Anhang	90
8.1	Beschreibung der Biogasanlagen	90
8.1.1	Biogasanlagen in Nordrhein-Westfalen	90
8.1.2	Biogasanlagen in Niedersachsen	90
8.1.3	Biogasanlagen in Mecklenburg-Vorpommern	91
8.2	Analysenergebnisse aus der Originalsubstanz	92
8.2.1	Biogasanlagen aus Nordrhein-Westfalen	92
8.2.2	Biogasanlagen aus Niedersachsen	92
8.2.3	Biogasanlagen aus Mecklenburg-Vorpommern	93
8.3	Analysenergebnisse von Makronährstoffen und Spurenelementen	94
8.3.1	Ergebnisse Biogasanlagen Nordrhein-Westfalen	94
8.3.2	Ergebnisse Biogasanlagen Niedersachsen	95
8.3.3	Ergebnisse Biogasanlagen Mecklenburg-Vorpommern	96

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der anaeroben Nahrungskette bei der Biogaserzeugung	10
Abbildung 2: Vergleich von Nährstoffen in Maissilage und Rindergülle	11
Abbildung 3: Zeitplan des Projektes	14
Abbildung 4: Biogasmesssystem ANKOM ^{RF}	15
Abbildung 5: Reaktionsgefäß mit Seitenstützen und Septum	16
Abbildung 6: Ergebnisse des internen Ringversuches zur Validierung der Nährstoffanalytik	21
Abbildung 7: Gasbildungskurven bei ORGA-Test mit Substrat Essigsäure	25
Abbildung 8: Abbaukinetiken der verwendeten Standardsubstrate (mit 2. Dosierungsphase bei Essigsäure)	26
Abbildung 9: Verlauf der Gasbildung aus Maisstärke bzw. relative Standardabweichung der Module	27
Abbildung 10: Verlauf von Gasbildung, pH und organische Säuren sowie Darstellung der dominierenden Abbauphase	28
Abbildung 11: zum Bewertungskriterium t_{250} (Maissilage)	30
Abbildung 12: Gegenüberstellung der Parameter t_{150} und t_{250}	31
Abbildung 13: ORGA-Test mit Essigsäure (2. Dosierung); alle Fermenterproben	36
Abbildung 14: Vergleich t_{50} -Werte aus ORGA-Test mit Essigsäure	36
Abbildung 15: Häufigkeitsverteilung von t_{50} : Differenzierung NaWaRo / Wirtschaftsdünger-Anlagen	37
Abbildung 16: ORGA-Test mit Maisstärke; FST1:lila, FST2: grün; FST3: blau	38
Abbildung 17: Häufigkeitsverteilung von a_1 und t_{40} : Differenzierung NaWaRo- / Wirtschaftsdünger-Anlagen	39
Abbildung 18: Häufigkeitsverteilung von t_{250} : Differenzierung NaWaRo / Wirtschaftsdünger-Anlagen	41
Abbildung 19: Vergleich der Aktivitätsparameter t_{250} und t_{40}	42
Abbildung 20: Vergleich der Aktivitätsparameter t_{250} und t_{50}	42
Abbildung 21: Verteilung der absoluten Häufigkeiten getrennt nach Referenz- und Prüfanlagen.	44
Abbildung 22: Verteilung der absoluten Häufigkeiten getrennt nach Referenz- und Prüfanlagen bei Essigsäure	45
Abbildung 23: Einfluss von Eisen und Natrium bei Verwertung von Maissilage	48
Abbildung 24: Einfluss von Nickel und Cobalt bei Verwertung von Maissilage	49
Abbildung 25: Einfluss von Eisen und Natrium bei Verwertung von Essigsäure	50
Abbildung 26: Einfluss von Nickel und Cobalt auf die Verwertung von Essigsäure	51
Abbildung 27: Einfluss von Ammonium-Stickstoff auf die Verwertung von Maissilage (links) und Essigsäure (rechts)	52
Abbildung 28: Vergleich ORGA-Test mit Maissilage mit und ohne Eisen-Zugabe	55
Abbildung 29: Vergleich der ORGA-Testergebnisse bei Anlage O-09	56
Abbildung 30: ORGA-Test mit und ohne Ammonium-Binder bei Anlage O-09	57
Abbildung 31: Ni-Konzentration und t_{250} ; Lage der Anlage R-08 im Untersuchungsfeld	60
Abbildung 32: ORGA-Test: Vergleichsversuch mit und ohne Spurenelementzugabe bei Anlage R-08:	61

Abbildung 33: Spurenelementgehalte in Prüf- und Referenzfermenter bei Anlage O-02; waagerechte Linien: Level der jeweiligen unteren Schwellenwerte	64
Abbildung 34: Fütterungsplan der Anlage G-11 und Verlauf der Temperatur des Hauptfermenters	67
Abbildung 35: Verlauf der Fettsäurekonzentrationen, Anlage G-11	70
Abbildung 36: Laufleistung der BHKW an Anlage G-11	70
Abbildung 37: Verlauf der Nährstoffkonzentrationen in Anlage G-11	71
Abbildung 38: Praxisversuch: zeitliche Entwicklung der ORGA-Testergebnisse	77
Abbildung 39: Praxisversuch: Vergleich Referenz- und Prüffermenter	78
Abbildung 40: Praxisversuch: zeitlicher Verlauf der Konzentration ausgewählter Spurenelemente; links Referenzfermenter, rechts Prüffermenter	79

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Spurenelementanalyse des Modellsubstrats „Maisstärke“	17
Tabelle 2: Spurenelementanalyse: Spurenelementanalyse des Modellsubstrats „Maissilage, getrocknet“	17
Tabelle 3: Substrate für Aktivitätsbestimmung im Gärtest	23
Tabelle 4: Versuchsparameter für Aktivitätstest	24
Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse des internen Ringversuchs	32
Tabelle 6: Spannbreite, Median und Mittelwert der ORGA-Testergebnisse mit Maisstärke	38
Tabelle 7: Spannweite der ermittelten t_{250} -Werte mit Maissilage	44
Tabelle 8: Spannweite der ermittelten t_{50} -Werte mit Essigsäure	45
Tabelle 9: Einteilung in Referenz- und Prüfanlagen auf Basis der Aktivitätsparameter	46
Tabelle 10: Schwellenwerte bei Referenzanlagen für Makronährstoffe	46
Tabelle 11: Untere Schwellenwerte bei Referenzanlagen für Spurenelemente (Mikronährstoffe)	47
Tabelle 12: Vergleich von ermittelten unteren Schwellenwerten mit Literaturangaben [PREIBLER 2007]	47
Tabelle 13: Nährstoffsituation Biogasanlage O-05	54
Tabelle 14: Vergleich der Nährstoffkonzentrationen bei Anlage O-05	55
Tabelle 15: Analysenergebnisse der Fermenterproben von Anlage O-09	56
Tabelle 16: Nährstoffgehalte und Mangel Elemente der Anlagen G-15 und G-13	58
Tabelle 17: ORGA-Testergebnisse der Anlage G-11 mit dem Modellsubstrat Maissilage	59
Tabelle 18: Versuchsvarianten zum Versuch mit Einzelstoffzugabe	61
Tabelle 19: Spurenelementkonzentrationen der Fermenterprobe sowie der behandelten Versuchsansätze	61
Tabelle 20: Zusammenfassung des Versuchs mit Einzelstoffzugabe	62
Tabelle 21: Nährstoffgehalte bei Referenzfermenter der Anlage O-02 in 2010	63
Tabelle 22: ORGA-Testergebnisse und Analysenwerte bei Prüffermenter (HF2) und Referenzfermenter (HF1)	65
Tabelle 23: Analysenergebnisse der Fermenterproben, Anlage G-11	69
Tabelle 24: ORGA-Testergebnisse aus Vergleichsansatz; Anlage G-11	72
Tabelle 25: ORGA-Testergebnisse, Anlage G-11	72
Tabelle 26: Zusammenfassung der ORGA-Test-Ergebnisse des Praxisversuchs	75

1 Zusammenfassung

Mit dem ORGA-Test wurde ein standardisierter Aktivitätstest entwickelt, der eine quantitative Bewertung der biologischen Abbauleistung in einem Biogasfermenter ermöglicht. Durch die Erfassung der Abbaukinetik eines reproduzierbaren Modellsubstrats in hoher zeitlicher Auflösung und unter definierten Randbedingungen kann innerhalb weniger Tage eine belastbare Aussage über die Aktivität der Fermenterbiologie getroffen werden. Durch Auswahl unterschiedlicher Substrate können die verschiedenen mikrobiellen Stufen der anaeroben Nahrungskette abgebildet und deren spezifische Abbauprodukte erfasst werden.

Es wurden insgesamt 37 Biogasanlagen in Nordrhein-Westfalen, Niedersachsen und Mecklenburg-Vorpommern beprobt, davon waren 43 % reine NaWaRo-Anlagen ohne Zufuhr von Wirtschaftsdünger. Die Ergebnisse zeigten zum Teil erhebliche Unterschiede in der biologischen Aktivität der Fermenterproben, obwohl nur bei wenigen Anlagen ein instabiler Zustand aufgrund zu hoher Säurekonzentration festgestellt wurde. Um die Ursache für die unterschiedlichen biologischen Aktivitäten zu finden, wurde parallel zu den ORGA-Tests mit allen Fermenterproben eine umfangreiche chemische Analyse der in den Fermenterproben enthaltenen Makronährstoffe und Spurenelemente durchgeführt.

Eine direkte Korrelation zwischen biologischer Aktivität und einzelnen Nährstoffgehalten wurde nicht gefunden. Um den Einfluss einzelner Nährstoffelemente auf die biologische Aktivität dennoch näher untersuchen zu können, wurden die Biogasanlagen auf Basis der erarbeiteten Aktivitätsparameter in Prüfanlagen und Referenzanlagen unterteilt. Auf Ebene der Referenzanlagen wurden für jeden Nährstoffparameter untere Schwellenwerte ermittelt, welche mit den Nährstoffgehalten der Prüfanlagen verglichen wurden. Eine Ausnahme bildet der Makronährstoff Ammonium, der in diesem Fall über die Hemmwirkung beurteilt und ein oberer Schwellenwert berechnet wurde. Die Auswertung ergab Einflüsse bestimmter Makronährstoffe und Spurenelemente wie Eisen, Nickel und Cobalt auf die biologische Aktivität. Eine Hemmung der Abbauprodukte bei steigenden Ammonium-Konzentrationen wurde insbesondere bei methanogenen Essigsäureverwertern gefunden.

Durch gezielte Spurenelementzugabe konnte mit ORGA-Tests bei einigen Fermenterproben eine messbare und statistisch signifikante Verbesserung der biologischen Abbauleistung nachgewiesen werden. Die Verbesserungen sind allerdings eher gering und bewegen sich im Bereich 5-10 %. Vermutlich sind für deutliche Effekte kontinuierliche Versuche mit mehrfacher Nährstoffdosierung notwendig. Der Einfluss von Ammonium-Stickstoff als hemmende Komponente muss berücksichtigt werden und kann die positiven Effekte einer Nährstoffoptimierung überdecken.

In den abschließenden Praxisversuchen konnten innerhalb der beprobten Anlagen mit dem ORGA-Test deutliche Unterschiede der biologischen Aktivität zwischen verschiedenen Fermentern bzw. bei verschiedenen Betriebsphasen festgestellt werden. Die Fermenter mit Spurenelementversorgung zeigten in der Regel eine höhere Betriebsstabilität. Bei den Untersuchungen an den Praxisanlagen erwies sich die zum Teil geringe Kontinuität beim Betrieb der Anlagen als Problem, da der Einfluss von Spurenelementen auf die biologische Aktivität durch andere Effekte überlagert wurde. Insgesamt hat sich der ORGA-Test als geeignetes Instrument zur zeitnahen Beurteilung der biologischen Aktivität im Biogasfermenter erwiesen.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

2.1 Einleitung

Nach der Novellierung des EEG im August 2004 hat die Zahl der Biogasanlagen in Deutschland, die ausschließlich mit nachwachsenden Rohstoffen und/oder Gülle betrieben werden, deutlich zugenommen. Nach aktuellem Stand waren Ende 2011 ca. 7000 landwirtschaftliche Biogasanlagen in Betrieb [FNR 2011]. Insbesondere bei den Anlagen, bei denen ohne den Zusatz von Gülle oder anderen Wirtschaftsdüngern gearbeitet wird, kann die bei der Auslegung projektierte Anlagenleistung sowie ein stabiler Anlagenbetrieb oftmals nicht gewährleistet werden. Ein stabiler biologischer Prozess lässt sich nach den bisherigen Erfahrungen nur bei unwirtschaftlich niedrigen Fermenterbelastungen von unter ca. $2 \text{ kg oTS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ sicher realisieren. Vielfach wird beobachtet, dass die Gärbiologie nach der Inbetriebnahme, bei der mit Gülle oder Substrat aus einer stabil laufenden Anlage angeimpft wurde, über einen gewissen Zeitraum relativ gut funktioniert, dann aber in der Leistungsfähigkeit jedoch deutlich abnimmt.

Als Grund für derartige Gasertragsrückgänge (bzw. die nach der Inbetriebnahme erst gar nicht erreichten Sollwerte) wird in der Regel eine ungünstige Nährstoffzusammensetzung der pflanzlichen Substrate (C:N:P-Verhältnis, K, Mg) und/oder ein Mangel an Spurenelementen angegeben. Die Mangelversorgung mit Nährstoffen oder Spurenelementen (Minor-komponenten) führt zu einer langsameren Vermehrung der Bakterien und damit zu einer Beeinträchtigung der anaeroben Nahrungskette.

Auf der anderen Seite könnten auch zu hohe Konzentrationen an bioverfügbaren Schwermetallen im Gärbehälter oder zu hohe Gehalte organischer Säuren in den Eingangsmaterialien (i. d. R. Silagen) ursächlich sein.

Zurzeit existieren weder ein schnelles Testverfahren, das geeignet ist, die mikrobiologische Aktivität der Biogaserzeugung zu ermitteln, noch abgesicherte Informationen über den Zusammenhang zwischen Nährstoffzusammensetzung bzw. Minor-komponentenkonzentrationen und der Betriebsstabilität eines Biogasfermenters.

2.2 Biogasanlagen und Biogaserzeugung

Die energetische Verwertung von organischen Reststoffen und Wirtschaftsdüngern in Biogasanlagen stellt einen ökonomisch und ökologisch sinnvollen Verarbeitungsweg dar. In den Biogasanlagen erfolgt eine anaerobe biotechnologische Behandlung der Eingangssubstrate (Vergärung), bei der ein methanreiches Biogas (50 bis 60 Vol.-% CH_4) erzeugt wird, das in Blockheizkraftwerken (BHKW) zur gleichzeitigen Produktion von Strom und Wärme eingesetzt werden kann. Das Gärprodukt dieser Anlagen kann als hochwertiger Pflanzendünger

genutzt werden. Durch die Rückführung der in den Substraten enthaltenen Nährstoffe wie z. B. Phosphat wird ein natürlicher Stoffkreislauf geschlossen.

Nicht zuletzt auch aufgrund der prinzipiell positiven Eigenschaften der Biogastechnologie wird dieses Verfahren durch den Gesetzgeber gefördert. Insbesondere durch die Verabschiedung des Erneuerbaren Energien Gesetzes (EEG) und die damit gesicherte Ertragslage hat sich die Anzahl der landwirtschaftlichen Biogasanlagen in Deutschland in den letzten Jahren bis auf den jetzigen Stand von etwa 7.000 Anlagen erhöht [FNR 2011].

Bei den Planern, Herstellern und Betreibern von Biogasanlagen in Deutschland handelt es sich fast ausschließlich um kleine und mittelständische Unternehmen. Beim Fachverband Biogas e. V. sind derzeit 250 Betriebe aufgelistet, die direkt oder als Zulieferer am Biogasanlagenbau beteiligt sind.

2.3 Nährstoffmangel bei Monovergärung von NaWaRo in Biogasanlagen

Die Regelungen des EEG 2004 hatten einen Trend initiiert, Biogasanlagen ohne Gülle zu betreiben. Durch die Zahlung des Nawaro-Bonus war es nicht mehr unbedingt notwendig, eine größere Güllemenge als kostenfreies Grundsubstrat zu verwenden, wie in den Anlagen, die bis 2004 errichtet wurden. Zusätzliche Vorteile sind, dass die nachwachsenden Rohstoffe spezifisch preisgünstiger transportiert werden können und dass auf der Seite der Gärückstandsabbringung geringere Mengen entstehen. Wird im Betrieb der Anlagen auf die Verdünnung mit Wasser verzichtet, so konnten diese Anlagen auch den im EEG definierten Innovationsbonus erhalten, da sie als Trockenfermentationsverfahren eingestuft werden konnten.

Mit der Novellierung des EEG und Einführung des Güllebonus werden die meisten landwirtschaftlichen Biogasanlagen inzwischen mit mindestens 30 % Gülleanteil im Substrat betrieben. Es sind aber immer noch einige Anlagen in Betrieb, die mit NaWaRo als Monosubstrat und ohne Zugabe von Gülle betrieben werden. Diese Anlagen zeichnen sich durch niedrige organische Beladungsraten (geringer als 2 kg organische Trockensubstanz – oTS – pro m³ Fermentervolumen pro Tag) bzw. durch hohe Gesamtverweilzeiten im Gärbehälter (über 90 Tage) aus. Versuche, die Fermenter in Bereichen zu betreiben, in denen Vergärungsanlagen, die mit Gülleanteil in der Substratmischung arbeiten (organische Beladung bis 4 kg oTS/m³ d; Verweilzeit bis hinunter zu 25 Tagen), scheitern in der Praxis meistens. Häufig kommt es zu einem Rückgang der Biogasproduktion und es ist ein sehr instabiler Betrieb zu erkennen; die zugeführte Eingangsmenge muss auf einem sehr niedrigen Niveau bleiben, da es sonst zu schnellen, drastischen Einbrüchen der Biogasmenge – bis zum vollständigen Erliegen – kommen kann.

Als Grund für derartige Gasertragsrückgänge (bzw. die nach der Inbetriebnahme erst gar nicht erreichten Sollwerte) werden häufig ein ungünstiges Nährstoffverhältnis und/oder ein Mangel an Spurenelementen in den pflanzlichen Substraten angegeben. Die Mangelversorgung mit Nährstoffkomponenten und Spurenelementen (Minorkomponenten) führt dann im Dauerbetrieb der Biogasanlage zu einer langsameren Vermehrung der Bakterien und damit zu einer Beeinträchtigung der anaeroben Nahrungskette (siehe Abbildung 1). Dabei ist es möglich, dass Hemmungen in allen Phasen des Abbaus die Gesamtrate verlangsamen. Es ist daher im Rahmen des Vorhabens vorgesehen, eine Testprozedur zu entwickeln mit der die einzelnen Phasen separat auf ihre Aktivität hin überprüft werden können. Wegen des syntropischen Zusammenhangs, mit dem acetogene und methanogene Bakterien arbeiten, werden dabei diese Stufen zusammengefasst betrachtet.

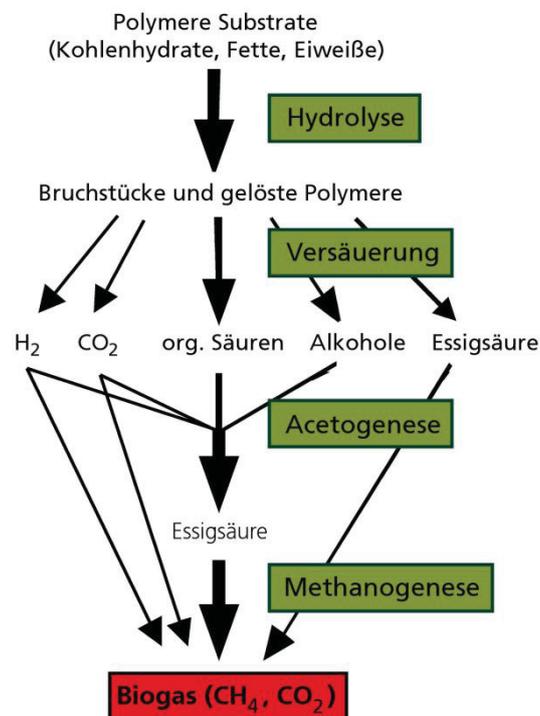


Abbildung 1: Schematische Darstellung der anaeroben Nahrungskette bei der Biogaserzeugung

Auf der anderen Seite könnten auch zu hohe Konzentrationen an bioverfügbaren Schwermetallen im Gärbehälter oder zu hohe Gehalte organischer Säuren in den Eingangsmaterialien (i. d. R. Silagen) ursächlich sein.

Hinweise auf die Bedeutung von Minorkomponenten haben bisher Untersuchungen im Labormaßstab ergeben. Süßmuth hat in seiner Untersuchung zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe unter anaeroben Bedingungen festgestellt, dass der Ansatz (Baumann A), in dem destilliertes Wasser nur mit K, NH₄ und PO₄ versetzt wurde, deutlich schlechter funktioniert als Leitungswasser oder eine Mischung von Spurenelementen. [SÜßMUTH 2000].

Den Unterschied im Nährstoffgehalt bei Maissilage und Rindergülle zeigt Abbildung 2. Die permanent geringere Konzentration der Nährstoffe Phosphor, Kalium und Magnesium in der Maissilage deutet auf eine schlechtere Nährstoffversorgung der Bakterien hin.

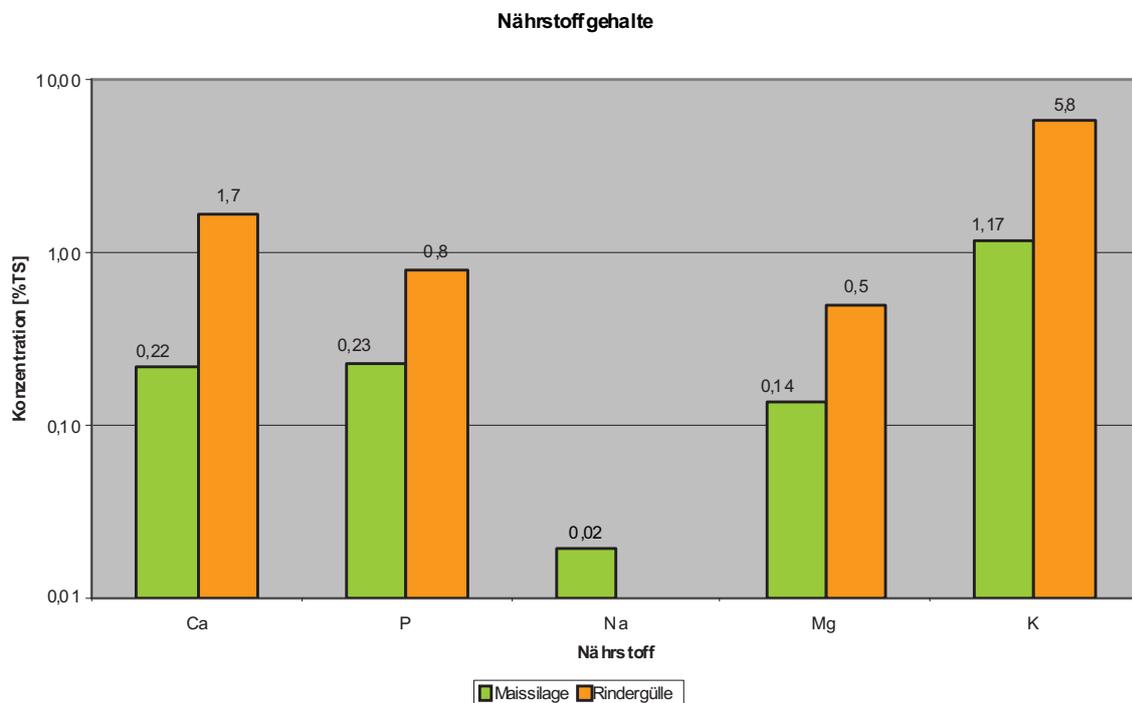


Abbildung 2: Vergleich von Nährstoffen in Maissilage und Rindergülle
 [KRATZ 2006, GAGERN 2005, KÜHNEN und GOLDBACH 2004, FACHBERGER ET AL. 1997, MAY und RICHARDT 2004, FNR 2005]

In Untersuchungen zur güllefreien Vergärung von Maissilage, die Preißler im Labormaßstab durchgeführt hat, wurde ein Einbruch der Biogasproduktion festgestellt, nachdem in einem stabil laufenden Biogasfermenter mit Gülle-Maissilage-Gemisch die Gülle durch Wasser ersetzt wurde [PREIßLER 2007]. Durch Zugabe von auch in Gülle enthaltenen Spurenelementen konnten im Labormaßstab die Biogasbildung wieder erhöht und der Prozess stabilisiert werden.

Die in der Literatur dokumentierten elementaranalytischen Untersuchungen vielfältiger Bakterienstämme und Hefen vermitteln zwar ein recht genaues Bild des theoretischen Bedarfs an Makro- und Mikronährstoffen. Der in Abhängigkeit von der metabolisierbaren Kohlenstoffquelle aus dem Substrat erfolgende bakterielle Zuwachs im Fermenter kann jedoch nur abgeschätzt werden. Auch die Versorgung der Mikroorganismen über die mit dem Substrat eingebrachten Frachten der Mikronährstoffe lässt sich wegen der nicht vorhersagbaren Bioverfügbarkeit der analysierten Elemente nur schwer vorhersagen. Bei der Formulierung von Minorelementmischungen und deren Dosierung ist insbesondere zu beachten, dass »viel hilft viel« nicht der Grundsatz sein darf, da oberhalb bestimmter Grenzkonzentrationen Bio-toxizität auftritt [LANGHANS 2007]

Aktuell gibt es bereits einige Firmen (Biogasanlagenbauer, Tierfutterhersteller oder Anbieter landwirtschaftlicher Hilfsstoffe), die Mineralstoffkonzentrate für Biogasanlagen anbieten. Diese Mineralstoffmischungen wurden aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet entwickelt oder aus dem Bereich der Tierernährung übertragen. Beim Einsatz dieser Mittel können teilweise Verbesserungen bemerkt werden; es wird aber auch beobachtet, dass Anlagenleistungen, wie sie im Betrieb mit Gülleanteil in den Eingangsstoffen vorlagen, nicht wieder erreicht werden können. Eine systematische Untersuchung über den Einfluss von Substratzusammensetzung (Makrokomponenten) und einzelner Spurenelemente einzelnen Spurenelementen an bestehenden Biogasanlagen, die aufgrund ihrer Praxisrelevanz deutlich signifikantere Aussagen über den tatsächlichen Zusammenhang zwischen Nährstoff- und Minorkomponenten und Gasertrag erlaubt als die bisher durchgeführten ersten Laborversuche, und eine Optimierung der Rezepturen sind jedoch noch nicht erfolgt.

2.4 Stand der Technik bei der Ermittlung von Prozesszuständen in Biogasanlagen

Bislang existieren keine Prüfverfahren zur direkten Bestimmung der mikrobiellen Aktivität in Biogasanlagen. Die Prozesskontrolle vor Ort erfolgt über einfach messbare Standardparameter wie pH-Wert, Methan- sowie Kohlendioxid-Konzentration im Biogas (teilweise) und Biogasmenge (oft nur als Tagesmittelwerte aus BHKW-Motorleistungen ableitbar), welche nur indirekt und oft zu spät über den Zustand der Aktivität Auskunft geben. Auch eine substanzspezifische Untersuchung der Einsatzstoffe, wie z.B. Bestimmung des Gehaltes an Makro- und Mikronährstoffen oder der Konzentrationen organischer Säuren, ist nicht nur instrumentell aufwändig, sondern benötigt auch Zeit.

Der anaerobe Abbau von organischen Substraten wird durch sogenannte Gärtests (batch-Untersuchungen mit laborspezifischen Impfkulturen) erfasst, wozu im Labor zur Durchführung der Untersuchungen mindestens 28 Tage benötigt werden. Dabei wird vorrangig die Biogausausbeute verschiedener Substrate ermittelt, Störfaktoren in den Ausgangssubstraten zeigen sich, falls die Biogasproduktion im Vergleich mit Literatur-, Kontroll- oder Referenzwerten geringer ausfällt.

Diese Gärtests geben jedoch keinen Hinweis auf die Aktivität der Biomasse in einem, in gestörtem Betriebszustand befindlichen Fermenter. Wegen der Fähigkeit der Mikroorganismen, sich an unterschiedliche Bedingungen in Biogasanlagen zu adaptieren, kommt es nämlich zur Ausbildung von anlagenspezifischen Mikroorganismen-Populationen. Weiterhin sind Labor-Gärtests wegen der langen Testdauer nicht zur schnellen Bestimmung der aktuellen mikrobiellen Aktivität in Biogasfermentern geeignet.

2.5 Wirtschaftliche Auswirkungen von instabil betriebenen Biogasanlagen

Durch mangelnde Prozessstabilität können Betriebsstörungen hervorgerufen werden, die in ungünstigen Fällen den Gärprozess zum Erliegen bringen oder zumindest erfordern, dass die Zufuhr von Frischmaterial in den Fermenter gedrosselt wird. In beiden Fällen bedeutet das, dass der Biogasanlagenbetreiber nicht die in den Vorkalkulationen erwarteten Biogasmengen erzeugen kann, und dass damit auch der aus der Biogasverstromung und Strom-einspeisung resultierende wirtschaftliche Ertrag vermindert ist.

Bei durch einseitige Substratzufuhr reduzierten Fermenterleistungen dauert es – selbst für den Fall, dass die Ursache erkannt wurde und geeignete Gegenmaßnahmen getroffen wurden – nach dem Auftreten einer solchen Störung bedingt durch die niedrige Wachstumsrate der anaeroben Bakterien im Regelfall einige Wochen, bis die ursprüngliche Fermenterleistung wieder erreicht werden kann. Legt man für alle derzeit bestehenden Anlagen eine mittlere Anlagenleistung von 290 kW_{el} zugrunde, errechnet sich bei den derzeitigen Einspeisevergütungen von ca. 16 ct/kWh Strom selbst unter der Annahme, dass eine vierwöchige Betriebsstörung mit 50% der Sollleistung jedes Jahr nur bei 25 % aller Anlagen auftritt, ein gesamter möglicher Verlust für die Biogasanlagenbetreiberbranche zwischen 10 und 15 Mio. Euro jährlich, allein aus der verringerten Stromeinspeisung. Weiterhin entstehen dem Anlagenbetreiber bei jeder Betriebsstörung zusätzliche Kosten durch den erhöhten Personal- und Analysenaufwand beim Wiederanfahren der Anlage.

2.6 Forschungsziel und Zeitplan

Übergeordnetes Ziel des beantragten Projekts ist die Stabilisierung des Betriebs von Biogasanlagen, die nur mit nachwachsenden Rohstoffen betrieben werden.

Die Teilziele des vorgesehenen Projekts waren:

1. Die Entwicklung eines Testverfahrens zur Bestimmung der biologischen Aktivität der Mikroorganismenpopulation in Biogasfermentern (AP 1),
2. Die Ermittlung von Zusammenhängen zwischen der biologischen Aktivität und den Konzentrationen an Minorkomponenten im Fermenter und/oder der Zusammensetzung der verwendeten Biogassubstrate (AP 2 und AP 3),
3. Die Ableitung von Kriterien zur Beurteilung der Stabilität und Aktivität von Mikroorganismenpopulationen in Biogasanlagen (AP 4) sowie
4. Die Überprüfung der Effekte von Spurenelementzusätzen auf die biologische Aktivität und die Stabilität der Biogasbildung (AP 5).

Aus diesen Einzelergebnissen könnten Empfehlungen für die

- Festlegung einer Fütterungsstrategie und die
- Zufuhr von Spurenelementen

abgeleitet werden.

Der Zeitplan des Gesamtprojektes ist in folgender Abbildung dargestellt (Abbildung 3).

AP	Pkt.	Arbeitspunkt	Quartal												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
0		Projektleitung	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
1		Entwicklung eines Testverfahrens	■	■											
	1.1	Festlegen der Rahmenbedingungen	■												
	1.2	Entwickeln der Testmethodik	■	■											
2		Messung der biologischen Aktivität			■	■	■								
	2.1	Messungen in NRW			■	■	■								
	2.2	Messungen in Ost-NDS			■	■	■								
	2.4	Messungen in MVP			■	■	■								
	2.5	Auswertung						■							
3		Analytik Fermenterinhalt						■	■						
	3.1	Analytische Spurenstoffbestimmung						■	■						
	3.2	Auswertung Spurenstoffbestimmung							■						
4		Durchführung von Tests zur Verbesserung der biologischen Aktivität								■	■				
	4.1	Labormessungen mit Einzelstoffzugabe								■	■				
	4.2	Labormessungen mit Nährstoffkonzentraten								■	■				
5		Durchführung von Tests an Großanlagen										■	■		

Abbildung 3: Zeitplan des Projektes

3 Material und Methoden

3.1 Testsystem

Zur Bestimmung der Gasproduktion in Gärtests wurde bei allen drei Forschungsstellen das Biogasmesssystem der Fa. ANKOM, Macedon (USA), angeschafft (Abbildung 4).



Abbildung 4: Biogasmesssystem ANKOM^{RF}

Eine Messeinheit (Modul) besteht aus einer druckfesten Messflasche (500 ml Volumen) und einem Messkopf, welcher als Druckaufnehmer fungiert. Mittels eines Basis-Koordinators werden die Daten mehrerer Messköpfe erfasst und über eine USB-Schnittstelle auf einen PC übertragen. Mit einer speziellen Software werden die Daten aufgezeichnet und verwaltet. Die weitere Auswertung erfolgt nach Export der Daten in eine Excel-Datei. Das ANKOM-System hat den Vorteil einer programmgesteuerten Einstellung von Druckentlastungspunkten. Bei hinreichend gering gewählten Druckentlastungspunkten sind in den Prüfgefäßen konstante Bedingungen gegeben, und Einflüsse durch Druckschwankungen werden vermieden. Die Reaktionsgefäße werden in einem Wasserbad (Fraunhofer UMSICHT, Universität Rostock) bzw. in einer Klimakammer (HAWK) temperiert.

An den Forschungsstellen HAWK Göttingen und Universität Rostock wurde das System bereits erfolgreich zur Biogasbestimmung bei der Untersuchung anaerober Abbauprozesse erprobt.

Jede Forschungsstelle hat ein identisches Messsystem mit 12 Messplätzen beschafft und in Betrieb genommen.

Bei den Reaktionsgefäßen waren einige zusätzlich mit Seitenstutzen versehen, die mit Septen verschlossen werden konnten (Abbildung 5). Dies ermöglicht eine mehrfache Dosierung von Flüssigsubstraten.



Abbildung 5: Reaktionsgefäß mit Seitenstutzen und Septum

3.2 Modellsubstrate

Modellsubstrat Essigsäure:

Die als Modellsubstrat eingesetzte Essigsäure wurde aus dem Chemikalienhandel bezogen und in p.a. Qualität verwendet, z.B. 100 % Essigsäure (Eisessig) der Fa. Merck, Artikel-Nr. 1.00063.1011.

Modellsubstrat Maisstärke:

Als Modellsubstrat für hydrolysierende und säurebildende Bakterien wurde im Rahmen des Projektes Maisstärke eingesetzt. Bei der Beschaffung der Mondamin Maisstärke (Artikel-Nr. 1604) von der Firma Unilever Foodsolutions wurde darauf geachtet, dass die insgesamt 30 kg Stärke aus der gleichen Produktionscharge stammen, um für alle drei Forschungsstellen die gleicher Qualität gewährleisten zu können. Die Portionierung und Vakuumverpackung erfolgte an der HAWK Göttingen.

Um die Änderung der TM- und oTM Gehalte der Stärke durch Wasseraufnahme aus der Umgebung bei der Auswertung der ORGA-Testergebnisse berücksichtigen zu können, wurden diese Parameter regelmäßig kontrolliert. Die Steigerung des Wassergehaltes nur um etwa 4 % während der gesamten Projektlaufzeit zeigt, dass durch die ausgewählte Verpackungsart eine sehr hohe Lagerstabilität erreicht wurde.

Laut Herstellerangaben enthält die Maisstärke produktionsbedingt keine Spurennährstoffe, die im ORGA-Test zu einer Hintergrundbelastung führen könnten. Dies wurde durch einmalige Nährstoffanalyse bestätigt.

Tabelle 1: Spurenelementanalyse des Modellsubstrats „Maisstärke“

Elementsymbol	Mo	Co	Ni	Mn	Cu
[mg/kg TS]	<0,5	<1	<1	0,56	<0,25

Modellsubstrat Maissilage:

Die Maissilage wurde von der Universität Rostock bereitgestellt. Um ein einheitliches Komplexsubstrat für alle drei Forschungsstellen über den gesamten Projektzeitraum zur Verfügung zu stellen, wurde durch einen Landwirtschaftsbetrieb eine größere Menge (ca. 80 kg FM) einer standardStandard- Maissilage zur Verfügung gestellt. Die Silage wurde bei -20 °C eingefroren, chargenweise aufgetaut, bei 60 °C getrocknet und anschließend gemahlen. Nach dem Mahlen wurde die gesamte Menge homogenisiert, portioniert und an die Forschungsstellen versendet. Die an den jeweiligen Forschungsstellen verfügbaren Mengen waren somit für die gesamte Projektlaufzeit (und darüber hinaus) ausreichend, um ein einheitliches und praxisnahes Komplexsubstrat für das gesamte Projekt zur Verfügung zu stellen.

Um eine eventuell vorhandene „Hintergrundbelastung“ der Maissilage mit Spurenelementen berücksichtigen zu können, wurde von der getrockneten und gemahlten Probe einmalig eine Spurenelementanalyse durchgeführt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Spurenelementanalyse: Spurenelementanalyse des Modellsubstrats „Maissilage, getrocknet“

Cu	Ni	Zn	Fe	B	Co	Mn	Mo*100	Se	W
mg/kg _{TM}									
5,20	1,173	16,7	148,4	6,801	n.n.	24,146	50,103	<0,3	<0,3

Im Projektverlauf hat sich gezeigt, dass die mit der Maissilage in den Prozess eingebrachten Mengen an Spurenelementen vernachlässigbar sind, insbesondere weil das gewählte Verhältnis Substrat /Inokulum sehr klein war.

Von der getrockneten und gemahlten Maissilage wurden im Projektverlauf, jeweils nach Öffnen einer neuen Teilportion, die Parameter TM und oTM kontrolliert, um ggf. eine Verfälschung durch Wasseraufnahme aus der Umgebung erkennen zu können. Es hat sich ge-

zeigt, dass die Probe bei entsprechender Verpackung sehr lagerstabil war. Größere Schwankungen des Wassergehaltes oder der oTM konnten nicht festgestellt werden.

3.3 Analyseverfahren

Die im Rahmen des Projektes untersuchten Proben aus Biogasfermentern wurden einer umfangreichen chemischen Analyse unterzogen. Die Analyse erfolgte in der Regel nach Methoden aus dem Methodenbuch der Bundesgütegemeinschaft Kompost [BGK 2006].

3.3.1 Parameter zur Charakterisierung der Fermenterproben

Bei den Probenahmen wurden die Parameter Temperatur und pH-Wert vor Ort mit Hilfe mobiler Messgeräte bestimmt.

Bei Fraunhofer UMSICHT wurde ein pH-Meter mit integrierter Temperaturmessung der Fa.: WTW, Weilheim (WTW pH 320 mit pH-Elektrode SenTix 41) verwendet.

Bei der HAWK Göttingen und der Universität Rostock wurde direkt während der Probenahme die Temperatur der Fermenterprobe mit den mobilen Messgeräten der Fa. Windaus-Labortechnik GmbH & Co. KG, Typ 9002 bzw. der Fa. Testo AG, Typ *Testo 400* mit Einstichfühler gemessen.

Folgende Parameter zur Charakterisierung der Fermenterproben wurden im Labor bestimmt:

- Trockenmasse, organische Trockenmasse (als Glühverlust): Die Bestimmung der Parameter TM und oTM erfolgte nach DIN EN 12879 bzw. 12880, wobei die oTM zunächst als Glühverlust der TM bestimmt und anschließend auf Massenanteil der Originalsubstanz (OS) umgerechnet wurde.
- FOS/TAC-Verhältnis: Die Bestimmung der Parameter FOS und TAC erfolgte jeweils unmittelbar nach Eingang der Fermenterprobe im Labor, d.h. mit einer zeitlichen Verzögerung zur Probenahme von max. 4 h. Die Titration und Berechnung erfolgte nach [WEILAND 2006] und zum Teil mit Hilfe eines automatischen Titriersystems Typ BiogasTitration Manager® der Fa. Hach-Lange.

3.3.2 Analyse von Makro- und Mikronährstoffen

Als Nährstoffe wurden folgende Makro- und Mikronährstoffe in der Regel als Gesamtgehalte bestimmt:

Makronährstoffe	Mikronährstoffe
Gesamtstickstoff und Ammonium-Stickstoff	Bor
Phosphor	Cobalt
Schwefel	Kupfer
Kalium	Eisen
Natrium	Mangan
Calcium	Molybdän
Magnesium	Nickel
	Selen
	Vanadium
	Zink

Bei UMSICHT erfolgte die Bestimmung von Gesamtstickstoff und Ammonium-Stickstoff aus der Originalsubstanz nach [BGK 2006]. Bei allen drei Forschungsstellen wurden die Proben getrocknet und mit einer Kugelmühle gemahlen. Die gemahlene Probe wurde mittels Salpetersäure unter Druck durch Mikrowellenerhitzung aufgeschlossen und die Aufschlusslösungen analysiert.

Bei UMSICHT wurden alle Elemente mittels ICP-OES direkt aus der Aufschlusslösung bestimmt.

Bei der HAWK Göttingen wurden die Elemente K, Na, Ca, Mg, Fe, Zn mittels Flammen-AAS, die Elemente Mo, Co, Ni, Mn, Cu mittels Graphitrohr-AAS und P photometrisch aus der Aufschlusslösung bestimmt. Die Bestimmung der Elemente B, V und Se erfolgte nach Vergabe der Aufschlusslösungen in einem externen Labor mittels ICP-OES bzw. Hydrid-AAS. Ammonium-Stickstoff wurde photometrisch, Schwefel und Stickstoff mittels Elementanalysatoren bestimmt.

Die Proben der Forschungsstelle 3 wurden nach entsprechender Probenaufbereitung zur Analyse an externe Labore vergeben. Die Bestimmung von Gesamt-N, NH₄-N, Gesamt-P und Gesamt-S erfolgte aus der Vollprobe nach VDLUFA Methodenhandbuch [VDLUFA (I)]. Für die Spurenelementanalyse wurde die Probe getrocknet und mit einer Planetenkugelmühle Typ Retsch PM 100 (Mahlbecher und -körper aus ZrO₂) auf < 0,5 mm zerkleinert. Die Analyse erfolgte in einem externen Labor mittels ICP / OES nach Vollaufschluss mit Königswasser / Wasserstoffperoxid.

3.3.3 Weitere Analyseverfahren

Im Rahmen der Methodenentwicklung (AP1) wurden an der HAWK einige Module während des Tests beprobt und das Säurespektrum der Proben untersucht. Darüber hinaus wurden Säuregehalte auch während der Begleitung der Großanlage im AP 4 ermittelt. Die Bestimmung von Milch-, Essig-, Propion-, iso-Butter- und n-Butter-, iso-Valerian- und n-Valerian- bzw. Hexansäure erfolgte nach Filtration (0,45 µm) der Originalprobe und Einstellung des pH-Wertes mittels HPLC/UV (HPLC: Dionex, Typ UltiMate 3000; Säule: Phenomenex, Typ Rezex ROA-Organic Acid H+ ; Eluent: 5 mM Methansulfonsäure; Betriebsdruck: 18 bar; UV: 210 nm).

3.3.4 Interner Ringversuch zur Validierung der Nährstoffanalytik

Der Vergleich der Aktivitätstestergebnisse von allen drei Forschungsstellen setzt die Vergleichbarkeit der Nährstoffanalytik voraus. Die Labore der Forschungsstellen bzw. die beauftragten externe Labore sind zwar keine akkreditierten Labore, nehmen aber regelmäßig an Ringversuchen (z.B. LfL-Biogas-Ringversuch) erfolgreich teil.

Um die Vergleichbarkeit zwischen den Forschungsstellen näher zu untersuchen, wurden bei 9 gleichen Proben (3 Proben je FST) die Parameter P, K, Mg, Na, Ca, S, Cu, Ni, Zn, Fe, B, Co, Mn, Mo und Se untersucht. Da nicht alle FST die Ermittlung der Vanadium- und Wolframgehalte durchführen konnte, meistens aufgrund von zu hohen Nachweisgrenzen, wurden diese bei der Auswertung des Ringversuches, aber auch während des weiteren Projektverlaufs nicht berücksichtigt.

Ziel des internen Ringversuches war die Ermittlung der Messstreuung einer FST bei einem bestimmten Parameter bzw. die Untersuchung von systematischen Verschiebungen der Messwerte von einer FST im Vergleich zu den anderen. Dabei wurde zuerst aus den Werten der drei Forschungsstellen für eine Probe der jeweilige Mittelwert berechnet. Durch Vergleich der Mittelwert mit dem Einzelwert einer Forschungsstelle konnten die jeweiligen relativen Abweichungen der Forschungsstelle bei der konkreten Probe ermittelt werden. Somit wurden für jede FST pro Parameter neun relative Abweichungen ermittelt. Der Mittelwert und relative Standardabweichung der neun Werte sind in Abbildung 6 dargestellt.

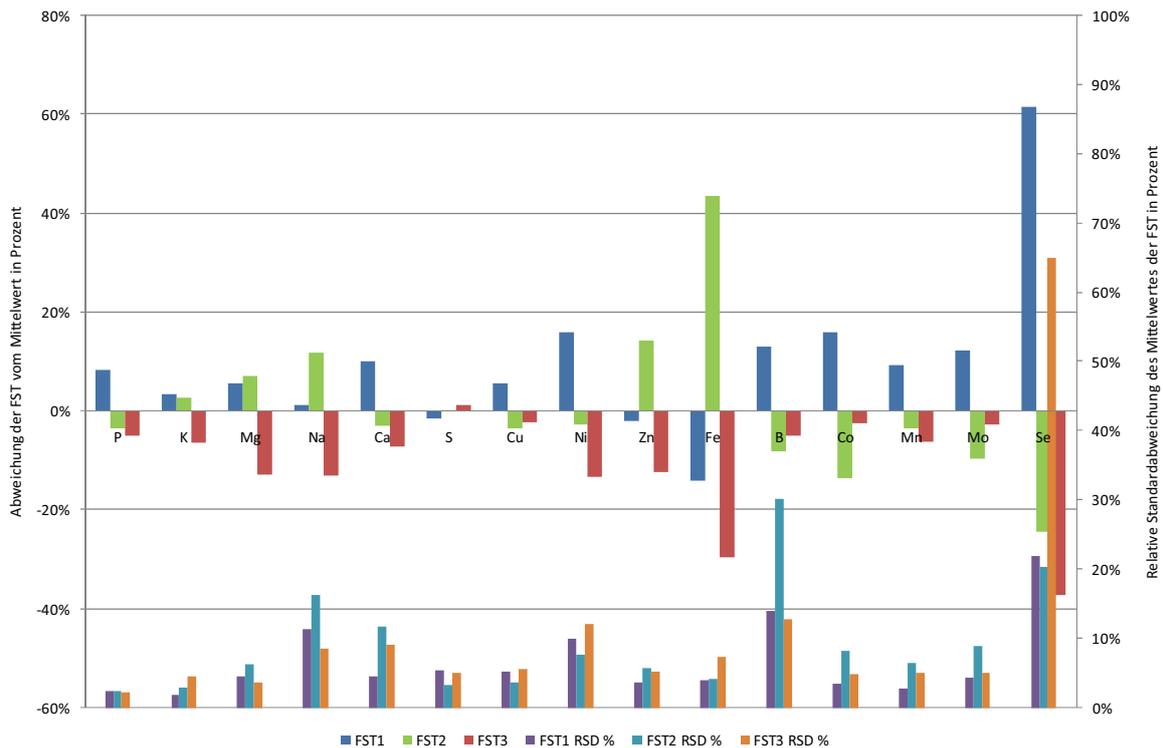


Abbildung 6: Ergebnisse des internen Ringversuches zur Validierung der Nährstoffanalytik

So ist z.B. in der Abbildung zu erkennen, dass die Phosphorbestimmung der einzelnen Forschungsstellen sehr ähnliche Werte, aber auch eine kleine Streuung (FST1: 2,4%; FST2: 2,5%; FST3: 2,3%) aufweist. In der oberen Hälfte der Abbildung sind die Forschungsstellen untereinander verglichen. Bei Phosphor wird eine Verschiebung der Messwerte der FST 1 im Vergleich zu den Messwerten der FST 2 und FST 3 verdeutlicht. Ein ähnliches Bild (zwei FST messen ähnliche Werte und die dritte weicht etwas ab) ist bei den Elementen K, Mg, Cu und Mn zu erkennen. Auf eine Korrektur der Messwerte der abweichenden FST wurde verzichtet, da es sich um Abweichungen kleiner als 15 % handelt und diese im üblichen Rahmen einer Spurennährstoffanalyse liegen.

Bei den Elementen, bei den die Abweichung der Forschungsstellen gegenläufig ist (Na, S, Cu, Ni, Zn, Co) und/oder die Forschungsstellen unterschiedlich große Streuungen aufweisen (Ca, Fe, B, Mo, Se) ist die Ableitung eines Korrekturfaktors nicht möglich. In diesen Fällen kann wiederum anhand der absoluten Größe der Abweichung und/oder Streuung beurteilt werden, inwiefern eine Vergleichbarkeit gewährleistet ist.

Die Ergebnisse des Ringversuches weisen darauf hin, dass bei Aussagen aufgrund von Unterschieden der Na-, Ni-, Fe- oder Co-Gehalte die Genauigkeit der Einzelanalysenwerte verstärkt mitberücksichtigt werden soll. Darüber hinaus wurden aufgrund des Ringversuches nicht nur die oben erwähnte Elemente V und W bei der Auswertung der ORGA-Testergebnisse außer Betracht gelassen, sondern auch das Element Selen (vgl. Abbildung 6).

3.4 Probenahme an Biogasanlagen

Die Beprobung der Biogasfermenter erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift „Probenahme von flüssigen Proben in Biogasanlagen“ [VDLUFA (VII)].

Zusätzlich zu den Bestimmungen in der genannten Vorschrift wurde für das Vorhaben vereinbart, dass die Zeitspanne zwischen Probenahme an der BGA und dem Beginn der Aktivitätstests im Labor kleiner als 12 h betragen sollte, Abweichungen hiervon sollten gesondert vermerkt werden.

4 Ergebnisse

4.1 Entwicklung des Aktivitätstests – ORGA-Test (AP 1)

4.1.1 Erarbeitung der Methodenvorschrift

Für die Aktivitätsbestimmung wurde auf Basis einer Vorlage von der Universität Rostock eine standardisierte Methodenvorschrift erarbeitet, die als Grundlage bei allen drei Forschungsstellen verwendet wird. Der Aktivitätstest wird im Folgenden unter der Kurzbezeichnung „ORGA-Test“ als Akronym für **O**berhausen-**R**ostock-**G**öttinger **A**ktivitätstest geführt.

In der Vorschrift sind eine Arbeitsanweisung zur Durchführung der Tests und die Rahmenbedingungen für die Aktivitätsmessungen wie Inkubationstemperatur, Befüllung der Gefäße und Substrat/Inokulum-Verhältnis beschrieben. Darüber hinaus wurde für die Versuchsauswertung von der Universität Rostock eine einheitliche Auswertemaske auf Excel-Basis zur Verfügung gestellt.

Für die Aktivitätsmessung ist vorgesehen, dass den Proben aus Biogasfermentern Standardsubstrate in Form verschiedener Kohlenstoffquellen zugegeben werden, aus deren Abbaugeschwindigkeiten auf die Aktivitäten von Hydrolyse und Methanbildung geschlossen werden kann. Die biologische Aktivität bzw. die Belastbarkeit der Biologie wird über die Auswertung der über der Versuchszeit registrierten Biogasbildung, abzuleiten aus dem Druckanstieg, beurteilt. Hierfür wurden drei Substrate mit unterschiedlich guter Abbaubarkeit ausgewählt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Substrate für Aktivitätsbestimmung im Gärtest

Schnell abbaubares Substrat für methanogene Bakterien:	Essigsäure
Schnell abbaubares Substrat für hydrolysierende und säurebildende Bakterien:	Stärke
Komplexes Substrat für hydrolysierende und säurebildende Bakterien:	Maissilage; getrocknet und gemahlen

Alle drei Substrate wurden in ausreichender Menge beschafft und auf die drei Forschungsstellen aufgeteilt, um für alle Aktivitätsmessungen an Biogasanlagen einheitliche Substrate zur Verfügung zu haben.

An den drei Forschungsstellen wurden jeweils an die Standardsubstrate angepasste Methodenvorschriften ausgearbeitet und mittels Gärtests überprüft. Insbesondere wurden die Inokulumengen und für die Substrate die jeweiligen Dosierungen optimiert.

Die Inokulumkonzentration beeinflusst das Ergebnis von Gärtests, bei verdünnten Fermenterproben wurden im Vergleich zu unverdünnten Proben i.d.R. höhere Biogasausbeuten erzielt. Eine Verdünnung von Proben aus Biogasfermentern ist im Fall hoher Viskositäten dennoch unerlässlich. Bei einem Arbeitsvolumen von 400 ml sollte die Inokulummenge maximal 15 g, bezogen auf organische Trockenmasse, betragen.

Die optimale Substratdosierung bei Stärke wurde in Gärversuchen mit Verhältnissen von organischer Trockenmasse (oTM) Substrat/Inokulum im Bereich von 0,1 bis 0,75 ermittelt. Ab einem oTM-Verhältnis von 0,3 – 0,4 wurde ein zumindest verzögerter Verlauf der Biogasproduktion festgestellt, ab einem oTM-Verhältnis von 0,5 trat eine Hemmung der Biogasproduktion durch Versäuerung auf. Die Substratdosierung bei Stärke und Maissilage wurde daher auf ein oTM-Verhältnis von 0,2 – 0,3 festgelegt, um eine optimale Substratverwertung zu gewährleisten und Hemmung durch Versäuerung zu vermeiden.

Für das Substrat Essigsäure lässt sich keine generelle Dosierung festlegen, die Menge muss für jede Fermenterprobe mittels pH-Titration ermittelt werden. Es wird eine Titration bis pH 7,0 empfohlen, um eine Übersäuerung zu vermeiden. Untersuchungen mit Faulschlammproben, die nur eine geringe Pufferkapazität aufwiesen, erlaubten nur eine geringe Dosierung mit einem oTM-Verhältnis von 0,04. Bei Untersuchungen mit einer Fermenterprobe aus einer gut funktionierenden Co-Fermentationsanlage (Maissilage und Rindergülle) ergab sich eine Dosierung mit einem maximalen oTM-Verhältnis von 0,06. In der Praxis hat sich eine Essigsäurezugabe von 0,5 mL pro 400 mL Gärtestansatz als geeignet erwiesen. Trotz der geringen Dosierung war eine deutliche spezifische Biogasproduktion aus der Essigsäure festzustellen. Im Unterschied zu den Gärversuchen mit Stärke, wo die Biogasproduktion erst nach einer Anlaufphase von ca. 12 Stunden begann, begann bei Essigsäure die Biogasproduktion unmittelbar nach Zugabe. Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit wurde bei Essigsäure jeweils nach Erreichen der stationären Phasen mindestens zweimal nachdosiert.

Die für die Aktivitätsbestimmungen festgelegten Versuchsparameter zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4: Versuchsparameter für Aktivitätstest

	Festgelegte Parameter für Gärtest	Parameter gemäß VDI 4630*
Volumen Gefäße	500 ml	ab 500 ml
Arbeitsvolumen	400 ml	
oTM Fermenterprobe (Inokulum)	max. 15 g; ggf. mit Wasser verdünnen	7,5 - 10
Substratdosierung Stärke und Maissilage: oTM-Verhältnis Substrat/Inokulum	0,2 – 0,3	< 0,5
Dosierung Substrat Essigsäure	Ermittlung durch Titration in Fermenterprobe bis pH 7,0	

oTM: organische Trockenmasse

*VDI 4630: Vergärung organischer Stoffe

Die festgelegten Versuchsparameter liegen im ähnlichen Bereich wie in der VDI-Richtlinie 4630 beschrieben. Die VDI 4630 beschreibt die Durchführung von Gärversuchen zur Bestimmung von Gasausbeuten aus organischen Substraten.

Bei jeder Aktivitätsmessung wird der Abbau der drei Standardsubstrate in Dreifachbestimmung geprüft, drei Gefäße werden als vergleichende Blindproben ohne Substratzugabe mitgeführt.

4.1.2 Ableitung von Bewertungsparametern

Der Gasertrag wird unter Berücksichtigung der mitgeführten Nullversuche auf die organische Trockensubstanz der eingesetzten Substrate bezogen. Für die Ergebnisdarstellung wird bei Essigsäure und Maisstärke das kumulierte Gasvolumen in l(N)/kg oTM auf das theoretisch maximale Gasbildungspotenzial des Standardsubstrats, berechnet nach Buswell (1952), bezogen und als Zeitkurve dargestellt. Da sich bei Maissilage das theoretisch maximale Gaspotenzial nur schwer berechnen lässt, wird hier der Gasertrag, bezogen auf organische Trockenmasse, ausgewertet.

Die Gasbildungskurven mit dem Substrat Essigsäure (3 Parallelen) sind beispielhaft für eine Anlage in Abbildung 7 dargestellt. Trotz der geringen Dosierung zeigten die ORGA-Tests mit Essigsäure gut reproduzierbare Ergebnisse. Die Biogasproduktion startete unmittelbar nach Zugabe und erreichte meist nach 2 Tagen eine stationäre Phase. Erst danach erfolgte eine erneute Dosierung.

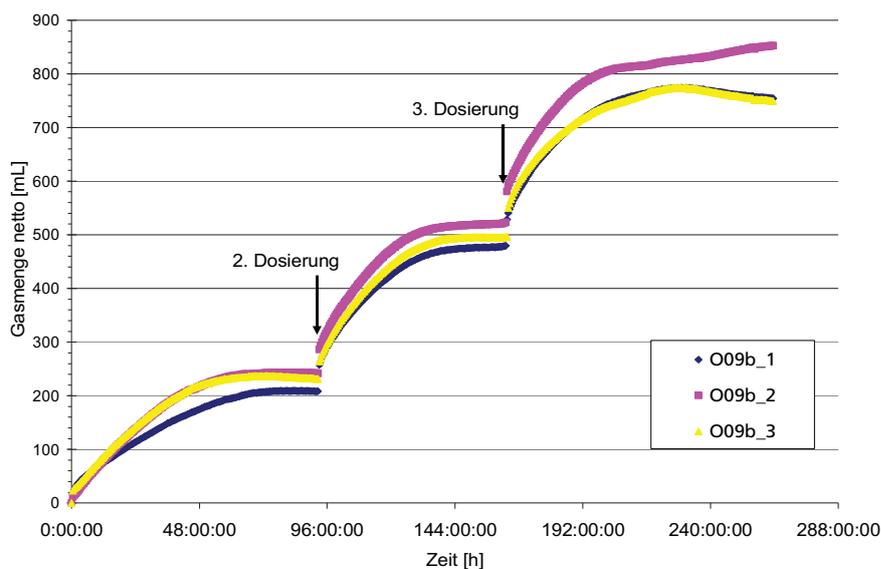


Abbildung 7: Gasbildungskurven bei ORGA-Test mit Substrat Essigsäure

Zur Auswertung hat sich die Phase der 2. Dosierung als am besten geeignet erwiesen. Die für die stationäre Phase berechneten Abbaugrade von Essigsäure lagen bei 70 %, bezogen auf die theoretisch maximale Gasmenge.

Die typischen Verläufe der Biogasbildung aus den Standardsubstraten sind in Abbildung 8 dargestellt.

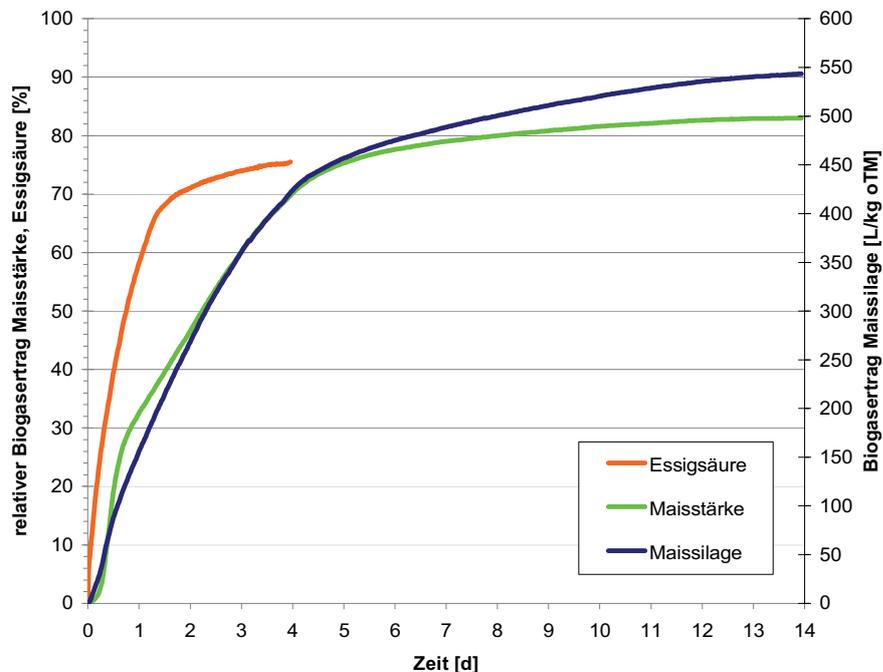


Abbildung 8: Abbaukinetiken der verwendeten Standardsubstrate (mit 2. Dosierungsphase bei Essigsäure)

Die beschriebene Methode liefert nach entsprechender Auswertung der Rohdaten als Messergebnis eine Biogas-Summenkurve. Die qualitative Beschreibung dieser Kurve (Ausprägung von lag-Phasen, stetiger Verlauf, Linearität usw.) erlaubt es bereits, verschiedene Fermenterproben untereinander zu vergleichen. Um für die biologische Aktivität verschiedener Fermenterproben z.B. auch Rangfolgen erstellen zu können, muss das Ergebnis quantifizierbar sein. Die Ableitung von exakt bestimmbareren Bewertungsparametern für die biologische Aktivität aus den gemessenen Gassummenkurven ist damit von hoher Bedeutung. Die zu entwickelnden Parameter sollten

- leicht anwendbar sein, also nicht zu komplizierte mathematische Operationen zur Beschreibung der Gassummenkurven erfordern
- die tatsächlichen biochemischen Verhältnisse (Reaktionskinetik) berücksichtigen
- eine ausreichende Differenzierung unterschiedlicher Abbaukinetiken erlauben, also Ergebnisse liefern, die innerhalb der gemessenen Spannweite nicht zu eng beieinander liegen.

4.1.2.1 Bewertungsparameter für Modellsubstrat Essigsäure

Bei Essigsäure wurde die 2. Dosierung für die quantitative Bewertung herangezogen. Da es sich bei der zugesetzten Essigsäure um ein homogenes, niedermolekulares Substrat handelt, welches von den methanogenen Bakterien unmittelbar verwertet werden kann, zeigt die Abbaukurve einen linearen und stufenlosen Verlauf. Der Abbau verläuft linear und ohne Anlaufphase (lag-Phase), wobei nach Erreichen eines Abbaugrades von 60-70 % eine Plateauphase erreicht wird. Nach ca. zwei Tagen war die Essigsäure nahezu vollständig umgesetzt. Als Parameter zur Bewertung der biologischen Aktivität wurde ein Zeitkriterium ausgewählt, welches das Erreichen einer bestimmten spezifischen Biogasmenge bzw. Abbaugrades markiert. **Bei Essigsäure hat sich die Zeitspanne bis zum Erreichen des Abbaugrades von 50 % als geeignetes Bewertungskriterium erwiesen und wird im Folgenden als t_{50} -Wert bezeichnet.** Als weiterer Bewertungsparameter kann die Steigung des linearen Teils der Abbaukurve im Bereich 0 – 60 % Abbaugrad herangezogen werden.

4.1.2.2 Bewertungsparameter für Modellsubstrat Maisstärke

Das Modellsubstrat Maisstärke zählt zu den leicht abbaubaren Einsatzstoffen und ermöglicht somit Aussagen zu den am Biogasprozess beteiligten hydrolysierenden und säurebildenden Mikroorganismen. Abbildung 9 zeigt den typischen Verlauf der Gasbildung aus Maisstärke bzw. die Streuung der Ergebnisse einzelner Module.

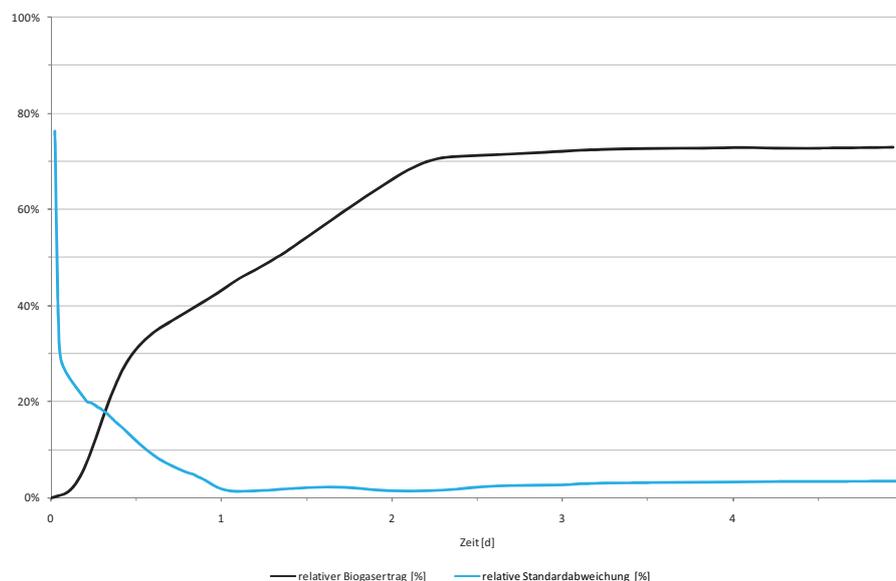


Abbildung 9: Verlauf der Gasbildung aus Maisstärke bzw. relative Standardabweichung der Module

Der Abbau der Maisstärke erfolgt in mehreren Stufen. Der lag-Phase folgt eine Phase starker Gasbildung, die nahezu linear abläuft. Die lag-Phase dauert von weniger als eine Stunde bis zu mehrere Stunden nach dem Versuchsstart. Im Extremfall kann die Gasbildung erst

nach mehr als 15 Stunden Verzögerung anfangen. Der ersten linearen Phase folgt eine zweite weniger steile lineare Phase. In der ersten linearen Phase wird etwa $\frac{1}{3}$ der Gasmenge gebildet und sie endet nach ca. einem Tag. Die zweite lineare Phase endet in einem Zeitfenster von 2 bis 7 Tage bei den untersuchten Biogasanlagen. Nach dieser Phase kommt es zum Abflachen der Gasbildungskurven, der theoretische Gasertrag wird aber nicht erreicht.

Aufgrund der kleinen Gas Mengen am Anfang eines Versuches ist die relative Standardabweichung der Module (in den meisten Fällen 3-fach Wiederholung) erst nach etwa einem Tag kleiner als 5 % und liegt danach in einem zufriedenstellenden Bereich.

Um den gestuften Abbau der Maisstärke näher zu untersuchen, wurden während der Methodenentwicklung einige Module beprobt und auf pH und Gehalte organischer Säuren untersucht. Die Verläufe der untersuchten Parameter sind in Abbildung 10 dargestellt.

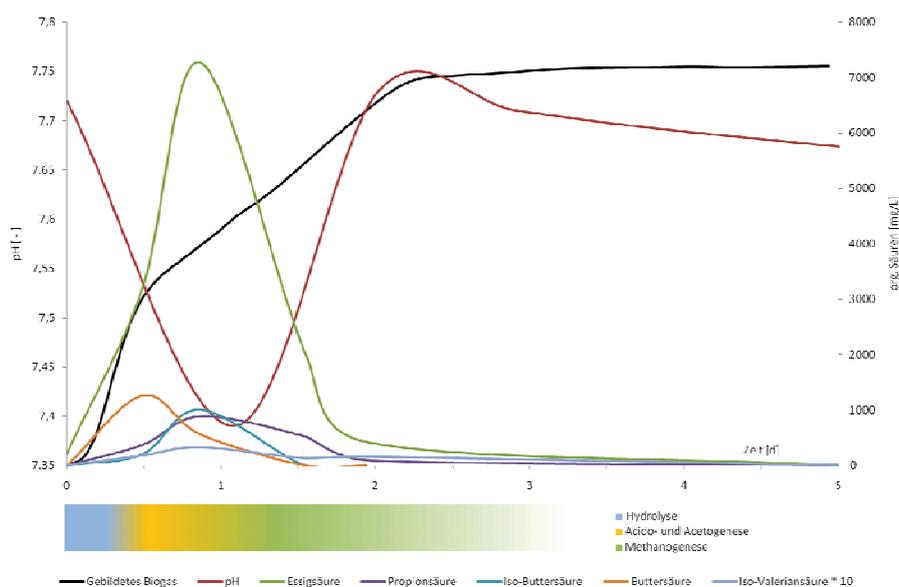


Abbildung 10: Verlauf von Gasbildung, pH und organische Säuren sowie Darstellung der dominierenden Abbau-phase

Nach dem Versuchsstart sind eine Reduzierung des pH-Wertes und ein Anstieg der organischen Säuren zu erkennen. Zuerst erreicht die Konzentration der Buttersäure ein Maximum. Parallel mit deren Aufspaltung kommt es zur Anhäufung der Propion- und Essigsäure. Ihre Konzentration erreicht das Maximum nach dem Anfang der zweiten linearen Phase der Gasbildung. Gleichzeitig erreicht der pH-Wert sein Minimum. Aus der Abbildung geht hervor, dass die einzelnen Phasen des anaeroben Abbaus in dem Batchversuch wiederzuerkennen sind bzw. sich unter Berücksichtigung von Überlappungen zuordnen lassen.

Für die Quantifizierung der einzelnen Abbauschritte der Maisstärke bzw. der Aktivität der beteiligten Mikroorganismengruppen wurden die folgenden Bewertungskriterien zugrunde gelegt:

- a_1 [mL (N)/d] **Steigung der ersten linearen Phase der Gasbildungskurve**
- t_{40} [d] **Zeit, in der 40 % des theoretischen Gasertrages erreicht werden**

Als weiterer Bewertungsparameter kann die Steigung - a_2 [mL (N)/d] - der zweiten linearen Phase der Gasbildungskurve herangezogen werden.

Nach den in Abbildung 10 dargestellten Erkenntnissen sind mit dem Bewertungskriterium a_1 Aussagen zur Aktivität der hydrolysierenden bzw. säurebildenden Bakterien erzielt. Die weiteren Kriterien sollen Information über alle Schritte des anaeroben Abbaus liefern. Mit dem Modellsubstrat Maisstärke ist es nicht möglich, die Methanogenen ohne Mitberücksichtigung der Hydrolyse zu bewerten. Für diesen Zweck ist im ORGA-Test die Zudosierung von Essigsäure vorgesehen, die Bewertungskriterien t_{40} und a_2 dienen eher als Summenkriterien. Für die Darstellung und Bewertung der Ergebnisse mit Maisstärke ist eine Versuchslaufzeit von etwa 7 Tagen - ähnlich zur Maissilage - ausreichend.

4.1.2.3 Bewertungparameter für Modellsubstrat Maissilage

Das Modellsubstrat Maissilage unterscheidet sich in wesentlichen Punkten von den vorgehend beschriebenen:

1. Komplexe Zusammensetzung: die Maissilage enthält sowohl sehr leicht abbaubare (z.B. Polysaccharide) als auch langsam bzw. nicht abbaubare Komponenten (z.B. Rohfaser, Lignin).
2. Die Maissilage bringt eine (wenn auch geringe) „Hintergrundbelastung“ mit Spurenelementen in das System.
3. Der theoretische, d.h. stöchiometrisch maximale Biogasertrag kann nicht exakt berechnet werden.

Die mit dem Substrat eingebrachte Spurenelementfracht kann quantifiziert und berücksichtigt werden (siehe Kapitel 3.2). Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese wegen des sehr niedrig angesetzten Impfschlammverhältnisses vernachlässigbar ist.

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung war ein sehr ausgeglichener Verlauf der Gassummenkurve ohne ausgeprägte Einzelphasen zu erwarten, was sich in den Messungen auch bestätigt hat. Dadurch wird die Ermittlung von Anstiegen, wie bei der Maisstärke, erschwert, weil sich i.d.R. keine deutlich abgrenzbaren Abschnitte mit einem nahezu linearen Verlauf identifizieren lassen. Die komplexe Zusammensetzung ist auch der Grund dafür, dass eine stöchiometrische Berechnung des Biogasertrags nicht exakt möglich ist. Aus die-

sen Gründen wurde bei der Auswertung der Versuche mit Maissilage auf eine normierte Darstellung der Gassummenkurve verzichtet. Die Darstellung erfolgt als Summenkurve des spezifischen Biogasertrags in $\text{ml(N)}/\text{g}_{\text{OTM}}$.

Als Parameter zur Bewertung der biologischen Aktivität können wiederum Zeitkriterien angesetzt werden, die dann jedoch das Erreichen einer bestimmten spezifischen Biogasmenge markieren. In Abbildung 11 sind beispielhaft verschiedene, mit dem Modellsubstrat Maissilage gemessene Gasbildungskurven gezeigt. Je Forschungsstelle wurden zwei Beispiele für NaWaRo- Anlagen (grüne Farbtöne) und zwei Beispiele für Anlagen mit Wirtschaftsdüngeranteil (rote Farbtöne) ausgewählt.

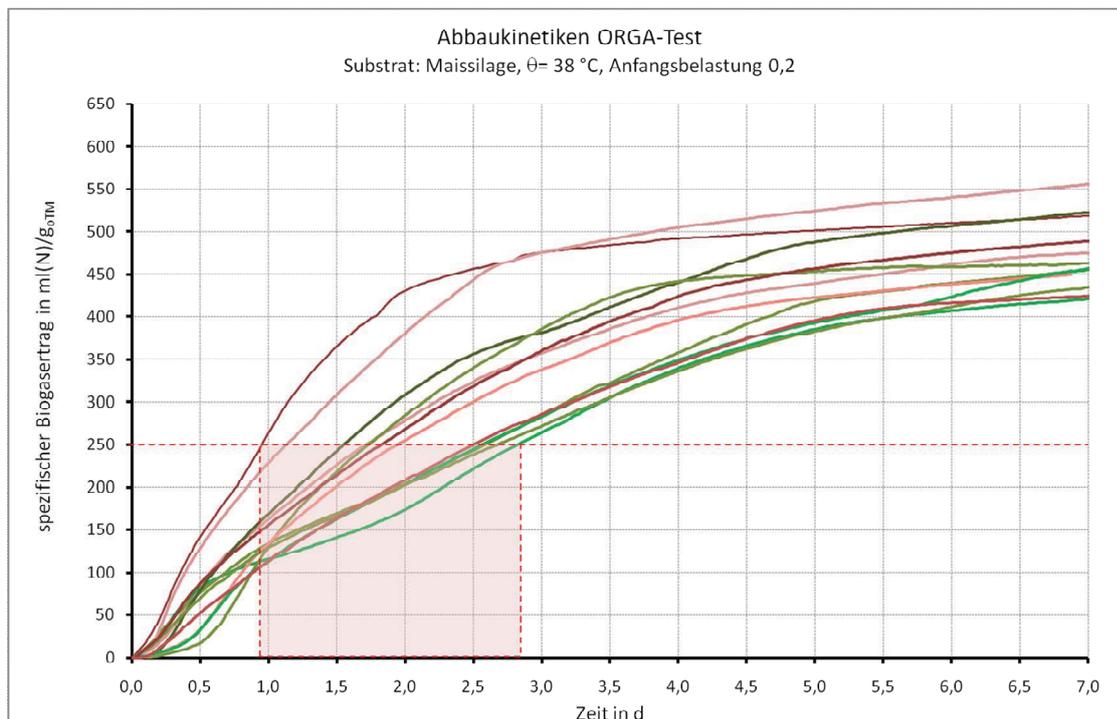


Abbildung 11: zum Bewertungskriterium t_{250} (Maissilage)

Die rote gestrichelte Linie kennzeichnet die spezifische Gasproduktion von $250 \text{ ml}/\text{g}_{\text{OTM}}$. Es ist zu sehen, dass mit diesem Bewertungsparameter eine gute Differenzierung der einzelnen Anlagen möglich ist. In der Abbildung ergibt sich eine Spanne von $0,9 \text{ d} < t_{250} < 2,8 \text{ d}$.

Des Weiteren konnte dieser Wert von nahezu allen beprobten Anlagen innerhalb der vorgesehenen Versuchsdauer von 7 d erreicht werden.

Ähnlich wie bei den Versuchen mit Stärke war auch bei den Versuchen mit Maissilage ein gestufter Substratabbau zu erkennen, allerdings nur bei einigen Proben und deutlich schwächer ausgeprägt. Um auch hier die Versuchsergebnisse noch stärker differenziert darzustellen, wurde analog zu t_{250} auch der Zeitparameter t_{150} ermittelt. In Abbildung 12 ist der Zusammenhang zwischen beiden Parametern dargestellt. Es kann von einer direkten linearen

Abhängigkeit ausgegangen werden. Auch ist aus der Darstellung keine Differenzierung zwischen NaWaRo- Anlagen und Anlagen mit Gülleanteil erkennbar.

Die zunehmende Abweichung von linearem Verhalten tritt erst bei sehr hohen t_{250} -Werten auf, die bereits auf einen stark verzögerten Substratabbau hindeuten.

Aus der zusätzlichen Auswertung von t_{150} lassen sich allerdings keine zusätzlichen Erkenntnisse ableiten. Dieser Sachverhalt wird im Kapitel 4.2.2.3 noch vertieft dargestellt.

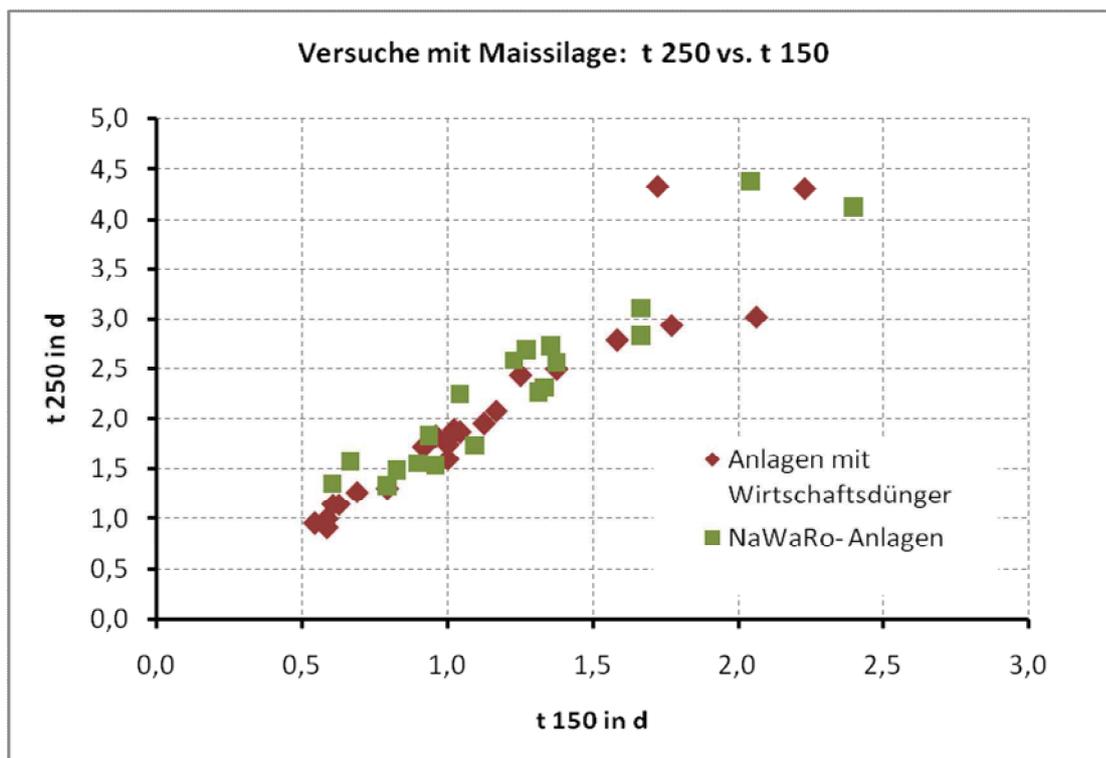


Abbildung 12: Gegenüberstellung der Parameter t_{150} und t_{250}

Für das Komplexsubstrat Maissilage wurde somit im Projekt allein der Zeitparameter t_{250} zur Bewertung der biologischen Aktivität der Fermenterproben herangezogen. Die Aufzeichnung der Messdaten erfolgte wie oben beschrieben in Zeitintervallen von 30 Minuten. Bei der Ermittlung von t_{250} wurde aus den Versuchsdaten der Zeitpunkt ermittelt, bei dem der spezifische Biogasertrag von 250 ml(N)/g_{oTM} entweder exakt erreicht oder erstmals überschritten wurde.

4.1.3 Reproduzierbarkeit des Aktivitätstests

Die Vergleichbarkeit der an den drei Forschungsstellen ermittelten Versuchsdaten zur biologischen Aktivität ist eine unabdingbare Voraussetzung, um die Ergebnisse einer gemeinsamen einheitlichen Analyse zu unterziehen. Gleichzeitig sollte mit dem ORGA-Test eine standardisierte Analysenmethode entwickelt werden, die auch in anderen Laboren eingesetzt werden kann.

Zur Validierung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde ein interner Ringversuch durchgeführt. Dazu wurde eine Biogasanlage aus dem Untersuchungsfeld der FST 3 ausgewählt (Anlage R-03), die durch eine robuste und leistungsfähige Fermenterbiologie gekennzeichnet ist. Um für alle Labore identische Probeneigenschaften sicherzustellen, wurden am Probenahmetag gegen 13:00 Uhr drei Fermenterproben entnommen und per Kurierdienst an die drei Forschungsstellen versandt. Die Proben waren somit mit nahezu gleicher Transport- und Lagerzeit am Folgetag um 9:00 Uhr in den jeweiligen Laboren, und wurden jeweils mit allen drei Modellsubstraten nach der Standardvorschrift untersucht.

Die Auswertung erfolgte mit dem Ziel, die Anwendbarkeit der in 4.1.2 dargelegten Bewertungsparameter zu überprüfen. Bei etablierten Analysemethoden entspricht dieser Versuchsansatz etwa der Bestimmung der Vergleichspräzision, d.h. verschiedene Labore sollten bei identischer Probe und standardisierter Untersuchungsmethode auch möglichst gleiche Versuchsergebnisse erzielen.

Die Ergebnisse des internen Ringversuchs sind in Tabelle 5 zusammengefasst. In der letzten Spalte ist jeweils die relative Standardabweichung des Bewertungsparameters zwischen den drei Laboren angegeben.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse des internen Ringversuchs

Maissilage, tr.					
Kriterium		FST 3	FST 2	FST 1	RSD
t 250	[d]	1,56	1,96	1,92	9,2%
Maisstärke					
		FST 3	FST 2	FST 1	RSD
t 40	[d]	1,54	1,88	2,48	17,4%
a1	ml(N)/d	193,9	190,3	177,8	3,4%
a2	ml(N)/d	165,6	148,6	120,8	11,1%
Essigsäure					
		FST 3	FST 2	FST 1	RSD
t 50 (2.D.)	[d]	0,67	0,60	0,65	3,6%
a (2.D.)	ml(N)/h	28,0	29,4	25,9	4,4%
a (3.D.)	ml(N)/h	26,6	26,7	23,9	4,8%

Für die meisten Bewertungskriterien konnte eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Versuchsergebnisse zwischen den Forschungsstellen erzielt werden. Bei ähnlichen Untersuchungsmethoden, wie z.B. Biogasertragstests, ist selbst bei etablierten Methoden mit relativen Standardabweichungen von 5 bis 8% zu rechnen [FRITZ 2009].

Die Ergebnisse der Versuche mit Essigsäure zeigten eine sehr gute Übereinstimmung bei allen Bewertungskriterien.

Bei den Versuchen mit Stärke traten größere Abweichungen auf. Während die Bewertung der Hydrolysephase (Anstieg a_1) noch sehr einheitliche Ergebnisse liefert, weichen die Ergebnisse der FST 1 bei den Kriterien t_{40} und a_2 stärker ab. Eine Begründung hierfür konnte zunächst nicht gefunden werden. Die Unterschiede zwischen FST 2 und FST 3 sind im Wesentlichen auf eine kurze lag-Phase zur Versuchsbeginn zurückzuführen, die bei den Versuchen der FST 2 beobachtet werden konnte. Bei den beiden anderen Laboren trat diese nicht auf.

Die Ergebnisse der Versuche mit Maissilage zeigen eine größere Streuung als die Essigsäureversuche, liegen aber innerhalb der erwarteten Schwankungsbreite. Auch hier konnte wieder bei den Ergebnissen der FST 2 eine lag-Phase zu Versuchsbeginn beobachtet werden, die hauptsächlich für die unterschiedlichen Versuchsergebnisse war.

Die Auswertung des internen Ringversuchs hat zu folgenden Schlussfolgerungen und Festlegungen geführt:

- die Einhaltung standardisierter Arbeitsschritte für die Durchführung des ORGA-Tests ist von großer Wichtigkeit. Eine vereinheitlichte Arbeitsanleitung wurde erstellt und im Weiteren angewendet.
- Die Versuchsergebnisse zeigen trotz einzelner Abweichungen insgesamt eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Der Versuch hat bestätigt, dass die Vergleichbarkeit der in den einzelnen Laboren gewonnenen Versuchsdaten gegeben ist.

4.1.4 Fazit zu AP 1

Mit dem ORGA-Test wurde ein standardisierter Aktivitätstest entwickelt, der eine quantitative Bewertung der biologischen Abbauleistung in einem Biogasfermenter ermöglicht. Durch die Erfassung der Abbaukinetik eines standardisierten, reproduzierbaren Substrats in hoher zeitlicher Auflösung und unter definierten Randbedingungen kann innerhalb weniger Tage eine belastbare Aussage über die Aktivität der Fermenterbiologie getroffen werden. Durch Auswahl unterschiedlicher Substrate können die verschiedenen mikrobiellen Stufen der anaeroben Nahrungskette abgebildet und deren Abbauaktivität erfasst werden. Ein erster interner Ringversuch hat die Reproduzierbarkeit des ORGA-Tests bestätigt.

4.2 Untersuchung von Biogasfermenterproben (AP 2)

Insgesamt wurden 37 Biogasanlagen beprobt, neben reinen Nawaro-Anlagen auch Anlagen mit Nawaro/Gülle-Gemisch. Die Beprobung und Durchführung der Tests erfolgte parallel an allen drei Forschungsstellen gemäß folgender Aufstellung:

FST 1 Fraunhofer UMSICHT: 10 Anlagen in NRW (einige mehrfach), davon
6 Anlagen mit mindestens 25 % Wirtschaftsdünger
4 Anlagen ohne Wirtschaftsdünger

FST 2 HAWK: 16 Anlagen in NDS, davon
9 Anlagen mit mindestens 24 % Wirtschaftsdünger
7 Anlagen ohne Wirtschaftsdünger

FST 3 Universität Rostock: 11 Anlagen in MVP (einige mehrfach), davon
6 Anlagen mit mindestens 12 % Wirtschaftsdünger
5 Anlagen ohne Wirtschaftsdünger

Eine nähere Beschreibung der Anlagen befindet sich im Anhang (8.1).

4.2.1 Analytische Charakterisierung der Fermenterproben

Zur Charakterisierung der Anlagen wurden einige spezifische Parameter zeitnah bestimmt. Die Analyse der folgenden Parameter erfolgte an den jeweiligen Forschungsstellen:

- Trockenmasse,
- organische Trockenmasse,
- pH-Wert,
- FOS/TAC,
- Ammonium-Stickstoff

Die anlagenspezifischen Parameter zeigten, dass nur bei wenigen Anlagen eine verminderte Biogasbildung aufgrund von Überladung (FOS/TAC-Werte $>0,3$) vorlag (Daten im Anhang 8.2). Die meisten Anlagen befanden sich nach Aussagen der Betreiber in einem stabilen Zustand, dies wurde durch die analysierten Parameter weitgehend bestätigt.

Die weitergehende chemische Analyse wurde mit allen Anlagenproben durchgeführt, zur Sicherung der Repräsentativität der Daten wurde auf eine ursprünglich geplante Auswahl von Anlagen verzichtet. Neben den Aktivitätstest wurde daher bei allen Fermenterproben eine umfangreiche Analyse der Gehalte an Makronährstoffen und Spurenelementen durchgeführt.

4.2.2 Ergebnisse der Aktivitätstests

Bei allen Fermenterproben wurde die biologische Aktivität mittels ORGA-Test bestimmt, wobei wiederum der Abbau mit den drei Modellsubstraten Maissilage, Maisstärke und Essigsäure in jeweils einem Testgang gemessen wurde.

4.2.2.1 ORGA-Test mit Modellsubstrat Essigsäure

Mit dem Modellsubstrat Essigsäure wurden an den drei Forschungsstellen im Rahmen des Anlagenscreenings insgesamt 46 ORGA-Tests mit Proben von 37 verschiedenen Biogasfermentern durchgeführt. Davon konnte bei 35 ORGA-Tests der Bewertungsparameter t_{50} (s. 4.1.2.1) aus der 2. Dosierungsphase ermittelt werden (Daten in Anhang). Bei einigen Fermenterproben wurde der t_{50} -Parameter aufgrund des zu hohen Säuregehaltes nicht erreicht, diese Proben wurden in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt. Den Verlauf des Essigsäureabbaus bei allen ausgewerteten Tests zeigt Abbildung 13.

Die von den verschiedenen Forschungsstellen ermittelten Kurven sind farblich gekennzeichnet. Der Abbau beginnt unmittelbar nach Zugabe und verläuft linear. Bei den meisten Fermenterproben war nach 2 Tagen die Essigsäure vollständig abgebaut. Die verschiedenen Fermenterproben zeigen deutliche Unterschiede der Abbaukinetik, erkennbar an den unterschiedlichen Steigungen im linearen Teil. Das Endniveau des Abbaus liegt zwischen 60 – 80 % und eignet sich nicht als Vergleichsparameter. Die erhebliche Bandbreite beim Endniveau liegt vermutlich an der geringen Dosierung der Essigsäure, welche vor der hohen organischen Hintergrundbelastung der Fermenterproben eine genauere Messung nicht zulässt.

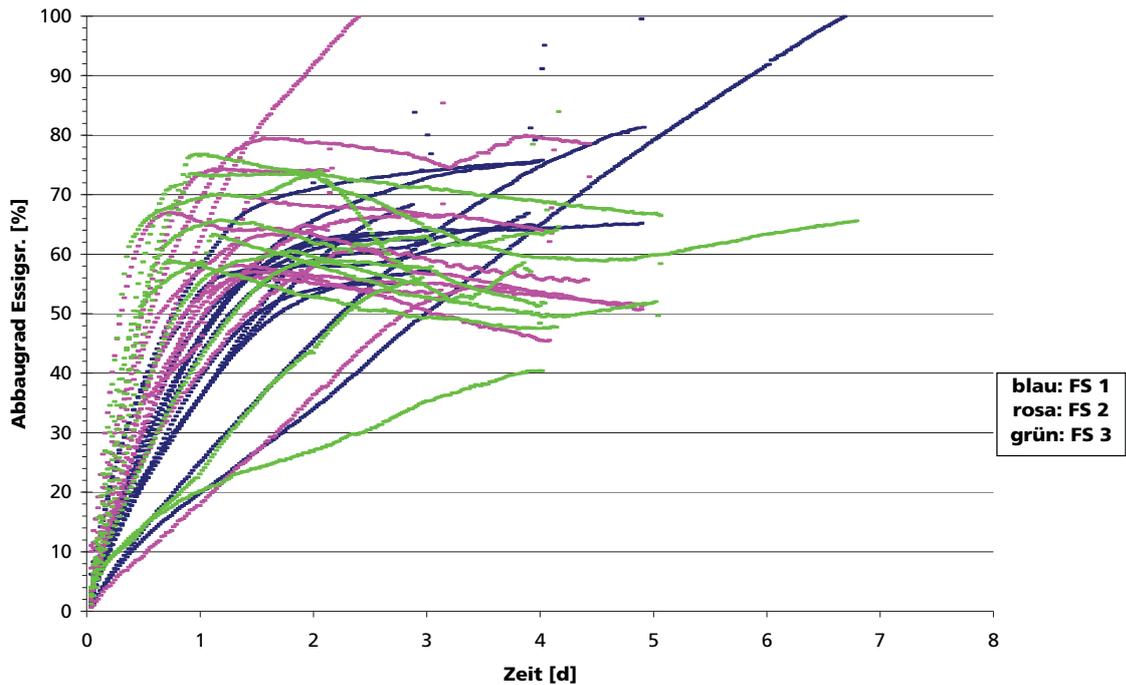


Abbildung 13: ORGA-Test mit Essigsäure (2. Dosierung); alle Fermenterproben

Die t_{50} -Werte zeigten eine Spannweite von 0,3 d bis 3,0 d, vergleichend dargestellt im Balkendiagramm, s. Abbildung 14.

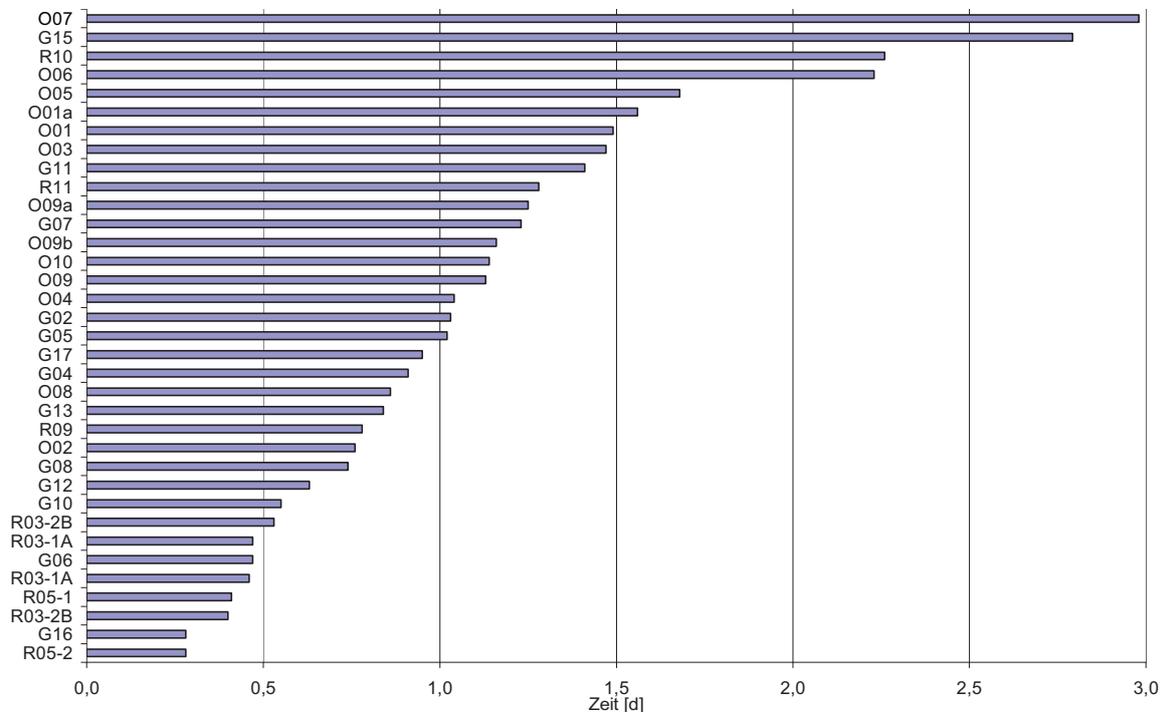


Abbildung 14: Vergleich t_{50} -Werte aus ORGA-Test mit Essigsäure

Die unterschiedlichen t_{50} -Werte verteilen sich über die Fermenterproben der verschiedenen Forschungsstellen. Dabei lässt sich eine gewisse Häufung von geringeren t_{50} -Werten bei

den Fermenterproben aus Mecklenburg-Vorpommern (Abkürzung „R“) erkennen und tendenziell höhere t_{50} -Werte bei den Fermenterproben aus Nordrhein-Westfalen (Abkürzung „O“). Allerdings lassen sich keine eindeutigen Korrelationen zwischen den t_{50} -Werten und für den Akutzustand der Anlagen charakteristischen, chemischen Parametern wie z.B. FOS/TAC-Werten ableiten.

Die Differenzierung der Ergebnisse nach NaWaRo- bzw. Gülleanlagen zeigt keine deutlichen Unterschiede bei den t_{50} -Werten, wie in der Häufigkeitsverteilung in Abbildung 15 zu erkennen.

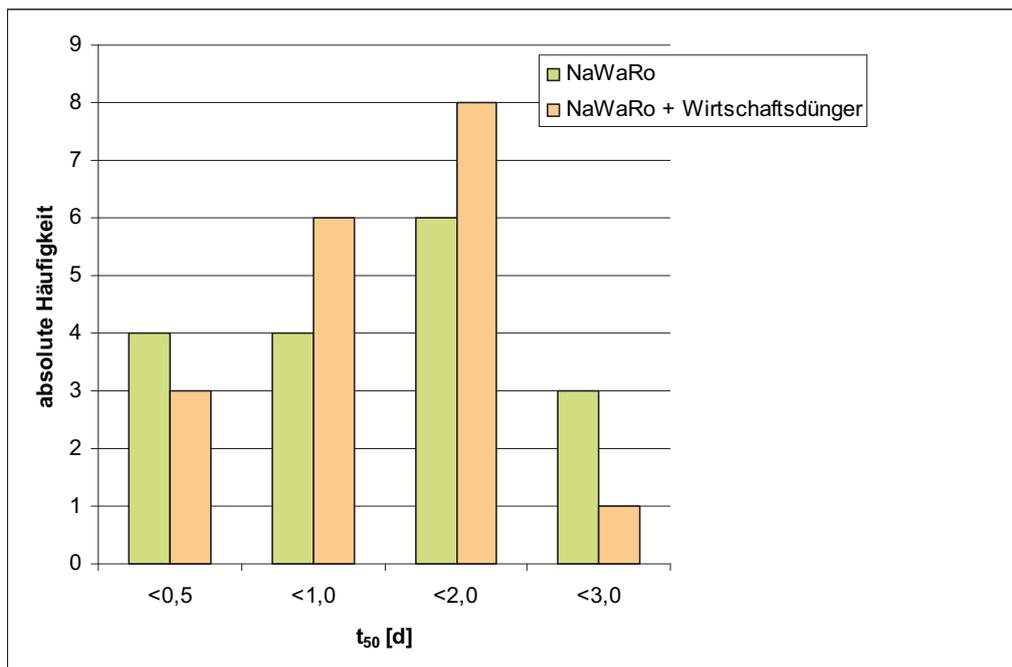


Abbildung 15: Häufigkeitsverteilung von t_{50} : Differenzierung NaWaRo / Wirtschaftsdünger-Anlagen

Die t_{50} -Werten <0,5 Tage unterscheiden sich nur gering, in den Klassen $0,5 < t_{50} < 2,0$ Tage finden sich deutlich mehr Co-Fermentationsanlagen mit NaWaRo und Wirtschaftsdünger. In der Klasse $t_{50} < 3,0$ Tage überwiegen wiederum die reinen NaWaRo-Anlagen.

4.2.2.2 ORGA-Test mit Modellsubstrat Maisstärke

Mit dem Modellsubstrat Maisstärke wurden an den drei Forschungsstellen im Rahmen des Anlagenscreenings insgesamt 45 ORGA-Tests mit Proben von 36 verschiedenen Biogasfermentern durchgeführt. Davon konnte bei allen ORGA-Tests der Bewertungsparameter a_1 ermittelt werden. Aufgrund hoher Säuregehalte der Fermenterproben oder zu hoch gewählten oTS-Verhältnissen im Test konnten die Parameter t_{40} und a_2 bei einigen Testläufen nicht ermittelt werden. Für die Auswertung stehen somit 40 ORGA-Testergebnisse zur Verfügung. Den Verlauf des Maisstärkeabbaus bei allen ausgewerteten Tests zeigt Abbildung 16.

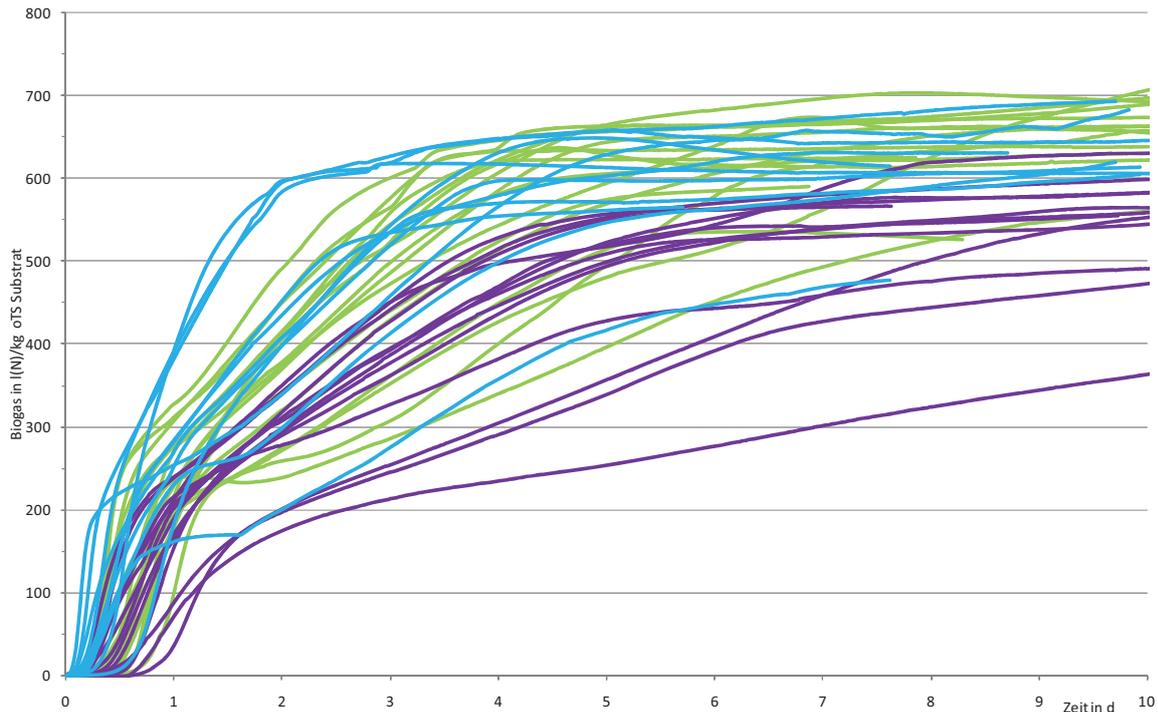


Abbildung 16: ORGA-Test mit Maisstärke; FST1:lila, FST2: grün; FST3: blau

Die von den verschiedenen Forschungsstellen ermittelten Kurven sind farblich gekennzeichnet. Die verschiedenen Fermenterproben zeigen sowohl nahezu ideale, als auch stark verzögerte oder gehemmte Abbaukinetiken. Dementsprechend weisen die Bewertungskriterien eine große Spannweite auf (Tabelle 6). Um Verschiebungen der Messergebnisse durch die lag-Phase zu vermeiden, wurde diese bei der Bestimmung der t_{40} -Werte herausgerechnet.

Tabelle 6: Spannweite, Median und Mittelwert der ORGA-Testergebnisse mit Maisstärke

	Minimum	Maximum	Median	Mittelwert
a1 [ml(N)/d]	174	1367	453	517
t_{40} [d]	0,65	8	1,64	1,98

Auch bei der Maisstärke kann erkannt werden, dass die Ergebnisse der FST 1 tendenziell niedriger liegen als die Ergebnisse der FST 3.

Eine Differenzierung der Ergebnisse nach NaWaRo- bzw. Anlagen mit Wirtschaftsdüngereinsatz zeigt das folgende Histogramm.

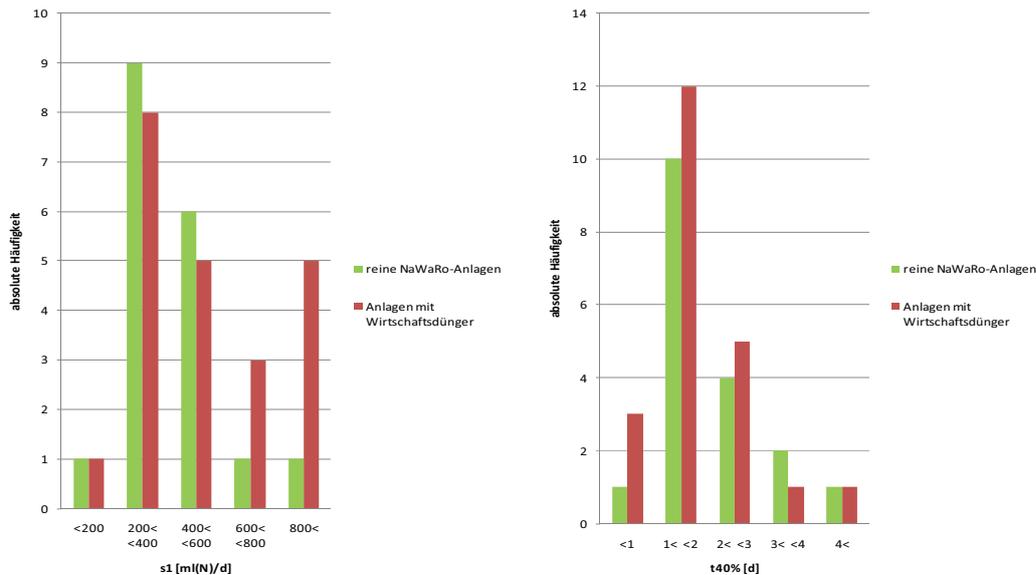


Abbildung 17: Häufigkeitsverteilung von a_1 und t_{40} : Differenzierung NaWaRo- / Wirtschaftsdünger-Anlagen

Anhand beider dargestellter Bewertungskriterien ist eine geringere Aktivität der Anlagen ohne Wirtschaftsdünger zu erkennen. Aus den Diagrammen geht hervor, dass bei Anlagen mit Gülle- oder Misteinsatz sowohl die Hydrolyse als auch die Umsetzung der Hydrolyseprodukte mit höherer Geschwindigkeit abläuft. Während die Steigung der ersten linearen Phase von 83% der reinen NaWaRo-Anlagen zwischen 200 und 600 ml(N)/d liegt, finden sich in diesem Bereich nur 59% der Gülleanlagen. Höhere Werte als 600 ml(N)/d wurden nur bei 11% der NaWaRo-Anlagen, aber bei 36% der Gülleanlagen ermittelt. Durch den Vergleich der t_{40} , aber auch der a_2 -Werte kann die gleiche Aussage getroffen werden. Die Verteilung der zwei Anlagentypen ist im mittleren Bereich der Messwerte nahezu identisch. 78% bzw. 77% der NaWaRo- bzw. der Gülleanlagen haben 40% des theoretischen Gasertrages in 1 bis 3 Tagen erreicht. Bei sehr hoher Aktivität finden sich allerdings mehr Anlagen mit Wirtschaftsdünger und wiederum bei sehr niedriger Aktivität finden sich mehr NaWaRo-Anlagen. Somit unterscheiden sich die zwei Anlagentypen bezüglich biologischer Aktivität deutlich voneinander.

4.2.2.3 ORGA-Test mit Modellsubstrat Maissilage

Mit dem Modellsubstrat Maissilage wurden an den drei Forschungsstellen im Rahmen des Anlagenscreenings insgesamt 43 ORGA-Tests mit Proben von 37 verschiedenen Biogasfermentern durchgeführt. Der im Kapitel 4.1.2 erläuterte Parameter t_{250} konnte von drei der untersuchten Proben nicht erreicht werden. Diese wurden bei der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt, so dass sich 40 auswertbare Versuche ergeben. Aus diesen Versuchen wurden die Parameter t_{150} und t_{250} ermittelt sowie die in 3.3 beschriebenen Analysen durchgeführt.

Qualitative Beschreibung

Die Verläufe der Gassummenkurven, die mit dem Modellsubstrat Maissilage gemessen wurden, zeigen Charakteristika, die sie von denen der anderen Substrate unterscheiden:

- anders als bei den Versuchen mit Essigsäure tritt zu Versuchsbeginn eine deutlich erkennbare lag-Phase auf.
- Die lag-Phase ist allerdings wesentlich schwächer ausgeprägt als bei den Versuchen mit Maisstärke. Weiterhin ist auffällig, dass längere lag-Phasen ausschließlich bei Proben mit insgesamt niedriger Abbauaktivität beobachtet wurden.
- Ein gestufter Abbau ist ansatzweise erkennbar, aber nicht immer und nicht in so deutlicher Form wie bei den Versuchen mit Stärke.
- Die erreichten spezifischen Biogaserträge zum Versuchsende zeigten nur eine sehr geringe Korrelation zu den t_{250} -Werten, der insgesamt erreichte Abbaugrad differenziert also deutlich weniger stark als die Kinetik des Abbaus.

Quantifizierung der Ergebnisse mittels der Bewertungsparameter

Die t_{250} -Werte zeigten eine Spannweite von 1d bis 4,4 d, das arithmetische Mittel aller Versuche liegt bei 2,2 d. Der Zentralwert (Median) wurde mit 1,9 d ermittelt. Der Mittelwert wird also eher durch Extremwerte nach oben bestimmt, was in diesem Fall bedeutet, durch einige wenige Proben mit sehr niedriger Abbauaktivität.

Die Differenzierung der Ergebnisse nach NaWaRo- bzw. Gülleanlagen zeigt, dass sehr hohe Abbauaktivitäten mit $t_{250} < 1,5$ d ausschließlich an Fermenterproben aus BGA mit Wirtschaftsdüngeranteil gemessen wurden. Gleichzeitig sind in der Klasse $2 \text{ d} < t_{250} \leq 4 \text{ d}$ deutlich mehr reine NaWaRo-Anlagen vertreten (Abbildung 18).

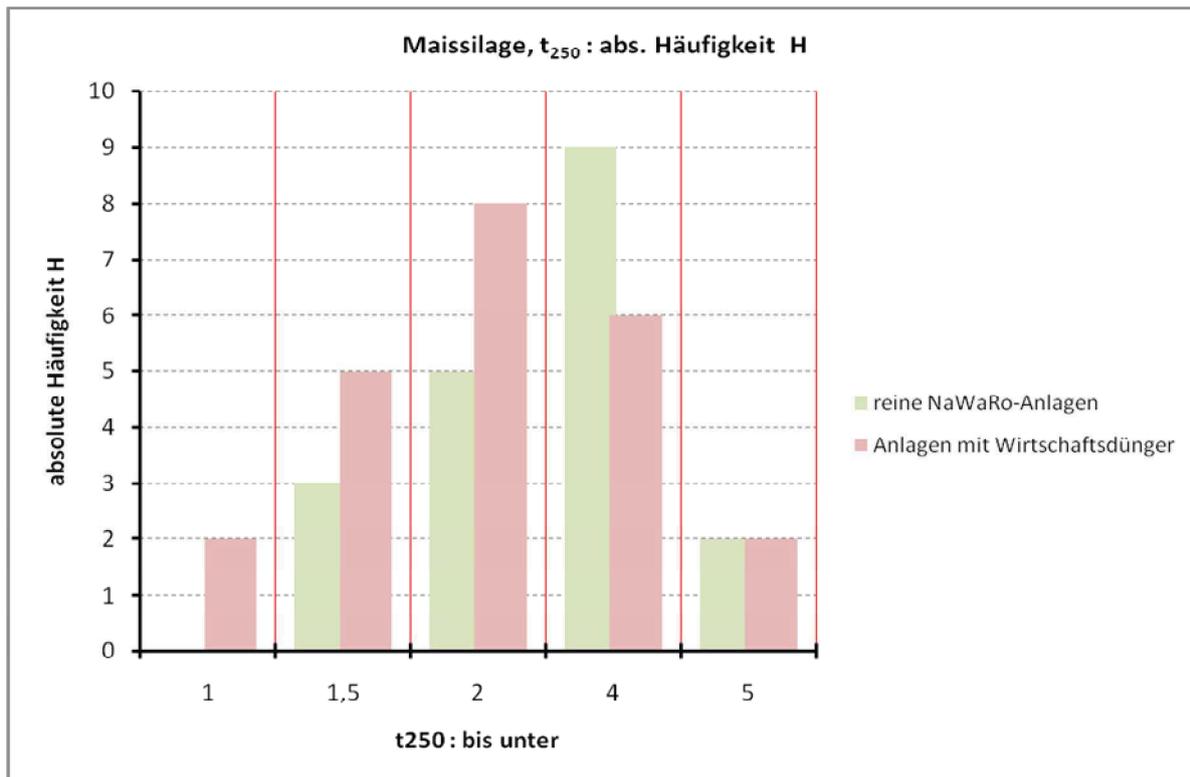


Abbildung 18: Häufigkeitsverteilung von t_{250} : Differenzierung NaWaRo / Wirtschaftsdünger-Anlagen

Tendenziell kann bei Biogasfermentern, die ausschließlich mit NaWaRo beschickt werden eine etwas geringere Abbauaktivität festgestellt werden.

4.2.2.4 Vergleich der Aktivitätsparameter

Der Vergleich der Aktivitätsparameter von Maissilage und Maisstärke zeigen einen linearen Zusammenhang (Abbildung 19). Die Korrelation erklärt sich aus der Tatsache, dass Stärke eine der Hauptkomponenten in Maissilage darstellt.

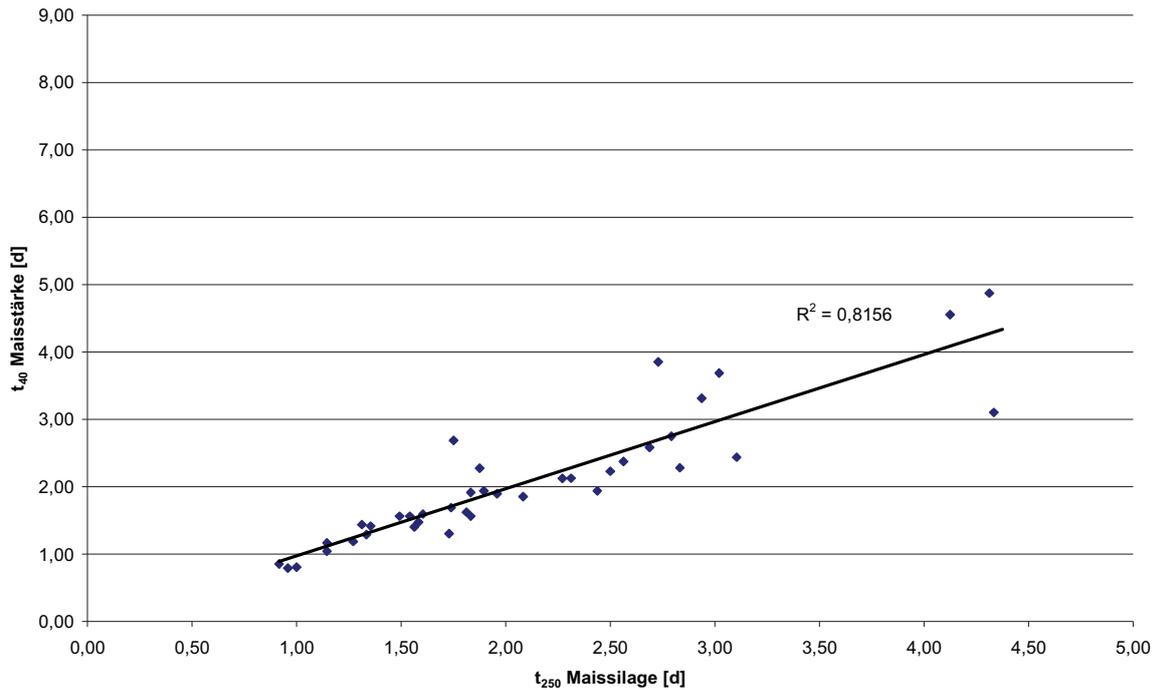


Abbildung 19: Vergleich der Aktivitätsparameter t_{250} und t_{40}

Dagegen zeigt ein Vergleich der Aktivitätsparameter bei den Modellsubstraten Maissilage und Essigsäure nur eine schwache Korrelation (Abbildung 20). Offenbar wird die Verwertung von Essigsäure bei den methanogenen Bakterien durch andere Faktoren beeinflusst als die Verwertung von Maissilage durch die gesamte Nahrungskette.

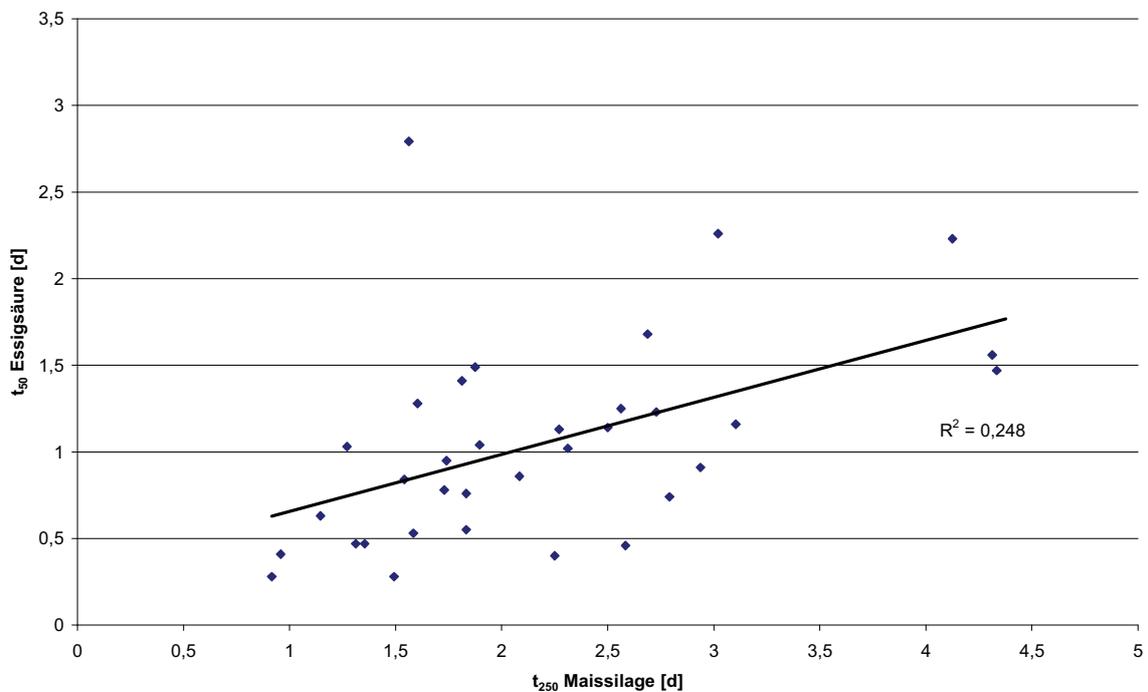


Abbildung 20: Vergleich der Aktivitätsparameter t_{250} und t_{50}

4.2.3 Fazit zu AP 2

Insgesamt wurden über 37 Biogasanlagen in Nordrhein-Westfalen, Niedersachsen und Mecklenburg-Vorpommern beprobt, einige davon mehrfach. Davon waren 16 Anlagen (43 %) reine NaWaRo-Anlagen ohne Zufuhr von Wirtschaftsdünger. Mit allen Anlagenproben wurden ORGA-Tests durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten zum Teil erhebliche Unterschiede in der biologischen Aktivität der Fermenterproben, obwohl nur bei wenigen Anlagen ein instabiler Zustand aufgrund zu hoher Säurekonzentration (FOS/TAC-Wert $>0,4$) festgestellt wurde. Die Biogasanlagen mit Wirtschaftsdünger zeigten tendenziell eine bessere Abbauaktivität als die reinen NaWaRo-Anlagen. Um die Ursache für die unterschiedlichen biologischen Aktivitäten zu finden, wurde parallel zu den ORGA-Tests mit allen Fermenterproben eine umfangreiche chemische Analyse der in den Fermenterproben enthaltenen Makronährstoffe und Spurenelemente durchgeführt.

4.3 Ermittlung von Zusammenhängen zwischen biologischer Aktivität und Nährstoffgehalt (AP 3)

Alle Fermenterproben wurden einer umfassenden Analyse auf Makro- und Mikronährstoffgehalt unterzogen. Die Einzelwerte sind in den Tabellen im Anhang 8.3 beigefügt.

Für die Ermittlung von Zusammenhängen zwischen Nährstoffkonzentrationen und biologischer Aktivität wurden die ORGA-Testergebnisse für Maissilage und Essigsäure herangezogen. Der Vergleich der verschiedenen Aktivitätsparameter mit einzelnen Nährstoffelementen ergab bei den Fermenterproben keinen direkten Zusammenhang zwischen biologischer Aktivität und Nährstoffmangelerscheinungen. Es ist davon auszugehen, dass in den unterschiedlichen Biogasanlagen verschiedene Nährstoffelemente als Mangelkomponenten wirken. Als weiterer Einflussfaktor ist eine mögliche Hemmwirkung durch hohe Ammoniumgehalte zu berücksichtigen.

4.3.1 Einteilung in Referenz- und Prüfanlagen

Um den Einfluss einzelner Nährstoffelemente auf die biologische Aktivität dennoch näher untersuchen zu können, wurden die Anlagen auf Basis der Aktivitätsparameter in zwei gleich große Gruppen unterteilt:

- 1.) Referenzanlagen: Fermenterproben mit guter biologischer Aktivität
- 2.) Prüfanlagen: Fermenterproben mit geringerer biologischer Aktivität

Um die Gruppengröße aufgrund der begrenzten Anzahl der untersuchten Biogasanlagen nicht zu klein zu wählen, wurde auf eine Aufteilung in mehr als 2 Gruppen verzichtet und nicht nach Einsatzstoffen differenziert.

Die Einteilung in Referenz- und Prüfanlagen erfolgte auf Basis der t_{50} -Werte (Essigsäure) und t_{250} -Werte (Maissilage). Da die Aktivitätswerte bei Maissilage und Maisstärke sehr gut korrelieren, wurden hier nur die t_{250} -Werte für die weitere Auswertung herangezogen. Zwischen den Aktivitätswerten von Essigsäure und Maissilage gab es dagegen nur eine schwache Korrelation. Da hier offenbar unterschiedliche Parameter die biologische Aktivität beeinflussen, wurden Referenz- und Prüfanlagen auf Basis der t_{50} -Werte separat ausgewertet.

Auf Basis der Häufigkeitsverteilung wurde bei Maissilage folgende Einteilung vorgenommen:

- $t_{250} \leq 2$ d: Referenzanlagen
- $t_{250} > 2$ d: Prüfanlagen

Damit ergeben sich für die Versuche mit Maissilage Gruppenumfänge von 21 Referenz- bzw. 19 Prüfanlagen. Die Mittelwerte sowie der Streubereich sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Spannweite der ermittelten t_{250} -Werte mit Maissilage

t_{250} in d	Referenzanlagen	Prüfanlagen
Mittelwert	1,55	2,96
Median	1,52	2,73
Min	0,96	2,08
Max	1,96	4,38

Die Prüfanlagen streuen wie erwartet in einem größeren Bereich, auch der Unterschied von Median und Mittelwert zeigt, dass der Mittelwert durch einige wenige Proben mit sehr hohen t_{250} -Zeiten beeinflusst ist.

Die Häufigkeitsverteilungen in Abbildung 21 zeigen, dass innerhalb der Gruppe der Referenzanlagen die Verteilung sehr ausgeglichen ist, wobei die (absolut) häufigsten Werte im Intervall $1,8 \text{ d} \leq t_{250} < 2 \text{ d}$ liegen.

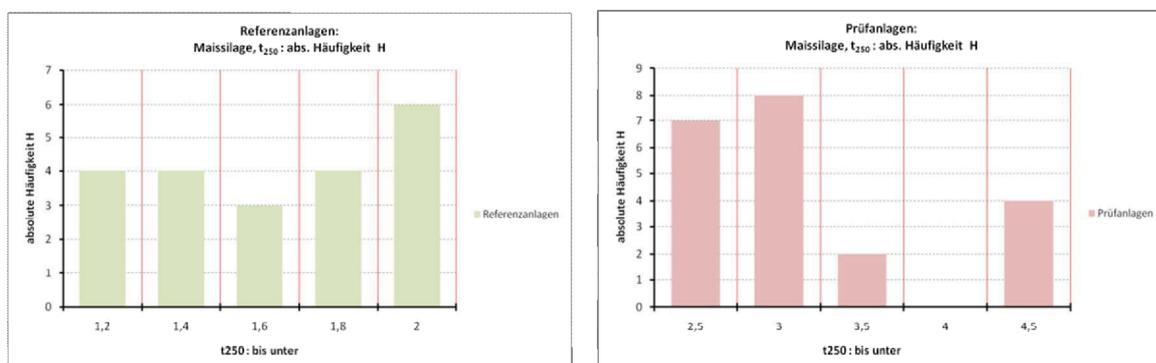


Abbildung 21: Verteilung der absoluten Häufigkeiten getrennt nach Referenz- und Prüfanlagen.

Innerhalb der Prüfanlagen ist die Gruppe mit $2,5 \text{ d} \leq t_{250} < 3 \text{ d}$ absolut am häufigsten vertreten. Hier fällt wiederum die Gruppe mit sehr niedriger Abbauaktivität und hohen t_{250} von $>4 \text{ d}$ auf. Diese Darstellungen belegen, dass t_{250} ein Parameter mit einem hohen Differenzierungsvermögen darstellt, und dass die gewählte Schwelle von $t_{250} < 2 \text{ d}$ zur Einteilung in Prüf- und Referenzanlagen eine sinnvolle Gruppierung ergibt. Da allerdings nicht von allen Anlagen eine vollständige Nährstoffanalyse vorlag, konnten auf Basis von t_{250} 19 Referenz- und 18 Prüfanlagen ausgewertet werden.

Bei Essigsäure wurde auf Basis der Häufigkeitsverteilung folgende Einteilung vorgenommen:

- $t_{50} \leq 1 \text{ d}$: Referenzanlagen
- $t_{50} > 1 \text{ d}$: Prüfanlagen

Damit ergeben sich für die Versuche mit Essigsäure Gruppenumfänge von 17 Referenz- bzw. 18 Prüfanlagen. Die Mittelwerte sowie der Streubereich sind Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8: Spannweite der ermittelten t_{50} -Werte mit Essigsäure

t_{50} in d	Referenzanlagen	Prüfanlagen
Mittelwert	0,61	1,56
Median	0,55	1,35
Min	0,28	1,02
Max	0,95	2,98

Wie bei den Ergebnissen für Maissilage streuen auch die t_{50} -Werte für Essigsäure bei den Prüfanlagen stärker als bei den Referenzanlagen. Die Häufigkeitsverteilungen in Abbildung 22 zeigen, dass innerhalb der Gruppe der Referenzanlagen die Verteilung relativ ausgeglichen ist, wobei die (absolut) häufigsten Werte im Intervall $0,5 \text{ d} \leq t_{50} < 1,0 \text{ d}$ liegen.

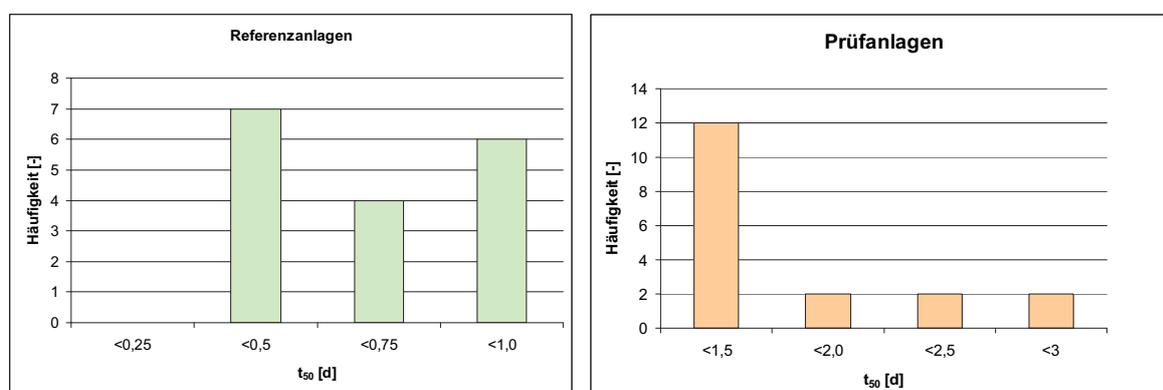


Abbildung 22: Verteilung der absoluten Häufigkeiten getrennt nach Referenz- und Prüfanlagen bei Essigsäure

Innerhalb der Prüfanlagen liegen die meisten Werte im Bereich $1,0 \text{ d} < t_{50} < 1,5 \text{ d}$, auffallend ist die Streuung im Bereich $2,0 \text{ d} < t_{50} < 3,0$.

Das Ergebnis der endgültigen Einteilung ist in Tabelle 9 zusammengefasst aufgeführt.

Tabelle 9: Einteilung in Referenz- und Prüfanlagen auf Basis der Aktivitätsparameter

Referenzanlagen (hohe bis mittlere Aktivität):	$t_{250} < 2$ Tage	19 Anlagen: davon 8 nur Nawaro
	$t_{50} < 1$ Tag	17 Anlagen: davon 8 nur Nawaro
Prüfanlagen (mittlere bis geringe Aktivität):	$t_{250} > 2$ Tage	18 Anlagen: davon 12 nur Nawaro
	$t_{50} > 1$ Tag	18 Anlagen: davon 9 nur Nawaro

4.3.2 Ableitung von Schwellenwerten

Für die weitere Auswertung wurden die Nährstoffgehalte bei Referenz- und Prüfanlagen miteinander verglichen. Um Unterschiede bei den Nährstoffgehalten von Referenz- und Prüfanlagen bewerten zu können, wurde auf Ebene der Referenzanlagen für alle Nährstoffelemente eine spezifische Konzentration als unterer Schwellenwert (SW) ermittelt, welcher als Basis diente für einen Vergleich mit den Nährstoffgehalten der Prüfanlagen. Der untere Schwellenwert wurde so gewählt, dass dieser nicht nur von einer Anlage bestimmt (z.B. die niedrigste Konzentration innerhalb der Gruppe der Referenzanlagen), sondern durch mehrere Anlagen abgesichert ist.

Als repräsentativer unterer Schwellenwert wurde das 0,25-Quantil (Quartil) ausgewählt, d.h. die Konzentration eines Nährstoffs, die von 25 % der Referenzanlagen unterschritten wird. Bei einer Gruppengröße von 19 Anlagen (Maissilage) wird der untere Schwellenwert von 5 Anlagen bestimmt, bei Essigsäure wird der Schwellenwert bei einer Gruppengröße von 17 Anlagen auf Basis von 4 Anlagen berechnet. Bei Ammonium-Stickstoff wurde nicht der untere, sondern ein oberer Schwellenwert in Form des 0,75-Quantils ermittelt, da diese Komponente bei höheren Konzentrationen hemmend wirkt. Die berechneten Schwellenwerte für die Makronährstoffe zeigt Tabelle 10.

Tabelle 10: Schwellenwerte bei Referenzanlagen für Makronährstoffe

Quantil 0,25 (0,75 NH4-N)	Makronährstoffe [g/kg TM]								
	NH4-N	N	S	P	K	Mg	Na	Ca	Fe
Essigsäure	31,2	53,3	3,88	8,40	43,2	4,73	1,00	11,5	1,71
Maissilage/Stärke	32,9	53,3	3,75	8,28	45,1	5,10	0,86	11,5	2,06

Die Schwellenwerte bei den verschiedenen Modellsubstraten unterscheiden sich kaum. Die geringsten Nährstoffkonzentrationen innerhalb der Makronährstoffe wurden bei Natrium und

Eisen gemessen. Die berechneten Schwellenwerte für Spurenelemente zeigt Tabelle 11. Der obere Schwellenwert für Ammonium-Stickstoff liegt bei etwa 32 g/kg TM, dies entspricht bei einem Trockenmassegehalt von ca. 10 % in der Fermenterbrühe einer Konzentration von 3,2 g/kg.

Tabelle 11: Untere Schwellenwerte bei Referenzanlagen für Spurenelemente (Mikronährstoffe)

Quantil 0,25 (0,75 NH4-N)	Mikronährstoffe [mg/kg TM]							
	B	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Se	Zn
Essigsäure	19,4	1,06	25,3	200	2,70	3,64	0,48	137
Maissilage/Stärke	20,9	0,83	24,1	200	2,54	3,94	0,31	133

Bei den Spurenelementen zeigen die ermittelten Schwellenwerte ebenfalls nur geringe Unterschiede zwischen den polymeren Substraten und Essigsäure. Die niedrigsten Konzentrationen wurden für die Elemente Selen, Cobalt, Molybdän und Nickel berechnet.

Um die Repräsentativität der ermittelten Schwellenwerte zu prüfen, wurden diese mit Literaturwerten aus [PREIBLER 2007] verglichen (Tabelle 12). Die Literaturwerte beruhen auf Messungen aus zahlreichen Biogasanlagen.

Tabelle 12: Vergleich von ermittelten unteren Schwellenwerten mit Literaturangaben [PREIBLER 2007]

	Na	Fe	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Se	W	Z
	mg/kg TM									
untere Schwellenwerte auf Basis "ORGA-Test"	860	2000	0,8	24	200	2,5	4,0	0,3	n.b.	1:
Richtwerte nach Preissler 2007: empfohlene Mindestwerte		1500	1	30	250	1	10	0,3	0,4	1:

Die mittels ORGA-Test ermittelten unteren Schwellenwerte stimmen gut mit den empfohlenen Mindestwerten nach [PREIBLER 2007] überein. Lediglich beim Spurenelement Nickel zeigt sich eine größere Differenz, der ermittelte Schwellenwert von 4,0 mg/kg TM ist wesentlich niedriger als der empfohlene Mindestwert von 10 mg/kg TM. Dennoch kann von einer guten Übereinstimmung der Werte gesprochen werden, die auf völlig unterschiedliche Weise ermittelt wurden.

4.4 Einfluss von Makronährstoffen und Spurenelementen auf die biologische Aktivität bei Prüfanlagen (AP 3)

Die in 4.3.2 ermittelten Schwellenwerte wurden mit den Nährstoffgehalten der Prüfanlagen verglichen. Nachfolgend werden Ergebnisse vorgestellt, bei denen deutliche Unterschiede in den Nährstoffgehalten von Referenz- und Prüfanlagen festgestellt wurden.

Innerhalb der Makroelemente wurde bei Eisen und Natrium ein Zusammenhang zwischen Abbauaktivität und Nährstoffgehalt gefunden. In Abbildung 23 sind die Ergebnisse von Referenz- und Prüfanlagen auf Basis der Aktivitätstests mit Maissilage graphisch dargestellt. Gezeigt sind die jeweiligen Gehalte der Nährstoffe im relativen Verhältnis zum Schwellenwert.

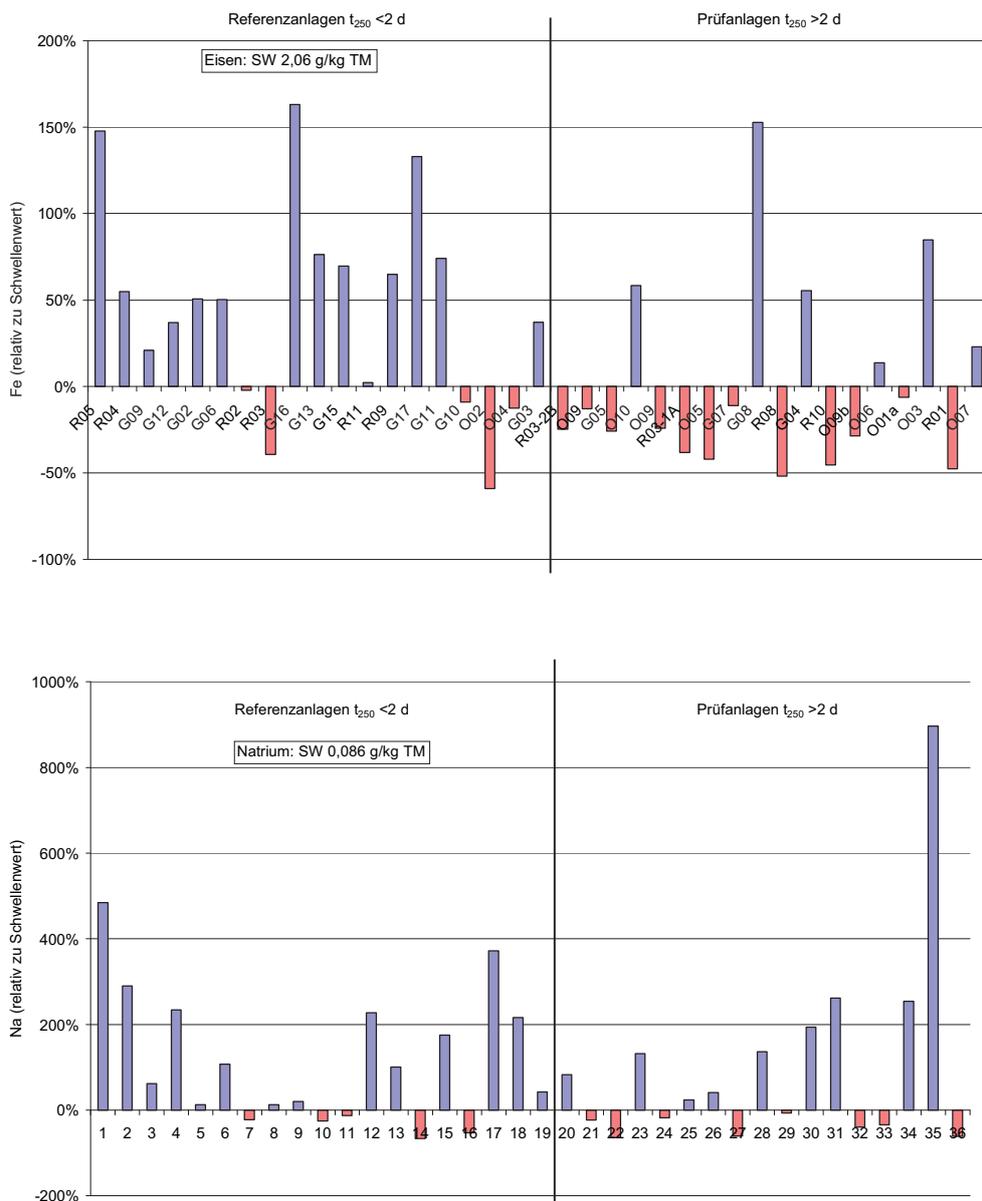


Abbildung 23: Einfluss von Eisen und Natrium bei Verwertung von Maissilage

Bei den Prüfanlagen wird der Schwellenwert für Eisen deutlich häufiger unterschritten (67 % der Anlagen) im Vergleich zu den Referenzanlagen (25 % der Anlagen). Bestätigt wird die geringere Eisenkonzentration bei den Prüfanlagen durch den Medianwert von 1,7 g/kg TM, der ebenfalls deutlich geringer ist als bei den Referenzanlagen (3,1 g/kg TM). Bei Natrium ist der Unterschied zwischen Referenz- und Prüfanlagen deutlich geringer, bei den Prüfanlagen sind es ca. doppelt so viele Anlagen, die den spezifischen Schwellenwert unterschreiten (50 % der Prüfanlagen gegenüber 25 % der Referenzanlagen).

Einen Vergleich der Spurenelemente Nickel und Cobalt mit der Abbauaktivität bei Maissilage zeigt Abbildung 24.

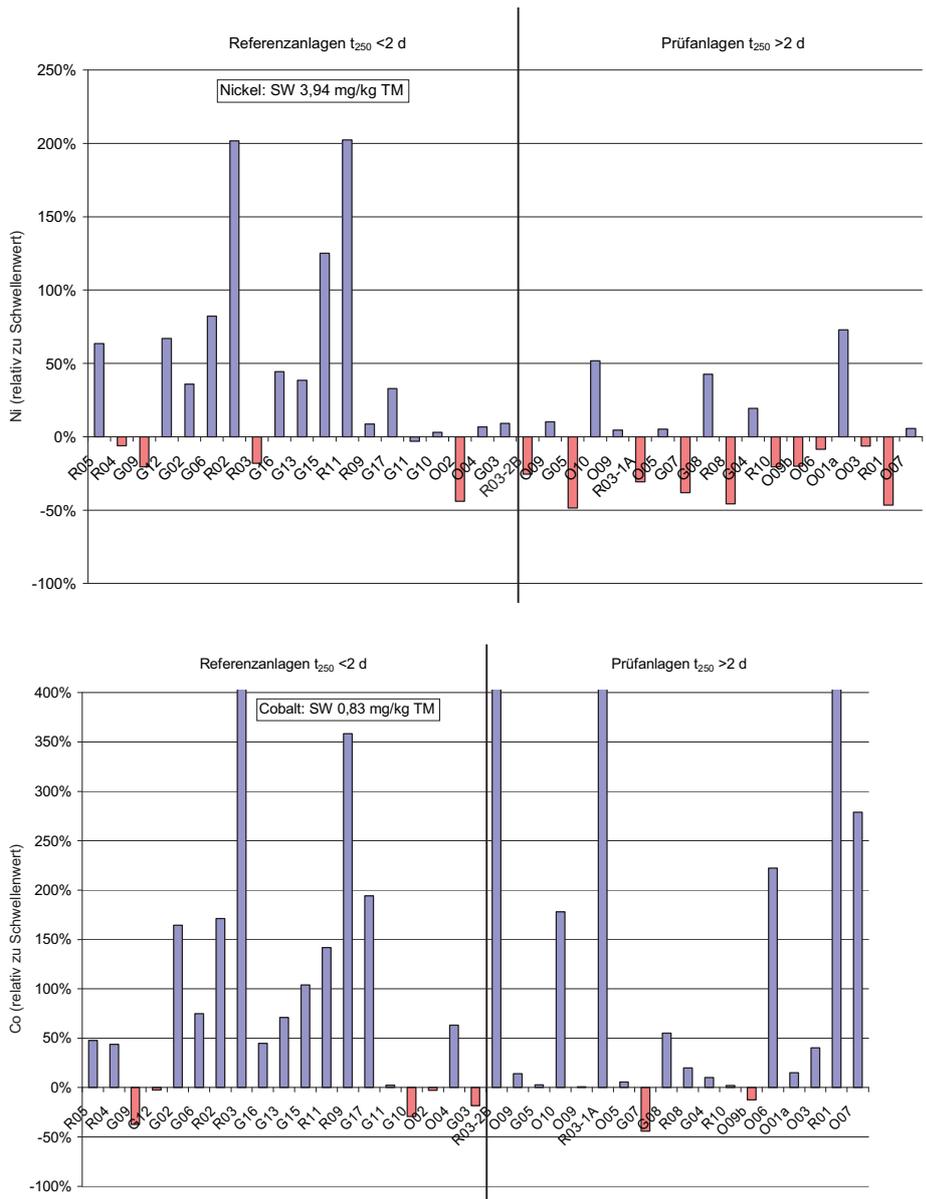


Abbildung 24: Einfluss von Nickel und Cobalt bei Verwertung von Maissilage

Auffallend ist der niedrige Nickelgehalt bei den Prüfanlagen, hier ist der Schwellenwert bei 56 % der Anlagen unterschritten im Vergleich zu 25 % bei den Referenzanlagen. Das Gesamtniveau der Nickelkonzentration ist ebenfalls auffallend niedrig bei den Prüfanlagen, der Medianwert liegt hier bei 3,65 mg/kg TM, bei den Referenzanlagen beträgt der entsprechende Wert 5,24 mg/kg TM. Die von einigen Proben gezeigte extreme Überschreitung des Schwellenwertes bei Cobalt ist auf den Einsatz von Spurenelementpräparaten bei den jeweiligen Anlagen zurückzuführen. Einige Prüfanlagen weisen trotz hoher Cobaltkonzentration eine verringerte biologische Aktivität bei Maissilage auf. Hier sind offenbar andere Parameter limitierend.

Eine analoge Auswertung der ORGA-Tests mit Essigsäure zeigt ein ähnliches Bild mit einem geringeren Unterschied bei Eisen und etwas größerer Differenz bei Natrium zwischen Referenz- und Prüfanlagen (Abbildung 25).

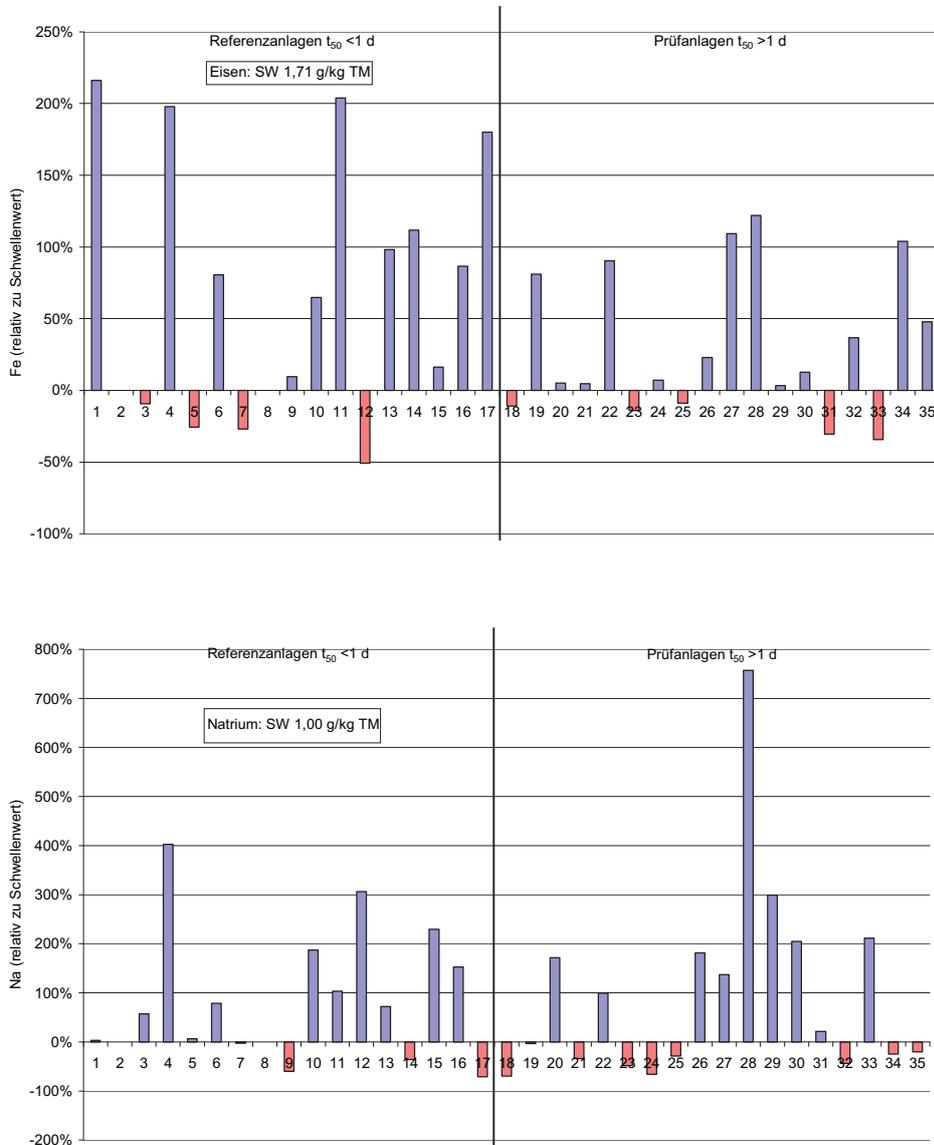


Abbildung 25: Einfluss von Eisen und Natrium bei Verwertung von Essigsäure

Offenbar wirkt ein Mangel an Eisen stärker auf die gesamte anaerobe Nahrungskette als auf die Gruppe der methanogenen Bakterien.

Ein anderes Bild zeigt die Darstellung mit Cobalt und Nickel in Verbindung mit der Abbauaktivität bei Essigsäure in Abbildung 26.

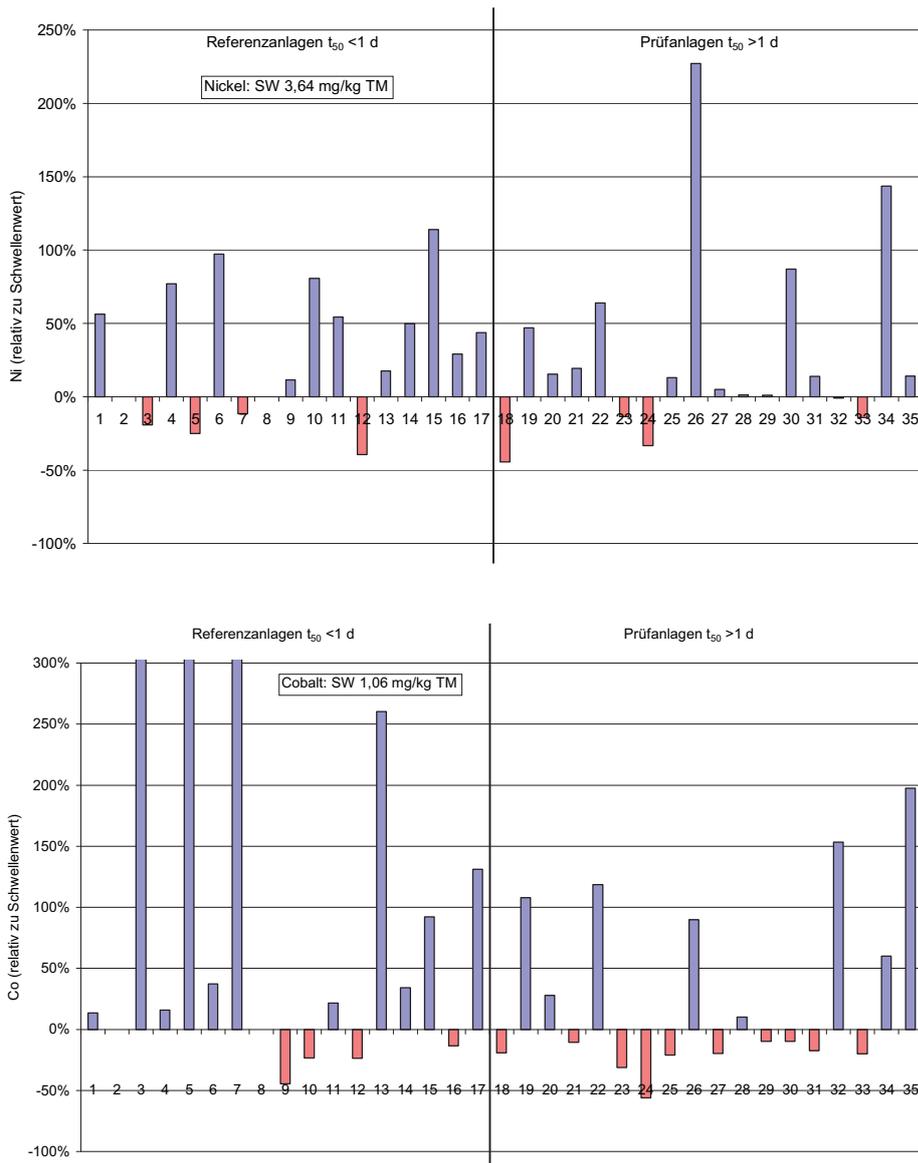


Abbildung 26: Einfluss von Nickel und Cobalt auf die Verwertung von Essigsäure

Für die methanogenen Essigsäureverwerter ist Cobalt offenbar von größerer Bedeutung als Nickel, bei den Prüfanlagen unterschreiten 56 % der Anlagen den Schwellenwert für Cobalt. Der entsprechende Medianwert bei den Prüfanlagen ist mit 0,96 mg/kg TM ebenfalls deutlich geringer als bei den Referenzanlagen mit 1,43 mg/kg TM. Es fällt auf, dass hier alle Anlagen mit Cobalt-Zufuhr zu den Referenzanlagen gehören. Bei Nickel sind die Unterschiede zwischen Referenz- und Prüfanlagen dagegen gering.

4.5 Einfluss von Ammonium-Stickstoff auf die biologische Aktivität bei Prüfanlagen (AP 3)

Um den hemmenden Einfluss von Ammonium auf anaerobe Nahrungskette zu untersuchen, wurde wiederum die Klassifizierung der ORGA-Testergebnisse in Referenz- und Prüfanlagen herangezogen. Da Ammonium in diesem Fall als Hemmstoffkomponente eingestuft

wurde, wurde in diesem Fall ein oberer Schwellenwert in Form des 0,75-Quantils ermittelt, d.h. die Konzentration an Ammonium-Stickstoff, die von 25 % der Referenzanlagen überschritten wird. Als oberer Schwellenwert wurde ein Gehalt von 31,2 g/kg TM (ORGA-Test mit Essigsäure) bzw. 32,9 g/kg TM (ORGA-Test mit Maissilage) ermittelt. Der obere Schwellenwert bildet wiederum die relative Vergleichsgröße für die Gehalte an Ammonium-Stickstoff bei den einzelnen Prüfanlagen. In Abbildung 27 ist der Einfluss von Ammonium-Stickstoff auf die Abbauaktivität bei den Substraten Maissilage und Essigsäure auf Basis der Aktivitätsparameter dargestellt.

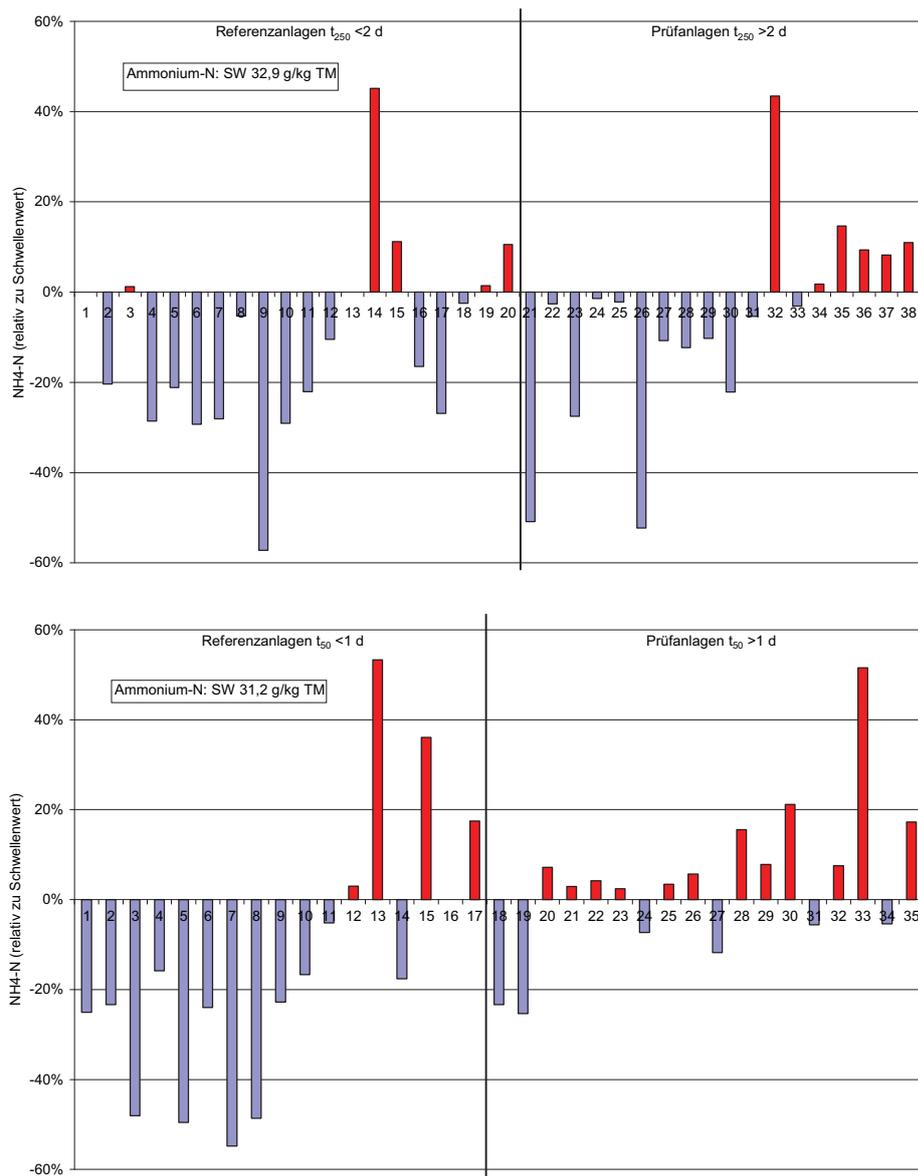


Abbildung 27: Einfluss von Ammonium-Stickstoff auf die Verwertung von Maissilage (links) und Essigsäure (rechts)

Die bei der Verwertung von Maissilage angesprochene anaerobe Nahrungskette wird in ihrer Gesamtheit nur wenig durch Ammonium-Stickstoff beeinträchtigt. Lediglich bei den Prüfanlagen mit den höchsten t_{250} -Werten scheint die Abbaukinetik durch erhöhte Ammonium-Konzentrationen negativ beeinflusst.

Dagegen wird die Aktivität der methanogenen Essigsäureverwerter bei höheren Konzentrationen von Ammonium-Stickstoff erheblich beeinträchtigt. Bei den Prüfanlagen ist der Schwellenwert für Ammonium-Stickstoff deutlich häufiger überschritten, etwa bei 67 % der Prüfanlagen im Vergleich zu 25 % bei den Referenzanlagen. Innerhalb der Referenzanlagen zeigen insbesondere die Proben mit niedrigem Gehalt an Ammonium-Stickstoff (Unterschreitung des Schwellenwertes ab ca. 20 %) eine hohe Abbauaktivität.

4.6 Fazit zu AP 3

Eine direkte Korrelation zwischen biologischer Aktivität, dargestellt durch die Parameter t_{250} bzw. t_{50} für ORGA-Tests mit Maissilage und Essigsäure, und einzelnen Nährstoffgehalten wurde nicht gefunden. Um den Einfluss einzelner Nährstoffelemente auf die biologische Aktivität dennoch näher untersuchen zu können, wurden die Biogasanlagen auf Basis der Aktivitätsparameter t_{250} und t_{50} in zwei etwa gleich große Gruppen, Prüfanlagen und Referenzanlagen unterteilt. Auf Ebene der Referenzanlagen wurden für jeden Nährstoffparameter untere Schwellenwerte auf Basis des 25 %-Quantils ermittelt, welche mit den Nährstoffgehalten der Prüfanlagen verglichen wurden. Eine Ausnahme bildet der Makronährstoff Ammonium, der in diesem Fall über die Hemmwirkung beurteilt und ein oberer Schwellenwert in Form des 75 %-Quantils berechnet wurde.

Die Auswertung ergab Einflüsse bestimmter Makronährstoffe und Spurenelemente auf die biologische Aktivität. Während Eisen als Nährstoffelement offenbar von der gesamten anaeroben Nahrungskette benötigt wird, scheint Natrium eher für die methanogenen Essigsäureverwerter am Ende der Nahrungskette von Bedeutung.

Innerhalb der Palette der untersuchten Spurenelemente erwiesen sich Nickel und Cobalt als wichtigste Mangelfaktoren. Die Auswertung auf Basis t_{250} (Maissilage) geben Hinweise auf eine Beeinträchtigung der Abbauaktivität der gesamten Nahrungskette bei einem Mangel an Nickel. Bei Cobalt wurde ein Einfluss auf die Essigsäure-verwertenden Methanbildner festgestellt, deren Aktivität bei sinkenden Cobalt-Konzentrationen verringert ist.

Eine Hemmung der Abbauaktivität wurde bei steigenden Ammonium-Konzentrationen festgestellt. Der Hemmeffekt war in den Tests mit dem Modellsubstrat Essigsäure stärker ausgeprägt als bei den Untersuchungen mit Maissilage. Offenbar reagieren die methanogenen Essigsäureverwerter besonders empfindlich auf erhöhte Konzentrationen an Ammonium-Stickstoff.

4.7 Ergebnisse von Aktivitätstests mit Nährstoffdosierung (AP 4)

Im Rahmen des Anlagenscreenings konnten, wie im vorangehenden Abschnitt dargelegt, einzelne Anlagen im Untersuchungsfeld identifiziert werden, bei denen eine verminderte

Abbauaktivität mit hoher Wahrscheinlichkeit durch eine Unterversorgung mit Mikronährstoffen verursacht wurde. Innerhalb dieser Anlagen wurden wiederum diejenigen ausgewählt, bei denen möglichst wenige Mangelfaktoren vorzuliegen scheinen. Mit Fermenterproben aus diesen Anlagen wurden ORGA-Tests mit gezielter Zugabe der als Mangelkomponenten identifizierten Einzelstoffe durchgeführt. Die Einzelstoffpräparate wurden als EDTA-Lösungen mit definierter Konzentration durch die *Schaumann Biotic Consult GmbH* zur Verfügung gestellt.

4.7.1 Versuche mit Einzelstoffzugabe bei FST 1

Für die Versuche an FST 1 wurden die Anlagen O-05 und O-09 ausgewählt. Die ORGA-Tests mit Einzelstoffzugabe wurden an FST 1 aus Kapazitätsgründen ausschließlich mit dem Modellsubstrat Maissilage durchgeführt.

Die Anlage O-05 zeigte bei der Probenahme im April 2010 im Rahmen des Anlagenscreenings eine verminderte Abbauleistung bei Maissilage mit einem t_{250} -Wert von 2,7 Tagen. Bei dieser Anlage wurde auf Basis der oben beschriebenen Auswertungen ein Mangel an Eisen festgestellt. In Tabelle 13 ist die Nährstoffsituation der Anlage aufgeführt, zusammen mit den entsprechenden unteren Schwellenwerten aus 4.3.2.

Tabelle 13: Nährstoffsituation Biogasanlage O-05

Nährstoffgehalt [mg/kg TM]	Natrium	Eisen	Cobalt	Nickel
Referenzanlagen: Unt. Schwellenwert (25 %-Quartil)	85,8	2058	0,83	3,94
Anlage O-05 (2010)	1210	1190	0,88	4,15

Die Anlage O-05 zeigte eine Unterversorgung bei Eisen und lag beim Spurenelement Cobalt nur knapp oberhalb des Schwellenwertes. Die übrigen Parameter zeigten keine Überladung (FOS/TAC: 0,22) und keinen Hinweis auf eine Hemmung durch Ammonium-Stickstoff (<30 g/kg TM). Im Juni 2011 erfolgte eine erneute Probenahme, wobei die Stabilitätsparameter wiederum einen stabilen Prozess zeigten. Mit diesen Proben wurden daher im ORGA-Test Parallelansätze mit Maissilage, mit und ohne Eisen-Zugabe, durchgeführt. Als Zielkonzentration wurde der Median-Wert (0,5-Quantil für Fe: 3100 mg/kg TM) aus dem Anlagenscreening ausgewählt. In Abbildung 28 ist der Verlauf der Gassummenkurven dargestellt, die rote Linie zeigt das Aktivitätskriterium t_{250} für Maissilage.

ORGA-Test mit Maissilage

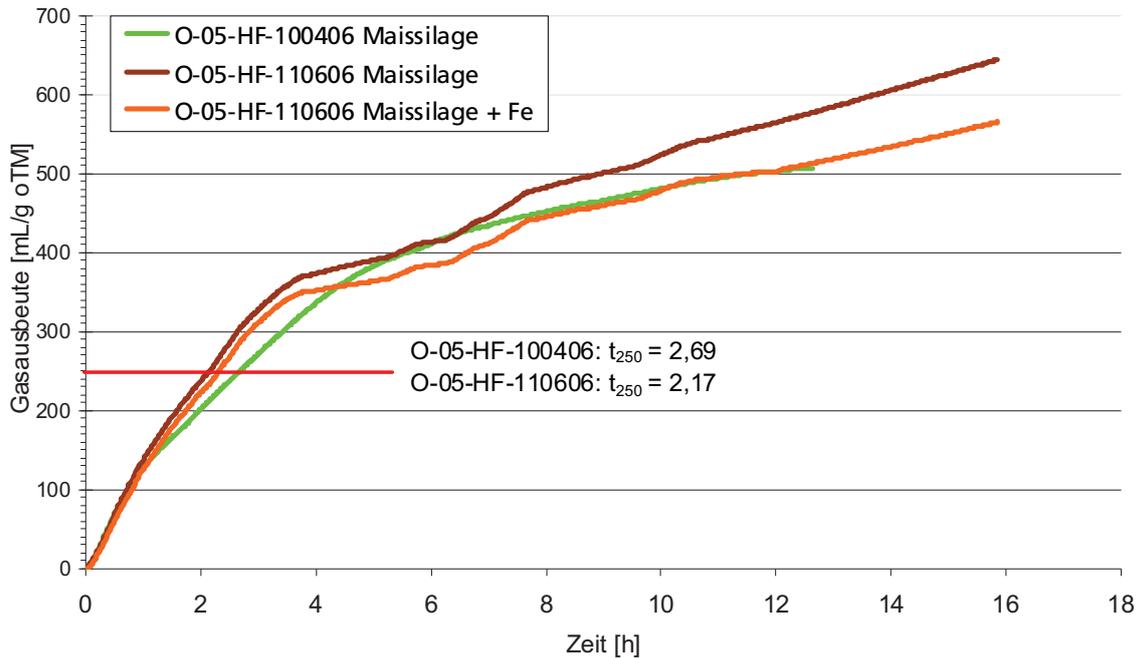


Abbildung 28: Vergleich ORGA-Test mit Maissilage mit und ohne Eisen-Zugabe

Die Fermenterproben aus 2011 zeigen eine deutlich höhere biologische Aktivität innerhalb der ersten 4 Tage als die Probe aus 2010 mit einer Verbesserung des t_{250} -Wertes von 2,69 auf 2,17. Eine Verbesserung durch die Eisen-Zugabe konnte allerdings nicht festgestellt werden, beide Proben aus 2011 mit und ohne Eisendosierung zeigten einen ähnlichen Verlauf. Um die Nährstoffsituation insgesamt beurteilen zu können, wurden die Makronährstoffe und Spurenelemente verglichen (Tabelle 14).

Tabelle 14: Vergleich der Nährstoffkonzentrationen bei Anlage O-05

Probenbez. Projekt	t250	Makronährstoffe [g/kg TM]									Spurenelemente [mg/kg TM]						
		N	S	P	K	Mg	Na	Ca	Fe	B	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Se	
O-05-HF-100406	2,69	56,1	3,93	12,9	52,3	7,17	1,21	14,3	1,19	31,4	0,88	48,9	215	4,10	4,15	1,23	
O-05-HF1-110606	2,17	58,9	3,40	12,3	52,2	7,44	1,28	14,4	1,58	28,7	1,29	43,0	231	4,43	3,73	0,85	
Vergleich Analysen 2011/2010		5,0%	-13,6%	-4,7%	-0,2%	3,8%	5,8%	0,7%	32,8%	-8,6%	46,6%	-12,1%	7,4%	8,0%	-10,1%	-30,9%	

Die Fermenterprobe aus 2011 zeigte im Vergleich zur Probe aus 2010 eine deutlich höhere Nährstoffkonzentration bei Eisen (+32,2 %) und Cobalt (+46,6 %), was nach Aussage des Anlagenbetreibers auf eine Änderung der Spurenelementzugabe zurückzuführen ist. Es ist zu vermuten, dass die höhere Aktivität der Probe aus 2011 durch die bessere Versorgung mit diesen Nährstoffen verursacht wurde, und dass daher die zusätzliche Eisenzugabe keine weitere Förderung der biologischen Aktivität im ORGA-Test bewirkt hat.

Bei der Anlage O-09 handelte es sich um eine reine Nawaro-Anlage mit einem identifizierten Mangel an mehreren Makronährstoffen und Spurenelementen. Allerdings wurde die Substratzufuhr der Anlage zu Beginn des Jahres 2011 umgestellt und zusätzlich mit Hühneretro-

ckenkot (HTK) gefüttert. Danach zeigten die Analysen eine erhebliche Steigerung der Ammonium-Konzentration und einen höheren Trockenmassegehalt (Tabelle 15).

Tabelle 15: Analysenergebnisse der Fermenterproben von Anlage O-09

Probenbez. Projekt	Ergebnisse				
	FOS/TAC	NH4-N	TS	oTS	pH
	[-]	[g/kg TM]	[%]	[% TS]	[-]
O-09-NG-100628	0,20	32,1	8,7	77,4	8,0
O-09a-NG-100712	0,17	32,2	8,9	78,7	7,9
O-09b-NG-100830	0,16	31,9	8,7	77,8	7,9
O-09c-NGA-110314	0,22	40,4	11,0	73,4	7,8
O-09d-NGB-110411	0,26	44,0	11,5	73,0	7,7
O-09e-NGB-110801	0,83	44,9	11,6	77,7	7,6

Vergleich Analysen 2011/2010 (MW) 30,6% 28,0% -4,0%

Die Ammonium-Konzentration der Proben aus 2011 waren um ca. 30 % höher im Vergleich zu den Proben aus 2010 und erreichten mit Werten >40 g/kg TM ein hemmendes Niveau. Die Hemmung der biologischen Aktivität spiegelt sich im FOS/TAC-Wert von 0,83. In Abbildung 29 sind zunächst die Gassummenkurven aus dem ORGA-Test mit Maissilage von allen Fermenterproben der Anlage O-09 im Vergleich dargestellt.

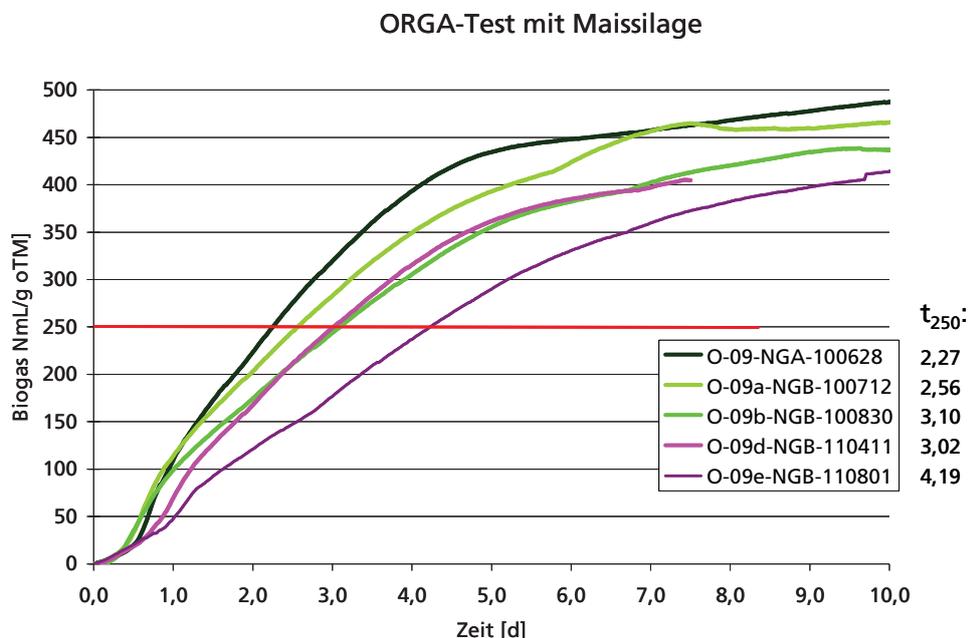


Abbildung 29: Vergleich der ORGA-Testergebnisse bei Anlage O-09

Die biologische Aktivität nahm von Juni 2010 bis August 2011 ab und war bei der letzten Probenahme im August 2011 besonders niedrig mit einem t_{250} -Wert von >4 Tagen. Die Ab-

nahme der biologischen Aktivität war nicht auf eine geringere Nährstoffversorgung zurückzuführen, wie die Analysen der Makronährstoffe und Spurenelemente zeigten. Durch die Zuführung von HTK war bei nahezu allen Nährstoffen eine Erhöhung der Konzentration festzustellen.

Als Ursache für den Rückgang der biologischen Aktivität kommt die hohe Ammonium-Konzentration in Betracht. Diese Anlage wurde daher ausgewählt, um die Wirkung eines Ammonium-Binders (N-Con, ISF GmbH) im ORGA-Test zu untersuchen. Die Zugabe des Präparates erfolgte nach Herstellerempfehlung mit knapp 20 g/kg oTM. In Abbildung 30 sind die Ergebnisse der Gassummenkurven aus dem ORGA-Test mit Maissilage, mit und ohne Ammonium-Binder, gezeigt.

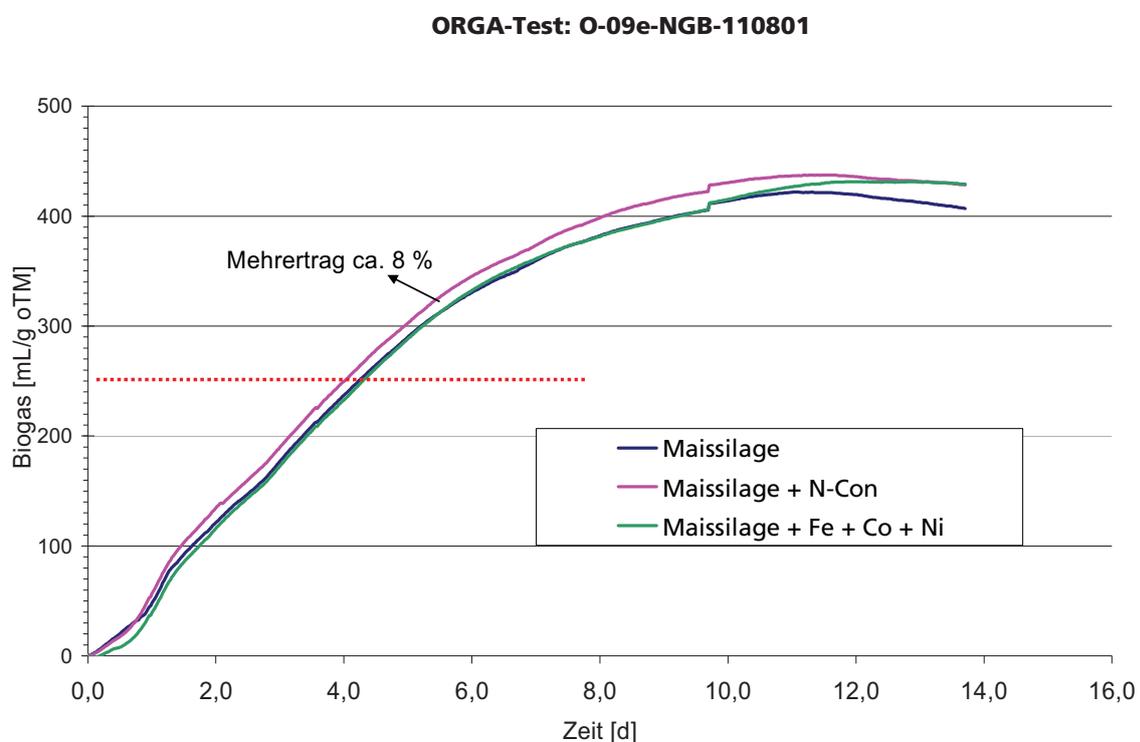


Abbildung 30: ORGA-Test mit und ohne Ammonium-Binder bei Anlage O-09

Die Fermenterprobe mit Zusatz von Ammonium-Binder zeigte einen Gasmehrertrag von ca. 8 %, allerdings wurde keine wesentliche Verbesserung des t_{250} -Wertes erreicht. Ein Parallelansatz mit Spurenelementzugabe (Fe, Co, Ni) und ohne Ammonium-Binder zeigte keine Verbesserung der biologischen Aktivität im Vergleich zum Kontrollansatz (nur Maissilage).

4.7.2 Versuche mit Einzelstoffzugabe bei FST 2

An der FST 2 wurden zunächst an zwei reinen NaWaRo-Anlagen ORGA-Tests mit Zugabe von Nährstoffen einzeln sowie in Kombination durchgeführt. Die zuzugebende Menge der identifizierten Mangel-elemente wurde auf Basis des Bedarfs-optimums nach PREISLER 2007 berechnet. Die Nährstoffgehalte und ermittelte biologische Aktivitäten der Fermenterproben

ohne Zugabe sind in Tabelle 16 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt. Aufgrund der begrenzten Anzahl der Messmodule wurde bei den Varianten nur Maissilage als Modellsubstrat eingesetzt.

Tabelle 16: Nährstoffgehalte und Mangel Elemente der Anlagen G-15 und G-13

Anlage	Probe vom	Identifizierte Mängel	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	t ₂₅₀
			[mg/ kg oTS]					[d]
G-15	05.08.2010	Cu Mn V	1,7	29	213	3,8	8,9	1,54
	12.04.2011		1,6	31	250	5,6	8,5	1,38
G-13	23.07.2010	Zn Cu Mn	1,4	24	204	3,0	5,5	1,53
	21.04.2011		2,5	26	208	4,5	7,1	1,48

Die Tabelle verdeutlicht eine verbesserte Nährstoffversorgung beider Anlagen in 2011 im Vergleich zu 2010. Demzufolge konnte in dem ORGA-Test eine Verbesserung der t₂₅₀-Werte ermittelt werden. Zwischen den zwei Probenahmen wurden Nährstoffpräparate in unregelmäßigen Zeitabständen in den Fermenter zugegeben. Dies hat zur Erhöhung der Mangankonzentration bei der Anlage G-15 und der Cobaltkonzentration bei der Anlage G-13 geführt. Erhöhte Nickel- und Molybdänkonzentrationen wurden bei beiden Anlagen festgestellt.

Um für die großtechnischen Versuche eine geeignete Anlage zu finden, wurden Versuche mit Nährstoffzugabe zusätzlich an der Anlage G-01 durchgeführt. Obwohl bei dieser Anlage auch Wirtschaftsdünger zum Einsatz kommt, wurde im Rahmen der Anlagenscreening Nickelmangel und auch eine reduzierte Aktivität festgestellt. Inzwischen wurde leider auch an der Anlage G-01 Nährstoffpräparat eingesetzt und die Ni-Konzentration von 4,3 mg kg/TS in 2010 auf 7,9 mg kg/TS in 2011 erhöht. Erhöhte Aktivität wurde im Test mit Zugabe nicht ermittelt.

Als Ursache hierfür kann einerseits die inzwischen verbesserte Versorgung der Anlagen durch Nährstoffeinsatz erwähnt werden. Andererseits wurde für die untersuchten Anlagen mittlere bis gute Aktivität ermittelt, sodass ein Verbesserungspotential nur bedingt vorhanden war. Durch weitere Überlegungen im Rahmen der regelmäßigen Treffen der FST wurden die folgenden Änderungen des Versuchsdesigns vorgenommen:

- **Verlängerung der Einwirkungsdauer der zugegebenen Nährstoffe**

Die Verwertung eines Nährstoffes beim Abbau bedeutet die Aufnahme der Ionen und meistens die Bildung von Enzymen. Dafür muss den Mikroorganismen genug Zeit zur Verfügung stehen. Die Fermenterprobe wurde nach Nährstoffzugabe mehrere Tage lang bei 38 °C inkubiert und erst nach Ablauf der Inkubationszeit der ORGA-Test durchgeführt.

▪ **Gezielte Überlastung des Abbauprozesses**

Durch das relativ klein gewählte oTS-Verhältnis zwischen Substrat und Inokulum kann im Test unter Umständen kein akuter Bedarf an Nährstoffen entstehen. Bei gezielter Überlastung des Abbauprozesses soll das Zusammenbrechen des Abbaus durch Nährstoffzugabe vermieden werden.

Die Untersuchungen mit dem geänderten Versuchsdesign wurden an der Anlage G-11 durchgeführt. Trotz des Einsatzes von Wirtschaftsdünger zeigt die Nickelkonzentration von 3,8 mg/kg TS in 2010 einen akuten Mangel. Mit einem t_{50} -Wert von 1,41 ist diese Anlage die zweitschlechteste Prüfanlage der FST 2. Auch der t_{250} -Wert von 1,8 zeigt bei den Anlagen in Göttingen eine unterdurchschnittliche Abbauleistung.

Der Versuchsplan und die Ergebnisse sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: ORGA-Testergebnisse der Anlage G-11 mit dem Modells substrat Maissilage

Behandlung mit Ni	oTS-Verhältnis	t_{150}	t_{250}
	[Substrat/Inokulum]	[d]	
ohne (erste Beprobung in 2010)	0,22	1,00	1,79
ohne	0,21	0,61	1,17
mit		0,60	1,17
ohne	0,27	0,68	1,31
mit		0,61	1,27
ohne	0,34	0,74	1,5
mit		0,64	1,35

Die deutliche Verbesserung der ORGA-Testergebnisse von 2010 auf 2011 ist auch bei dieser Anlage auf das inzwischen eingesetzte Präparat zurückzuführen. Demzufolge wurden bei der zweiten Beprobung höhere Mo-, Ni- und Co-Gehalte ermittelt.

Trotz der etwas verbesserten Nährstoffversorgung der Anlage konnte durch die Zugabe von Nickel und gezielte Überlastung des Prozesses ein eindeutiger Effekt ermittelt werden. Vor allem bei der höchsten Belastungsstufe (oTS-Verhältnis 0,34) zeigte die Variante mit Nickel-Zugabe höhere Aktivität als die Variante ohne vorherige Inkubation mit Nickel.

Aufgrund der positiven Ergebnisse der Nährstoffzugabe bei Fermenterproben der Anlage G-11 wurde diese für die großtechnischen Untersuchungen ausgewählt.

4.7.3 Versuche mit Einzelstoffzugabe bei FST 3

An der FST 3 wurde die Anlage R-08 als möglicher Kandidat für einen derartigen Versuch ausgewählt. Diese Anlage wurde im Projektverlauf bereits mehrfach untersucht. Die erste

Beprobung des Hauptfermenters (HF1) fand im Juni 2010 im Rahmen des Anlagenscreenings statt. Im ORGA-Test wurde eine verminderte Abbauleistung festgestellt:

Maissilage: t_{250} : 2,83 d

Stärke: t_{50} 3,04 d

Gleichzeitig wurden vergleichsweise niedrige Konzentrationen an Nickel und Mangan gemessen. Die Abbildung 31 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Die Anlagen sind nach t_{250} aufsteigend sortiert, die Anlage R-08 ist mit rotem Balken und rotem Datenpunkt hervorgehoben. Die Ni-Konzentration liegt bei nur 50 % des Medianwertes des Untersuchungsfeldes. Gleichzeitig wurde der Fermenter aufgrund der ORGA-Test- Ergebnisse als „Prüfanlage“ eingestuft.

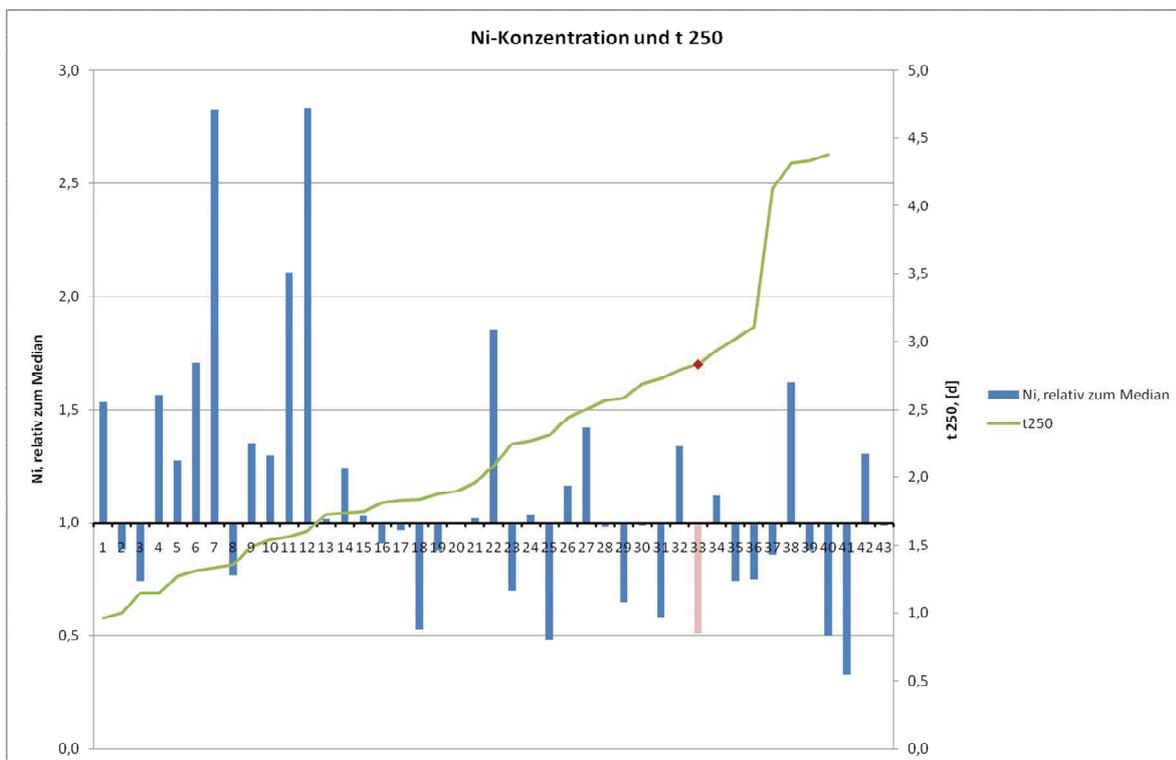


Abbildung 31: Ni-Konzentration und t_{250} ; Lage der Anlage R-08 im Untersuchungsfeld

Der gleiche Zusammenhang konnte für die Mangan-Konzentrationen gezeigt werden. Nach dem Anlagenscreening wurde daher die Anlage R-08 als Kandidat für vergleichende ORGA-Tests mit Einzelstoffzugabe ausgewählt. Der Hauptfermenter HF1 wurde im Februar 2011 erneut beprobt und ein ORGA-Test mit den Varianten entsprechend Tabelle 18 durchgeführt. Die vierfache Wiederholung jeder Variante sollte eine bessere statistische Absicherung beim Vergleich der einzelnen Varianten bewirken.

Die Dosierung der Spurenelementlösungen wurde so gewählt, dass die Optimalkonzentrationen nach PREIBLER 2007 erreicht werden. Dabei wurde unterstellt, dass seit der letzten Beprobung keine wesentlichen Änderungen eingetreten sind. Wie aus der Tabelle 19 ersichtlich ist, war die Annahme korrekt und die Zielkonzentrationen wurden erreicht.

Tabelle 18: Versuchsvarianten zum Versuch mit Einzelstoffzugabe

Substrat	Behandlung	Wiederholungszahl n
Ohne (Nullversuch)	ohne	4
Maisstärke	ohne	4
	Zugabe von Ni und Mn	4
Maissilage, getr.	ohne	4
	Zugabe von Ni, und Mn	4
Essigsäure	ohne	4
	Zugabe von Ni und Mn	4

Tabelle 19: Spurenelementkonzentrationen der Fermenterprobe sowie der behandelten Versuchsansätze

Beschreibung	FOS/TAC	pH	TM	oTM	Cu	Ni	Zn	Fe	B	Co	Mn	Mo	Se	W
			% d. FM	% d. FM	mg / kg TM									
letzte Fermenterprobe (29.6.10)	0,35	7,9	7,8%	6,3%	34,48	2,14	96,96	991,45	18,54	1,00	170,85	2,49	0,86	0,33
Fermenterprobe (Gärrest der unbehandelten Kontrolle)	0,56	6,8	6,5%	5,4%	21,74	2,13	84,04	825,18	12,19	4,04	139,88	2,68	1,97	0,42
Gärrest Behandlung (Substrat: Stärke)					24,87	21,05	94,03	994,68	12,87	4,64	334,20	3,21	2,18	0,51
Optimalwert nach Preißler					40,0	16,0	200,0	2400,0		1,8	300,0	4,0	0,5	0,6

Der Verlauf der Gassummenkurven für das Standardsubstrat Maisstärke aus dem ORGA-Test ist in Abbildung 32 dargestellt. Das Kriterium t_{250} ist zusätzlich als gestrichelte rote Linie eingezeichnet.

Abbildung 32: ORGA-Test: Vergleichsversuch mit und ohne Spurenelementzugabe bei Anlage R-08:

Ähnliche Ergebnisse konnten auch für die anderen Standardsubstrate dokumentiert werden. Bezogen auf die oben genannten Bewertungskriterien fällt die Beurteilung nicht ganz so eindeutig aus, die Ergebnisse in Tabelle 20 zeigen aber, dass tendenziell nach allen Kriterien durch die Spurenelementzugabe eine Verbesserung des Substratumsatzes gemessen werden konnte.

Tabelle 20: Zusammenfassung des Versuchs mit Einzelstoffzugabe

Parameter	Unbehandelte Kontrolle	Behandelte Probe
Stärke: t_{40} in [d]	3,44	3,27
Maissilage: t_{250} in [d]	2,85	2,70
Essigsäure: t_{50} in [d]	2,40	2,04

Trotz der eindeutigen Tendenzen ist die Fermenterprobe nach den oben genannten Kriterien noch immer als „Prüfanlage“ einzuordnen. Die Signifikanz der Unterschiede zwischen den Varianten ist aber ein wichtiger Hinweis auf eine tatsächliche Verbesserung des Substratumsatzes durch die Spurenelementzugabe. Ab ca. Versuchstag 4 ist der Unterschied der Mittelwerte von Kontrollvarianten und Behandlungsvarianten größer als der Variationskoeffizient innerhalb einer Variante.

Der Variationskoeffizient der Versuche mit Maissilage lag innerhalb der vierfachen Wiederholung bei 4,5% für die unbehandelte Kontrolle, und 4,6 % für Behandlung. Der Unterschied zwischen Kontrolle und Behandlung betrug ab Tag 4 bleibend > 6%.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch eine einmalige Spurenelementzugabe und Erhöhung der Konzentrationen an Nickel und Mangan auf die Zielwerte nach PREISLER bereits ein messbarer und statistisch signifikanter positiver Effekt auf die biologische Abbauleistung nachgewiesen werden konnte.

4.7.4 Fazit zu AP 4

Durch eine einmalige Spurenelementzugabe und Erhöhung der Konzentrationen insbesondere der Spurenelemente Nickel und Cobalt konnte mit ORGA-Tests bei einigen Fermenterproben bereits ein messbarer und statistisch signifikanter positiver Effekt auf die biologische Abbauleistung nachgewiesen werden. Die Verbesserungen sind allerdings eher gering und bewegen sich im Bereich 5-10 %. Vermutlich sind für deutliche Effekte kontinuierliche Versuche mit längerer Nährstoffdosierung notwendig, wie auch die Ergebnisse an den FST 1 und 2 andeuten. Die Ergebnisse an FST 2 zeigen, dass bei hoher organischer Belastung eine optimale Versorgung mit Spurenelementen die biologische Aktivität verbessert und den Prozess stabilisiert. Der Einfluss von Ammonium-Stickstoff als hemmende Komponente muss berücksichtigt werden und kann die positiven Effekte einer Nährstoffoptimierung überdecken.

4.8 Ergebnisse zur Spurenelement-Zugabe an Biogasanlagen (AP 5)

Im letzten Arbeitspaket wurde von jeder FST eine großtechnische Biogasanlage ausgewählt und die Nährstoffzugaben über mehrere Monate wissenschaftlich begleitet.

4.8.1 Biogasanlage in Nordrhein-Westfalen

Fraunhofer UMSICHT betreute die Versuche zur Spurenelementdosierung an einer großtechnischen Biogasanlage in Nordrhein-Westfalen. Hierfür wurde die Anlage O-02 ausgewählt. Bei der Anlage handelt es sich um eine Co-Fermentationsanlage mit Rindergülle und Maissilage als Eingangsstoffen. Die Anlage lag bei den Aktivitätswerten zwar an der unteren Grenze der Referenzanlagen, bot jedoch die Möglichkeit, zwei nahezu baugleiche und parallel betriebene Biogasfermenter zu beproben. Einer der beiden Fermenter diente als Referenzfermenter (HF1), bei dem anderen erfolgte bei gleicher Beladung eine Zufuhr ausgewählter Spurenelemente und wurde daher als Prüffermenter (HF2) bezeichnet.

4.8.1.1 Ausgangssituation und Versuchsplan

Basis für die Spurenelementzugabe waren die Analysenergebnisse aus 2010 (

Tabelle 21).

Tabelle 21: Nährstoffgehalte bei Referenzfermenter der Anlage O-02 in 2010

Nährstoffgehalt [mg/kg TM]	Natrium	Eisen	Cobalt	Nickel
Referenzanlagen: Unt. Schwellenwert (25 %-Quartil)	858	2058	0,83	3,94
Anlage O-02 (2010)	4050	840	0,81	2,21

Im Vergleich zu den berechneten Schwellenwerten aus 4.3.2 wurde bei Anlage O-02 ein Mangel an Eisen, Nickel und Cobalt identifiziert.

An der Anlage wurde beim Prüffermenter eine automatische Dosiereinrichtung installiert, die für eine gleichmäßige Zufuhr der Spurenelemente sorgen sollte. Da die Installation sich aufgrund technischer Schwierigkeiten verzögerte, konnten im Prüfzeitraum 2011 erst ab Okto-

ber eine begrenzte Anzahl Proben entnommen werden. Die Beprobung der Anlage erfolgte zu folgenden Zeitpunkten:

1. 26.04.2011: Kurz vorher wurde manuell in **beide** Fermenter **Nickel** zudosiert
2. 04.10.2011: Vor Beginn der automatischen Spurenelementdosierung
3. 21.11.2011: Nach Beginn der automatischen Dosierung von **Nickel** und **Cobalt** in den **Prüfermenter**

Es wurden ORGA-Tests mit Proben aus Prüf- und Referenzfermenter und dem Modellsubstrat Maissilage durchgeführt. Aufgrund der begrenzten Kapazität konnten bei diesen Tests der Abbau weiterer Modellsubstrate nicht parallel geprüft werden.

In den Fermenterproben wurden Trockenmasse, organische Trockenmasse, Ammoniumgehalt und FOS/TAC-Wert bestimmt, um die Betriebsstabilität zu beurteilen. Darüber hinaus wurde der Gehalt an Eisen, Cobalt und Nickel bestimmt.

4.8.1.2 Ergebnisse des Praxisversuchs

Die in den Fermenterproben gemessenen Konzentrationen der Spurenelemente zu den verschiedenen Zeitpunkten zeigt Abbildung 33.

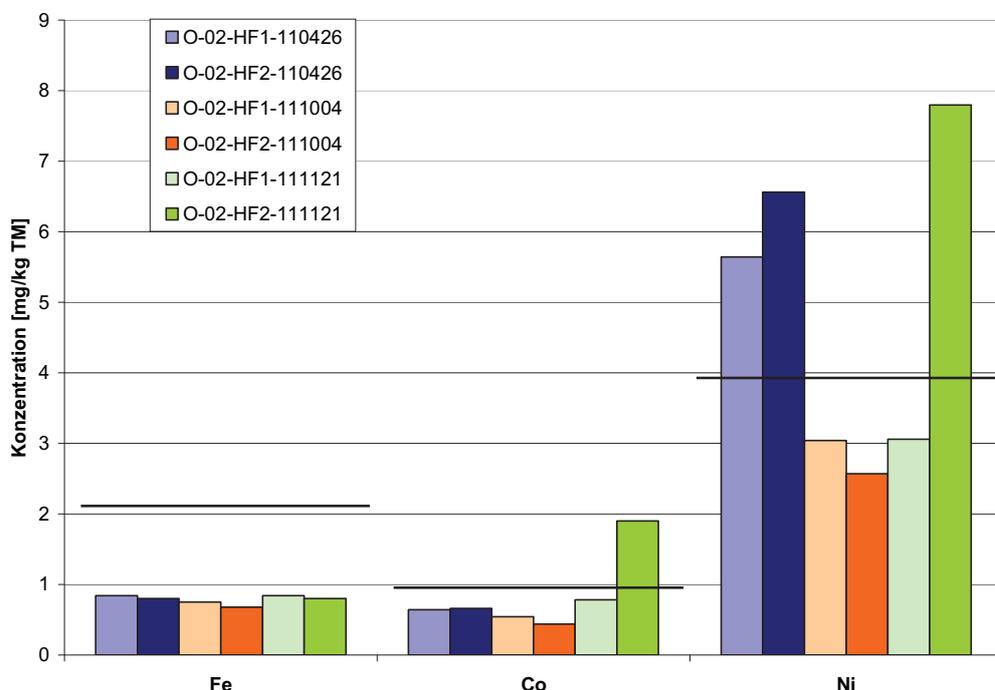


Abbildung 33: Spurenelementgehalte in Prüf- und Referenzfermenter bei Anlage O-02; waagerechte Linien: Level der jeweiligen unteren Schwellenwerte

Die Eisenkonzentration blieb über den gesamten Prüfzeitraum in beiden Fermentern konstant, da kein Eisen zudosiert wurde. Bei der ersten Beprobung im April 2011 zeigten beide Fermenter erwartungsgemäß einen erhöhten Gehalt an Nickel im Vergleich zur Probe von

2010, eine Steigerung von ca. 2 auf etwa 6 mg/kg TM (176 %) und deutliche Überschreitung des Schwellenwertes. Bei der Beprobung im Oktober 2010 war die Nickelkonzentration wieder auf ca. 3 mg/kg TM und damit unterhalb des Schwellenwertes gesunken. Nach Beginn der zweiten Dosierungsphase, diesmal nur in den Prüffermenter, zeigten die Proben vom November 2011 deutliche Unterschiede. Im Prüffermenter waren die Konzentrationen an Nickel und Cobalt um den Faktor 1,5 höher als im Referenzfermenter und lagen deutlich über den jeweiligen Schwellenwerten.

Wie sich die veränderten Spurenelemente auf die biologische Aktivität der Fermenterbrühen auswirkten, zeigt Tabelle 22.

Tabelle 22: ORGA-Testergebnisse und Analysenwerte bei Prüffermenter (HF2) und Referenzfermenter (HF1)

Probenbezeichnung	t₂₅₀	FOS/TAC	NH₄-N	Co	Ni
	d	[-]	[g/kg TM]	[mg/kg TM]	[mg/kg TM]
O-02-HF-100222	1,8	0,22	32,1	0,81	2,21
O-02-HF1-110426	2,8	0,26	32,8	0,64	5,64
O-02-HF2-110426	2,4	0,26	33,8	0,66	6,56
O-02-HF1-111004	3,8	0,30	35,2	0,54	3,04
O-02-HF2-111004	3,6	0,35	33,9	0,44	2,57
O-02-HF1-111121	3,6	0,39	33,3	0,78	3,06
O-02-HF2-111121	3,0	0,31	33,7	1,90	7,80

Die Proben beider Fermenter vom April 2011 zeigten im Vergleich zur Beprobung in 2010 eine schlechtere biologische Aktivität, ausgedrückt als t₂₅₀-Wert für das Modellsubstrat Mais-silage. Der leichte Anstieg der FOS/TAC-Werte von 0,22 auf 0,26 weist auf einen Anstieg der organischen Säuren und eine mögliche Verschlechterung der Bedingungen für die methanogenen Bakterien hin. Die Gehalte an Cobalt war zu diesem Probenahmezeitpunkt geringer als in 2010, während die Nickelkonzentration mehr als doppelt so hoch war, passend zur Dosierung. Trotz der hier ausreichenden Versorgung mit Nickel zeigte die Biologie eine verringerte Aktivität, ein deutlicher Hinweis, dass Nickel in diesem Fall nicht der allein limitierende Faktor war. Die Konzentrationen an Ammonium-Stickstoff lagen bereits 2010 an der Grenze des oberen Schwellenwertes (s. 4.3.2) und waren in 2011 um bis zu 8 % gestiegen. Diese Veränderung kann, neben einem vermuteten Mangel an Cobalt, ebenfalls zur Mindere rung der biologischen Aktivität beigetragen haben.

Die Probenahme im Oktober 2011 zeigte eine nochmalige Verringerung der biologischen Aktivität, sowohl mit einem erhöhten Aktivitätsparameter t₂₅₀ als auch mit gestiegenen FOS/TAC-Werten. Die Analysenwerte zeigen einen erheblichen Rückgang der Konzentrationen bei den Spurenelementen Cobalt und Nickel, während die Ammonium-Gehalte konstant geblieben waren. Das lässt vermuten, dass in diesem Fall die verminderte biologische Aktivität auf den Spurenelementmangel zurückzuführen war.

Nach Beginn der Dosierung von Cobalt und Nickel in den Prüffermenter zeigten die Proben vom November 2011 einen deutlichen Unterschied zwischen Referenz- und Prüffermenter. Die im Vergleich zum Referenzfermenter stark erhöhten Konzentrationen an Cobalt und Nickel im Prüffermenter spiegeln sich in den Aktivitätswerten. Der Referenzfermenter zeigte einen t_{250} -Wert von 3,6 Tagen gegenüber einem Wert von 3,0 Tagen beim Prüffermenter. Die verbesserte biologische Aktivität wird bestätigt durch einen ebenfalls geringeren FOS/TAC-Wert. Da die Konzentration an Ammonium-Stickstoff nahezu konstant geblieben war, kann die Erhöhung der biologischen Aktivität auf die verbesserte Versorgung mit Spurenelementen zurückgeführt werden. Auch wenn die Aktivitätswerte im Prüffermenter noch deutlich über dem Level der Referenzanlagen ($t_{250} < 2$ Tage, s. 4.3.2) liegen, kann vermutet werden, dass bei längerfristiger Dosierung und eventuell Ergänzung mit Eisen die biologische Aktivität weiter verbessert werden kann.

4.8.2 Biogasanlage in Niedersachsen

4.8.2.1 Ausgangssituation und Versuchsplan

Die HAWK Göttingen betreute Versuche zur Spurenelementdosierung an einer großtechnischen Biogasanlage in Niedersachsen. Auf Basis der Ergebnisse im Kapitel 4.7.2 wurde die Anlage G-11 im Rahmen des AP 5 mit dem ORGA-Test und ausführlicher Analytik der Fermenterproben begleitet. Wie bereits beschrieben, wird an der Anlage G-11 auch Wirtschaftsdünger eingesetzt, allerdings nur mit einem durchschnittlichen Anteil von 2 bis 18% und aufgrund der unregelmäßigen Lieferung nur satzweise. Als Hauptsubstrat wird Maissilage vergoren, darüber hinaus kam in dem Untersuchungszeitraum von 16.5.2011 bis 18.10.2011 Grassilage, GPS, Weizenschrot und Zuckerrübe zum Einsatz. Ein Auszug des Betriebstagebuches ist in Abbildung 34 dargestellt.

Die Verwertung des erzeugten Biogases erfolgt in zwei BHKWs, wobei das zweite BHKW nur bei ausreichender Gasmenge eingeschaltet wird.



Abbildung 34: Fütterungsplan der Anlage G-11 und Verlauf der Temperatur des Hauptfermenters

Die schwarze senkrechte Linie zeigt den Anfang der großtechnischen Untersuchungen durch FST 2. Bereits hier wurden auch die ORGA-Tests mit Nährstoffzugabe durchgeführt. Mit der blauen Linie ist der erste Einsatz des Nährstoffpräparates an der Anlage am 09.08.2011 dargestellt. Wie im Kapitel 4.7.2 beschrieben wurde, hat der Betreiber ab Dezember 2010 Nährstoffe eingesetzt. Laut seiner Aussage war der positive Effekt des Einsatzes im Dezember nach paar Wochen nicht mehr festzustellen, und um Kosten zu sparen, hat er die Zudosierungsmenge des Produktes reduziert. In dem Zeitraum von Januar bis zur zweiten Beprobung im Mai 2011 wurde somit die täglich empfohlene Menge einmal in der Woche in den Fermenter gegeben. Ab Mai bis August erfolgte die Zugabe der täglich empfohlenen Menge dann zweimal in der Woche. Dies geschah aufgrund der Erläuterung der bisherigen Ergebnisse bzw. Aufforderung zur Beteiligung an den großtechnischen Untersuchungen. Im August 2011 wurde mit der Zugabe der empfohlenen Menge der Nährstoffmischung eines anderen Herstellers begonnen. Die Dosierung des Präparates (Menge, Häufigkeit und Art der Dosierung) lagen vollständig in der Verantwortung des Betreibers und wurden als jeweils konstant vorausgesetzt.

Darüber hinaus wurde von Juni bis Ende Juli die Fermentertemperatur erhöht. Die Umstellung der Anlage auf thermophilen Betrieb hat Prozessinstabilitäten verursacht und einen Rückgang der Gasqualität zur Folge. Für die Aufnahme des Ist-Zustandes und für den weiteren Versuchsablauf ist Folgendes zu beachten:

- **Anpassung der Versuchstemperatur im ORGA-Test**

Gemäß der erarbeiteten Methodenvorschrift beträgt die Versuchstemperatur 38 °C. Um bei der untersuchten Anlage (Betriebstemperatur von 44 °C bis auf 53 °C) einen Einfluss der Temperatur auf die ORGA-Testergebnisse auszuschließen, wurden bei allen Aktivitätstests im AP 5 die Temperaturen gewählt, die bei der Probenahme vor

Ort ermittelt wurden. Dadurch konnte die Vergleichbarkeit der Ergebnisse im AP 5 gewährleistet werden. Allerdings ist ein Vergleich mit den Ergebnissen des Anlagenscreenings und mit Ergebnissen der anderen beiden FST dadurch nicht möglich.

- **Unstabile Betriebszustände**

Wie die unten dargestellten Abbildungen zeigen, wurde neben dem Rückgang der Gasqualität auch eine Anhäufung der organischen Säuren und dadurch eine Verschiebung des FOS/TAC-Verhältnisses in einen ungünstigen Bereich beobachtet. Der direkte Vergleich der Betriebszustände vor und nach dem Nährstoffeinsatz ist somit nur bedingt möglich.

Im Rahmen der großtechnischen Untersuchungen wurde an der Anlage G-11 in der Nähe der FST 2 insgesamt 23 Probenahmen und 11 ORGA-Tests durchgeführt. Eine Analyse der Fermenterproben fand im wöchentlichen Zyklus statt. Zur Auswertung des Ist-Zustandes stehen Ergebnisse von 4 ORGA-Tests zur Verfügung. Nach dem Einsatz des neuen Produktes wurden ORGA-Tests zuerst im wöchentlichen, später in zweiwöchentlichem Zyklus angesetzt.

4.8.2.2 Analytischen Begleitung und Auswertung des Betriebstagebuches

In der Tabelle 23 sind die Analysenergebnisse der Fermenterproben dargestellt. Durch die Erhöhung der Temperatur stieg das FOS/TAC-Verhältnis. Dies ist auf die erhöhten Essig- und Propionsäure-Konzentrationen (vgl. Abbildung 35) zurückzuführen. In den Proben mit den höchsten Säuregehalten wurde sogar iso-Buttersäure bestimmt. Darüber hinaus ist eine zeitlich verzögerte Steigerung der Ammonium-Gehalte zu erkennen. Die zeitliche Verschiebung hat dazu geführt, dass sich die ursprüngliche bzw. anlagentypische Konzentration erst nach mehreren Wochen nach dem Nährstoffeinsatz eingestellt hat. Es wurden über den gesamten Untersuchungszeitraum relativ konstante TS-Gehalte ermittelt. Beim organischen Trockensubstanzgehalt verdeutlichen die Ergebnisse nach dem Einsatz der Spurenelementpräparate eine deutliche Reduzierung, was auf eine bessere Umsetzung der Substrate schließen lässt. Darüber hinaus berichtete der Betreiber über eine Verbesserung der Rührfähigkeit des Fermenterinhalt.

Tabelle 23: Analysenergebnisse der Fermenterproben, Anlage G-11

Probenahme	TS [%FM]	oTS [%TS]	T [°C]	pH [-]	FOS/TAC [-]	NH ₄ -N [mg/l]
16.05.2011	8,85	74,82	47,3	7,99	0,20	1924
09.06.2011	9,34	73,79	52,9	7,86	0,25	1959
15.06.2011	9,78	74,26		7,87	0,37	2275
17.06.2011	9,8	74,23		7,82	0,44	1976
28.06.2011	9,95	75,47		7,96	0,58	2154
01.07.2011	9,63	75,44	53,3	7,94	0,55	2258
11.07.2011	9,28	74,39		7,95	0,32	2341
13.07.2011	9,33	74,13		8,02	0,24	2328
21.07.2011	9,16	75,09		7,97	0,23	2208
01.08.2011	9,63	75,72	44,6	7,70	0,22	2198
04.08.2011	9,77	74,95		7,93	0,22	2253
09.08.2011	9,68	74,41	44,3	7,75	0,23	2372
11.08.2011	10,05	74,61		8,04	0,21	2313
16.08.2011	10,25	73,99	44,2	7,81	0,20	2354
18.08.2011	10,22	72,50		7,75	0,21	2373
23.08.2011	9,62	73,35	44,2	7,72	0,20	2220
25.08.2011	9,22	72,18		7,74	0,22	2216
01.09.2011	9,53	72,36		7,75	0,21	2146
05.09.2011	9,54	72,89	44,1	7,79	0,23	2216
13.09.2011	9,23	72,51		7,75	0,20	2065
19.09.2011	9,78	72,07	44,4	7,61	0,21	2108
05.10.2011	9,50	73,21	44,8	7,63	0,21	2027
18.10.2011	9,51	71,30	44,9	7,75	0,21	2027

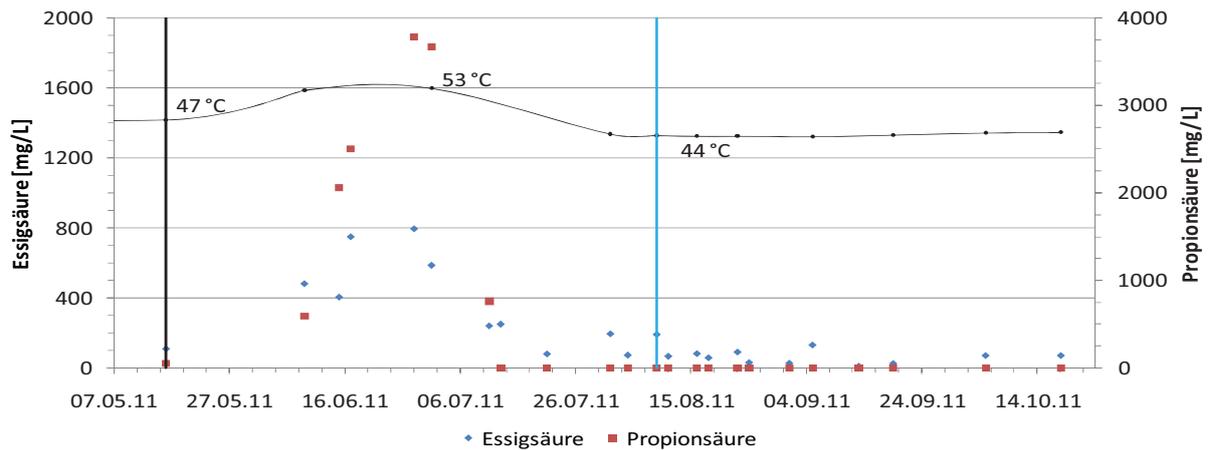


Abbildung 35: Verlauf der Fettsäurekonzentrationen, Anlage G-11

Neben analytischen Untersuchungen wurde das Betriebstagebuch in die Auswertung einbezogen. Die Darstellung der BHKW-Laufleistung in Abbildung 36 zeigt über den gesamten Versuchszeitraum, abgesehen von Wartungsarbeiten Ende Mai und Juni, eine konstante Leistung des BHKW 1 und eine mehrfach unterbrochene Leistung des BHKW 2. Aus der Abbildung geht hervor, dass nach dem Einsatz des Präparates ab August auch das zweite BHKW nahezu volle Leistung erbracht hat.

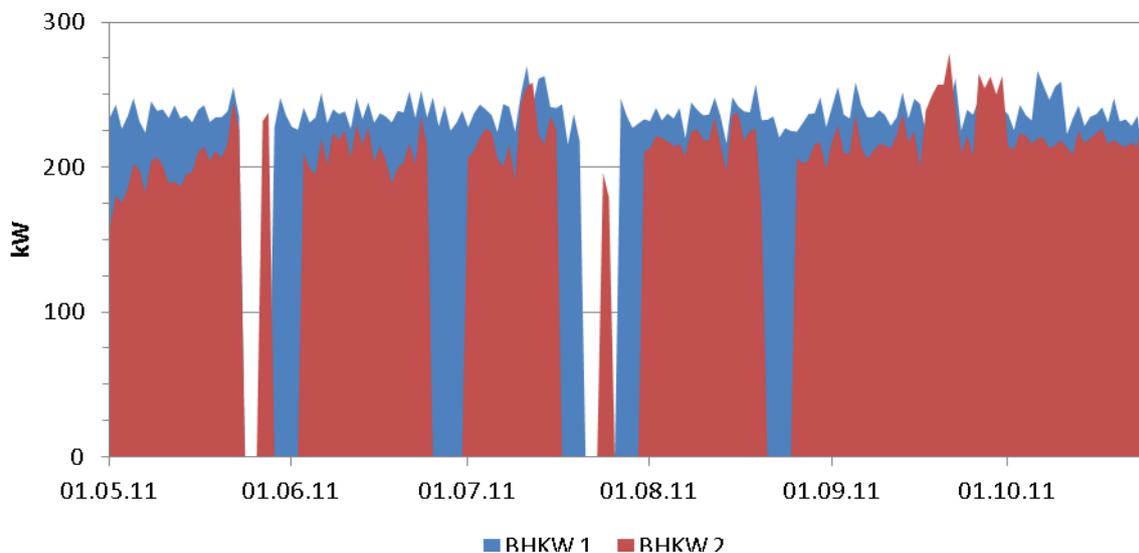


Abbildung 36: Laufleistung der BHKW an Anlage G-11

Die auf oTM bezogenen Fütterungsmengen in der Abbildung 34 zeigen die Rücknahme der Fütterung nach Auftreten der Prozessinstabilitäten. Nach dem Wiedererreichen der vorherigen Menge konnte diese wiederum leicht reduziert werden.

4.8.2.3 Analysen der Makronährstoffe und Spurenelemente

Bei allen Fermenterproben im AP5 wurden Nährstoffanalysen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 dargestellt. Für die Darstellung sind die Konzentrationen mit den im

Diagramm angegebenen Faktoren multipliziert worden, um alle Werte trotz unterschiedlicher Größenordnungen in einem Diagramm darstellen zu können. Dies hat auf die Beurteilung der Verläufe aber keinen Einfluss.

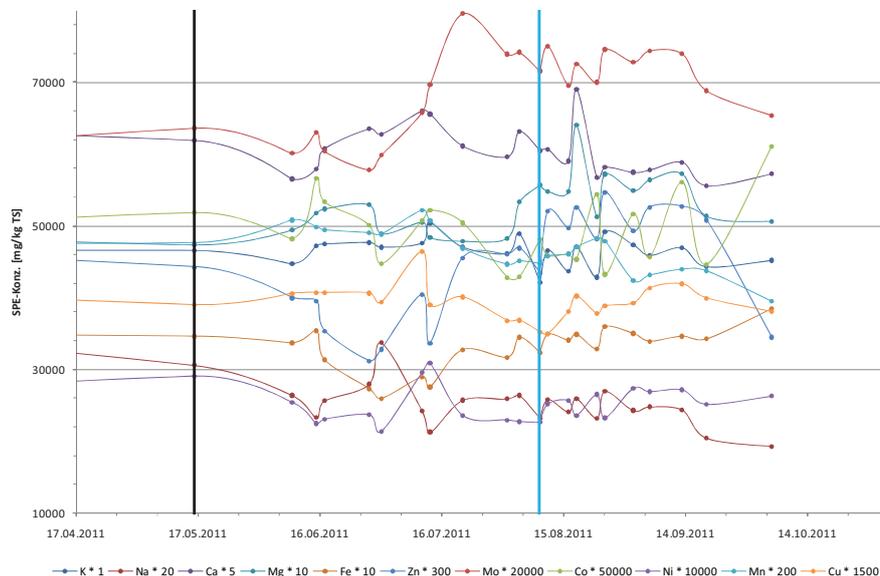


Abbildung 37: Verlauf der Nährstoffkonzentrationen in Anlage G-11

Auf die geänderten Molybdän-, Nickel- und Cobalt-Gehalte bei der Beprobung im Mai 2001 im Vergleich zu 2011 wurde im Kapitel 4.7.2 hingewiesen. Es handelte sich um eine Erhöhung der Konzentrationen um 18 % bei Cobalt, 21 % bei Molybdän und 34 % bei Nickel. Die Erhöhung der empfohlenen Menge nach der zweiten Beprobung hat zu einem weiteren Anstieg der Konzentration bei Molybdän geführt. Nach dem Einsatz des Präparates eines anderen Herstellers ab August wurden die Konzentrationen der Elemente Eisen und Zink, allerdings nur tendenziell, erhöht. Da der in 2010 festgestellte Nickelmangel inzwischen so gut wie vollständig aufgehoben wurde, war mit einem größeren Anstieg oder einer Änderung der Nährstoffkonzentrationen nicht mehr zu rechnen.

4.8.2.4 ORGA-Testergebnisse

Im Rahmen der Untersuchungen an der Praxisanlage G-11 wurde in regelmäßigen Abständen mit Hilfe des ORGA-Tests die biologische Aktivität des Fermenters ermittelt. Darüber hinaus wurde am Tag des ersten Einsatzes des Nährstoffpräparates auch ein Vergleichsversuch im Technikum der HAWK Göttingen durchgeführt. Ähnlich zu den Versuchen mit gezielter Zugabe von Mikro- und Makroelementen im Kapitel 4.7, wurde bei diesem ORGA-Test der Einfluss des einzusetzenden Produktes auf die Aktivität untersucht. Die zugegebene Menge entsprach der an der Anlage täglich einzusetzenden Menge des Flüssigpräparates. Der Test wurde als Parallelansatz (mit und ohne Zugabe von Nährstoffpräparat) gemäß

den Vorschriften durchgeführt und ist als letzte Untersuchung zur Ermittlung des Ist-Zustandes zu verstehen. Die Ergebnisse des Vergleichsansatzes sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: ORGA-Testergebnisse aus Vergleichsansatz; Anlage G-11

	a1 [ml(N)/d]	t ₄₀ [d]	t ₅₀ [d]	t ₁₅₀ [d]	t ₂₅₀ [d]
ohne Nährstoffpräparat	601	0,88	0,40	0,48	0,90
mit Nährstoffpräparat	668	0,75	0,25	0,44	0,81

Wie es aus der Tabelle hervorgeht, wurde bei allen Bewertungskriterien eine Erhöhung der Aktivität ermittelt. Auffallend ist die Verbesserung bei t₄₀ (Maisstärke) von 17 % und bei t₅₀ (Essigsäure) von 58 %. Aber auch mit Maissilage wurde durch Zugabe des Präparates eine Verbesserung der Aktivität um etwa 10 % erreicht.

Die Ergebnisse der Aktivitätstests, die im Rahmen der regelmäßigen Beprobung der Anlage G-11 stattfand, sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Die kursiv gedruckten Werte wurden bereits nach dem Einsatz des Präparates ermittelt.

Tabelle 25: ORGA-Testergebnisse, Anlage G-11

Probenahme	T [°C]	t₄₀ [d]	a1 [ml(N)/d]	t₁₅₀ [d]	t₂₅₀ [d]	t₅₀ [d]
16.05.2011	47,3			1,38	2,02	
01.07.2011	53,3	1,58	903	0,58	1,10	1,25
01.08.2011	44,6	0,85	708	0,46	0,90	0,88
09.08.2011	44,3	0,88	601	0,48	0,90	0,40
<i>16.08.2011</i>	<i>44,2</i>	<i>0,78</i>	<i>654</i>	<i>0,45</i>	<i>0,83</i>	<i>0,33</i>
<i>23.08.2011</i>	<i>44,2</i>	<i>0,73</i>	<i>621</i>	<i>0,43</i>	<i>0,79</i>	<i>0,29</i>
<i>05.09.2011</i>	<i>44,1</i>	<i>0,81</i>	<i>1091</i>	<i>0,43</i>	<i>0,82</i>	<i>0,29</i>
<i>19.09.2011</i>	<i>44,4</i>	<i>0,81</i>	<i>672</i>	<i>0,42</i>	<i>0,78</i>	<i>0,27</i>
<i>05.10.2011</i>	<i>44,8</i>	<i>0,86</i>	<i>700</i>	<i>0,44</i>	<i>0,90</i>	<i>0,19</i>
<i>18.10.2011</i>	<i>44,9</i>	<i>0,70</i>	<i>828</i>	<i>0,40</i>	<i>0,75</i>	<i>0,29</i>

Aufgrund der oben beschriebenen Temperaturerhöhung im Hauptfermenter der Biogasanlage ist der direkte Vergleich der Testergebnisse vor und nach dem Einsatz kaum möglich. Die Instabilität des Prozesses machte sich nicht nur bei der Gasqualität bemerkbar, sondern auch bei den nasschemischen Analysenwerten und bei den ORGA-Testergebnissen. Bis zum Einsatz des Präparates verbessern sich alle Aktivitätsparameter mit der Ausnahme von a1.

Nach dem Einsatz ist zwar eine weitere leichte Erhöhung der Aktivität festzustellen, diese ist aber eher auf die Normalisierung der Betriebszustände zurückzuführen. Obwohl ein direkter

Vergleich der Testergebnisse mit anderen Anlagen nicht möglich ist, weisen die Werte auf eine hohe biologische Aktivität hin. Mit weiterer Verbesserung ist kaum zu rechnen. Bei der Untersuchung des Verlaufs der Nährstoffkonzentrationen wurde eine gute Nährstoffversorgung der Anlage ermittelt, sodass auch hier kein weiteres Optimierungspotential vorhanden war.

Die ursprüngliche Fragestellung des AP5 konnte aufgrund der ungeeigneten (im Laufe der Versuche durch den Betreiber geänderten) Versuchsbedingungen nicht wie geplant bearbeitet werden. Die Änderungen der Versuchsbedingungen waren vorher nicht absehbar. Es konnte erst im Nachhinein festgestellt werden, dass die Anlage für die Fragestellung nicht geeignet war. Die Änderung der Leistungsfähigkeit der Fermenterbiologie, hauptsächlich durch geänderte Betriebstemperatur, wurde aber mit dem ORGA-Test erfolgreich aufgezeichnet.

4.8.3 Biogasanlagen in Mecklenburg-Vorpommern

Die Universität Rostock betreute Versuche zur Spurenelementdosierung an einer großtechnischen Biogasanlage in Mecklenburg-Vorpommern.

Ursprünglich sollte für den Praxisversuch eine Biogasanlage aus dem Untersuchungsfeld ausgewählt werden, für welche ein Spurenelementmangel erkannt wurde und demzufolge eine Zugabe von Spurenelementen vielversprechend erscheint. Die erstmalige Anwendung des Spurenelementpräparates sollte mit dem ORGA-Test messtechnisch begleitet werden. Da die Bedeutung der Spurenelemente mittlerweile von den Betreibern erkannt worden ist, war jedoch im Untersuchungsfeld der Universität Rostock lediglich eine Anlage mit deutlichen Mangelerscheinungen zu identifizieren (Anlage R-08). Leider bestand seitens des Betreibers trotz mehrfacher Nachfrage und umfangreicher Information keine Bereitschaft, einen derartigen Versuch durchzuführen.

Als Alternative sollte daher der Effekt einer veränderten Spurenelementdosierung auf die Fermenterbiologie untersucht werden. Mit freundlicher Unterstützung des Betreibers konnte ein derartiger Versuch an einer bisher nicht im Untersuchungsfeld vertretenen Anlage (R-12) organisiert werden.

Die Untersuchungen wurden an zwei baugleichen und unter identischen Betriebsbedingungen (Fütterungsqualität und -menge, Fermentertemperatur, Rührintervalle...) betriebenen Fermentern einer aus mehreren Modulen bestehenden Biogasanlage durchgeführt. Bei beiden Fermentern wurde bislang das gleiche Spurenelementpräparat in der gleichen Dosierung eingesetzt. Der versuchsweise Einsatz einer veränderten Rezeptur der Spurenelementmischung an einem der beiden Fermenter sollte über mindestens vier Wochen mit dem

ORGA-Test begleitet werden. Alle anderen Betriebsparameter blieben unverändert. Im Rahmen des Versuchs sollten die folgenden Fragen geklärt werden:

- Wirkt sich die veränderte Rezeptur auf die Abbauleistung der Fermenterbiologie aus, und wenn ja, in welcher Weise?
- Kann diese Veränderung mit dem ORGA-Test nachvollziehbar dokumentiert werden?
- Lässt sich die Veränderung der Rezeptur an den Spurenelementanalysen der Fermenterproben nachvollziehen?
- Kann der aus den bisherigen Projektergebnissen ermittelte Zusammenhang zwischen biologischer Abbauleistung und Bedarfsuntergrenzen für die einzelnen Spurenelemente bestätigt werden?

4.8.3.1 Versuchsplan

Der Versuch wurde im Zeitraum 30.09. – 07.11. 2011 durchgeführt. Es wurden jeweils die Hauptfermenter beprobt. In Anlehnung an die oben eingeführte Terminologie werden die beiden Fermenter als „Referenzfermenter“ bzw. als „Prüffermenter“ bezeichnet. Der Referenzfermenter wurde während des gesamten Versuchszeitraums in unveränderter Weise betrieben, beim Prüffermenter wurde nach der ersten Probenahme ein in der Rezeptur verändertes Spurenelementpräparat eingesetzt.

Die Dosierung des Präparates (Menge, Häufigkeit und Art der Dosierung) lagen vollständig in der Verantwortung des Betreibers und wurden als jeweils konstant vorausgesetzt.

Die erste Beprobung sollte den Ausgangszustand beider Fermenter dokumentieren und erfolgte am 30.09.2011, ab dem 03.10.2011 wurde am Prüffermenter mit dem Einsatz des veränderten Präparates begonnen. Die weiteren Probenahmen erfolgten wöchentlich und zwar am 10.10. / 17.10. / 24.10. / 01.11. / und 07.11.2011.

Die Rührwerke beider Fermenter wurden ca. 5 min. vor der Probenahme eingeschaltet. Aus dem Probenahmestutzen am Fermenter wurde anschließend jeweils eine Menge von ca. 15 l entnommen und verworfen, bevor die eigentliche Probe von ca. 15 l Volumen entnommen wurde. Die Proben wurden unmittelbar nach der Entnahme in das Technikum des Lehrstuhls in Rostock transportiert und dort mit dem ORGA-Test untersucht. Die Verzögerung zwischen Probenahme und Testbeginn lag einheitlich bei ca. 3 h.

Alle Fermenterproben wurden mit allen drei Standardsubstraten (Maisstärke, Maissilage getrocknet und Essigsäure) untersucht. Jede Variante wurde in dreifacher Wiederholung durchgeführt. Die Versuchsbedingungen des ORGA-Tests blieben während der gesamten Versuchsreihe unverändert:

- Probeneinwaage: 300 g_{FM}
- Zugabe Maisstärke: 3,5 g
- Zugabe Maissilage (tr.): 3,5 g

- Zugabe Essigsäure: 500 µl , zweite Dosierung nach t=3 d
- Versuchstemperatur: 38 °C
- Sofortanalysen aus der Fermenterprobe: TM, oTM, pH, FOS/TAC.
- Eine Teilprobe wurde getrocknet und gemahlen. Die Spurenelementanalyse wurde an ein externes Labor vergeben.

Zur Beurteilung der biologischen Abbauproduktivität wurden, wie oben dargelegt, die Zeitparameter t_{25} und t_{40} (Maisstärke) sowie t_{250} (Maissilage_r) ermittelt. Bei den Versuchen mit Essigsäurezugabe wurde jeweils die zweite Dosierung ausgewertet. Weil das Kriterium t_{50} bei einigen Versuchen nicht erreicht werden konnte, wurde zur Auswertung der Anstieg der Gassummenkurve herangezogen. Da die Umsetzung der Essigsäure zu Methan einer Reaktion erster Ordnung folgt, ist diese Vorgehensweise gerechtfertigt. Der Anstieg wurde für alle Versuche gleichmäßig als lineare Regression im Zeitintervall t=0 d bis t=0,6 d bestimmt und

die Anstiege in der Dimension $\frac{\text{ml(N)}}{\text{g}_{\text{OTM}} \cdot \text{d}}$ angegeben.

Tabelle 26: Zusammenfassung der ORGA-Test-Ergebnisse des Praxisversuchs

Datum		Maissilage	Stärke		Essigsäure
		t_{240} in [d]	t_{25} in [d]	t_{40} in [d]	a in [ml kg _{oTM} ⁻¹ d ⁻¹]
30.09.	Ref.	1,60	0,94	2,00	350,70
10.10.		1,31	0,85	1,94	453,08
17.10.		1,15	0,56	1,48	499,06
24.10.		0,98	0,46	1,65	495,53
01.11.		1,02	0,60	1,54	351,12
07.11.		1,00	0,52	1,33	425,07
30.09.	Prüf.	0,96	0,44	0,92	326,07
10.10.		0,75	0,35	0,79	409,94
17.10.		0,98	0,38	0,90	634,81
24.10.		0,67	0,29	0,69	584,39
01.11.		0,63	0,40	0,75	558,44
07.11.		0,71	0,50	0,88	645,12

Auffällig ist, dass der Prüffermenter schon von vornherein bei den Zeitkriterien niedrigere Werte, also eine höhere biologische Abbauproduktivität aufwies. Des Weiteren waren nach den oben beschriebenen Klassifizierungsmerkmalen beide Fermenter bereits in einem Zustand, der kaum noch Optimierungspotenzial erwarten lässt.

Der zeitliche Verlauf der Testergebnisse ist für die einzelnen Substrate in Abbildung 38 jeweils getrennt für Referenz- und Prüffermenter dargestellt.

- Der Prüffermenter zeigte beim Abbau von Stärke und Maissilage von vornherein eine höhere biologische Abbauproduktivität, die sich über den gesamten Versuchszeitraum nur geringfügig änderte.
- Der Referenzfermenter zeigte eine etwas geringere Abbauleistung, die sich über den Versuchszeitraum kontinuierlich erhöhte, ohne jedoch die Werte des Prüffermenters zu erreichen.
- Bei den Versuchen mit Essigsäure war zu Beginn kein wesentlicher Unterschied zwischen Referenz- und Prüffermenter erkennbar. Der Prüffermenter zeigte über den Versuchszeitraum eine kontinuierliche Verbesserung der Abbauproduktivität.

Das Ergebnis deutet darauf hin, dass durch die veränderte Spurenelementzugabe im Prüffermenter vor allem die Bedingungen für die Methan-bildenden Mikroorganismen verbessert wurden. Warum sich im Referenzfermenter die Abbauproduktivität über die gesamte Abbaukette (Stärke- und Maissilageabbau) stetig verbessert hat, kann ohne Kenntnis der Betriebsparameter nicht begründet werden. Es ist möglich, dass die vorangestellte Annahme der konstanten Versuchsbedingungen nicht exakt eingehalten wurde.

Ein Indiz dafür, dass die Rand- und Betriebsbedingungen nicht über den gesamten Versuchszeitraum konstant gehalten werden konnten, ist eine auffällige Abweichung der Gasbildung aus den Nullversuchen (ohne Substratzugabe) bei der Probenahme am 17.10.2011. Bei dem Nullversuch des Prüffermenters wurde hier ein um 26 % höherer spezifischer Biogasertrag gemessen. Gleichzeitig lag der spezifische Biogasertrag der Nullprobe des Referenzfermenters 10 % niedriger (jeweils gegenüber dem Mittelwert aller sechs Versuche).

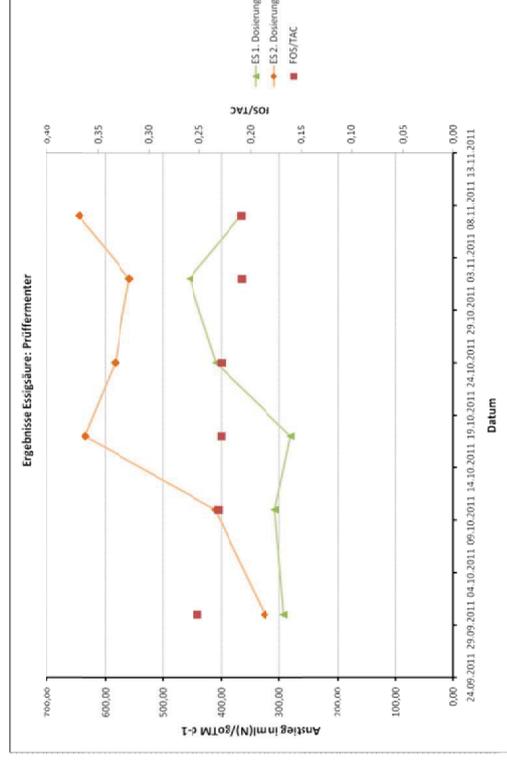
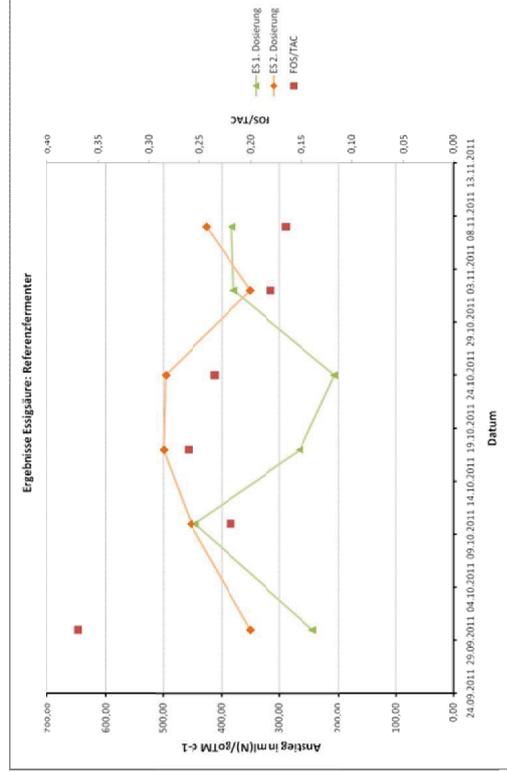
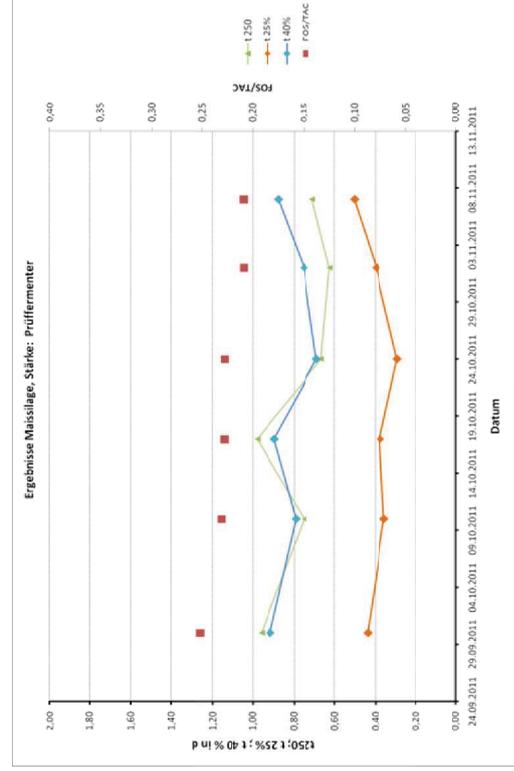
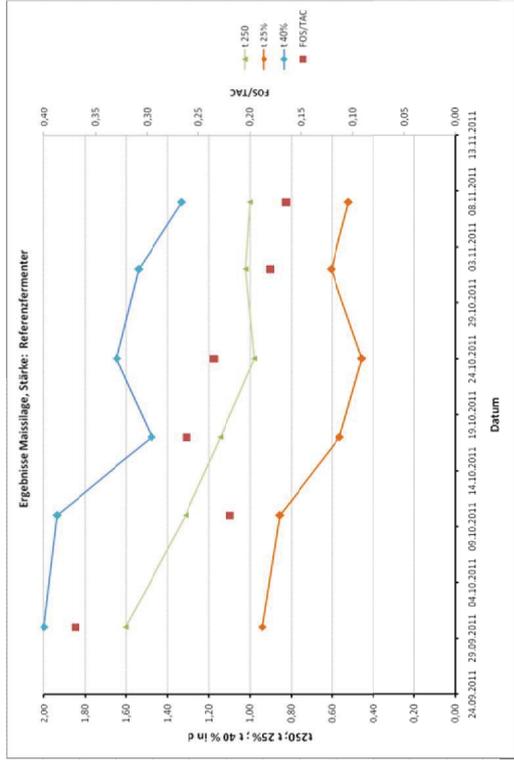


Abbildung 38: Praxisversuch: zeitliche Entwicklung der ORGA-Testergebnisse

Betrachtet man die Versuchsdaten vor dem Hintergrund der Versuchsziele und des Versuchsaufbaus, so sind die oben dargelegten Ergebnisse zunächst unerwartet. Der Referenzfermenter zeigte über die Versuchszeit trotz der angestrebten Konstanz der Betriebsbedingungen deutlichere Veränderungen als der Prüffermenter. Dies kann zum Teil durch die von Beginn an höhere Abbauaktivität des Prüffermenters erklärt werden. Insbesondere bei den Versuchen mit Maisstärke zeigte sich jedoch, dass signifikante Unterschiede im Abbauverhalten über den gesamten Versuchszeitraum vorhanden waren. In Abbildung 39 sind die mit dem ORGA-Test gewonnenen normierten Gasbildungskurven dargestellt. Der Prüffermenter (rote Kurven) zeigte gegenüber dem Referenzfermenter (blaue Kurven) deutliche Unterschiede.

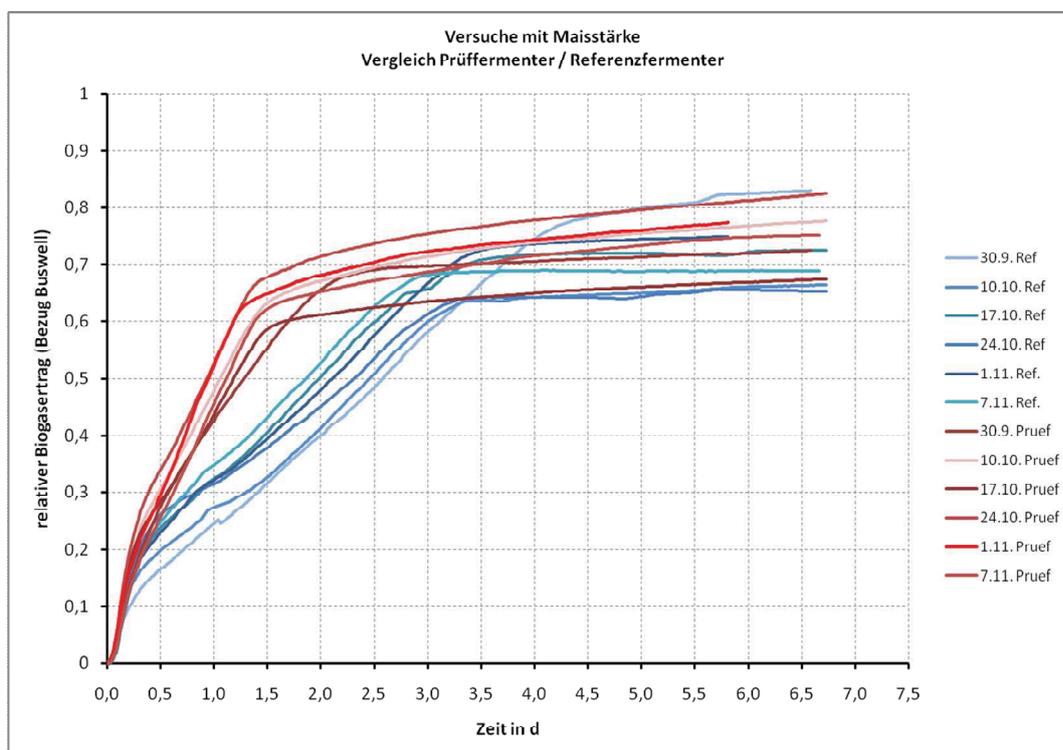


Abbildung 39: Praxisversuch: Vergleich Referenz- und Prüffermenter

Während die erste lineare Phase noch annähernd gleiche Anstiege zeigt, unterscheiden sich Referenz- und Prüffermenter deutlich in den Anstiegen der zweiten Phase. Dies bestätigt die bereits oben getroffene Feststellung, dass die beiden Fermenter sich vor allem in der Abbauaktivität der methanogenen Mikroorganismen unterscheiden. Die nach 7 d erreichten Gesamtumsätze zeigen kaum noch Unterschiede zwischen den Fermentern. Im realen Anlagenbetrieb mit Verweilzeiten von ca. 40 d dürften diese Differenzen nicht oder kaum noch auffallen. Allerdings kann beim Prüffermenter eine höhere Betriebsstabilität erwartet werden.

4.8.3.2 Analysen der Makronährstoffe und Spurenelemente

Ein wesentliches Versuchsziel war es, den Einfluss von Spurenelementen auf die Abbauaktivität der Fermenterbiologie zu dokumentieren. Der zeitliche Verlauf der Spurenelementkonzentrationen ist in Abbildung 40 dargestellt.

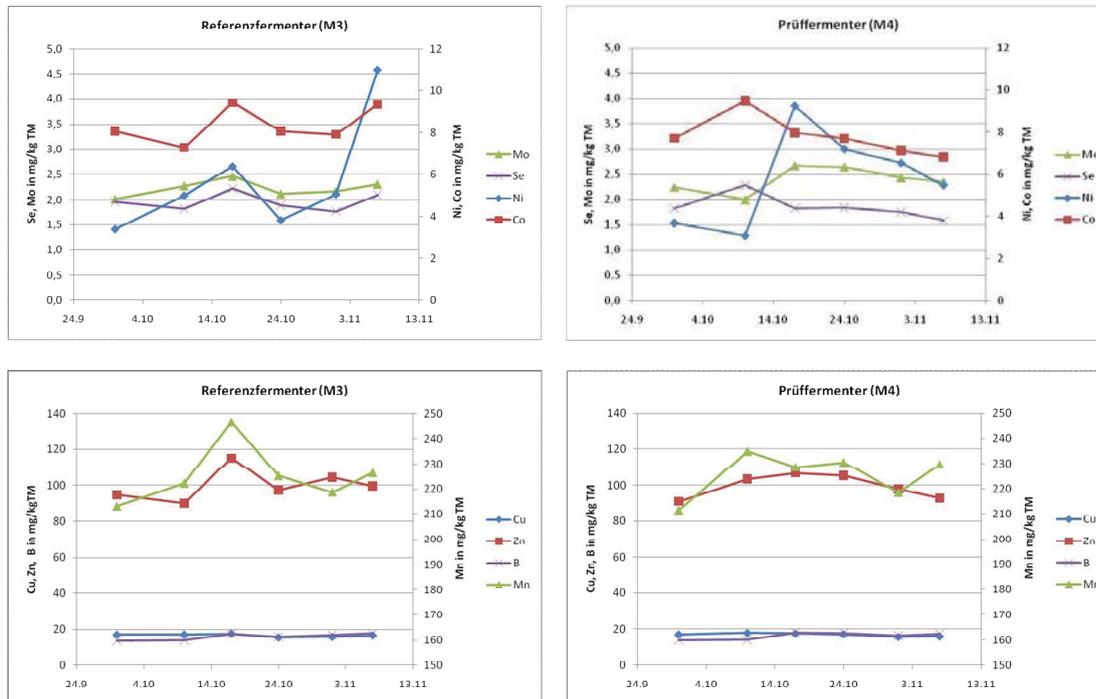


Abbildung 40: Praxisversuch: zeitlicher Verlauf der Konzentration ausgewählter Spurenelemente; links Referenzfermenter, rechts Prüfferfermenter

Unter Berücksichtigung der oben dargelegten Projektergebnisse ist die Spurenelementversorgung bereits zu Beginn des Versuchszeitraums als ausreichend einzuschätzen. Die Konzentrationen von Mo, Se, Ni und Co im Referenzfermenter blieben annähernd konstant. Die Probe vom 17.10. zeigte einen Peak bei Ni und Co. Zur letzten Probenahme wurde eine deutliche Erhöhung der Ni-Konzentration gemessen.

Im Prüfferfermenter wurde ab dem 17.10. ein sprunghafter Anstieg der Ni-Konzentration beobachtet.

Alle übrigen Spurenelemente waren bei beiden Fermentern auf annähernd gleichem Niveau und über den Versuchszeitraum nur wenig verändert. Eine Ausnahme hiervon ist die Probenahme am 17.10., bei der im Referenzfermenter ein einmaliger Anstieg der Zn- und Mn-Konzentration auftrat. Die bereits oben erwähnten Auffälligkeiten bei den Proben vom 17.10. lassen sich auch anhand der Spurenelementkonzentrationen nachvollziehen. Es kann vermutet werden, dass bei der Dosierung der Spurenelementpräparate durch den Betreiber an dieser Stelle eine Unregelmäßigkeit aufgetreten war.

Die im Praxisversuch gewonnenen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Beide Fermenter zeigten bereits zu Beginn der Versuchsperiode eine hohe biologische Abbauaktivität und eine ausreichende Spurenelementversorgung. Nennenswerte Effekte waren bei dieser Ausgangslage kaum zu erwarten.
- Es konnten mit dem ORGA-Test von Beginn an deutliche Unterschiede zwischen Referenz- und Prüffermenter gefunden werden, die sich besonders im unterschiedlichen Abbauverhalten der Stärke und in der Aktivität der Acetat-verwertenden methanogenen Mikroorganismen zeigten. Diese Unterschiede blieben über den gesamten Untersuchungszeitraum bestehen.
- Ein signifikanter Einfluss der veränderten Spurenelementzugabe im Prüffermenter auf die Ergebnisse der ORGA-Tests konnte nicht gefunden werden. Lediglich für die Methanbildner, namentlich die Acetat-verwertenden Mikroorganismen, konnte eine stetige Zunahme der Abbauaktivität festgestellt werden. Diese lässt sich jedoch nicht in den Versuchsergebnissen zum Abbau komplexer Substrate (t_{250} , t_{40}) wiederfinden.
- Die Auffälligkeiten der Proben vom 17.10. lassen vermuten, dass die Einhaltung konstanter Randbedingungen für beide Fermenter nicht oder nur ungenügend gegeben war.

4.8.4 Fazit zu AP 5

In den Praxisversuchen konnten innerhalb der beprobten Anlagen mit dem ORGA-Test deutliche Unterschiede der biologischen Aktivität zwischen verschiedenen Fermentern bzw. bei verschiedenen Betriebsphasen festgestellt werden. Die Unterschiede ließen sich allerdings nur in wenigen Fällen auf eine veränderte Versorgung mit Spurenelementen zurückführen. Die Fermenter mit Spurenelementversorgung zeigten in der Regel eine höhere Betriebsstabilität, ausgedrückt durch ein günstigeres Säureverhältnis. Insbesondere die Aktivität der Acetat-verwertenden methanogenen Bakterien konnte durch die Spurenelementzugaben verbessert werden.

Die größten Schwierigkeiten bei der wissenschaftlichen Begleitung der Spurenelementdosierung bei den Praxisanlagen war die zum Teil geringe Kontinuität beim Betrieb der Anlagen. Die Versorgung mit Spurenelementen war nicht immer konstant, zum Teil wurde innerhalb des Versuchszeitraums das Präparat gewechselt. Auch die Betriebsbedingungen wie z.B. die Temperatur wurden zum Teil variiert. Die Ergebnisse zeigen, dass bei mangelnder Einhaltung konstanter Randbedingungen über einen längeren Zeitraum die Erfassung signifikanter Effekte einzelner Spurenelemente auf die biologische Aktivität im Fermenter nicht möglich ist, da der potentiell positive Einfluss von Spurenelementen durch andere Effekte überlagert wird.

5 Diskussion und Ausblick

5.1 ORGA-Test als Aktivitätstest

Im Projektverlauf wurden Aktivitätstests mit 43 Fermenterproben von 37 Anlagen mit jeweils drei verschiedenen Standardsubstraten durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass aus der Analyse der Abbaukinetik ganz neue Aussagen zum Substratabbau durch die beteiligten Mikroorganismen möglich sind. Die zum Teil erheblichen Unterschiede im Abbauverhalten bei identischem Substrat und weitgehend konstanten Randbedingungen können mit keiner anderen derzeit etablierten Untersuchungsmethode in dieser Weise dargestellt werden. Durch die herausgearbeiteten Bewertungsparameter wurde eine einfache Quantifizierung der Versuchsergebnisse ermöglicht. Der im Kapitel 4.1.3 beschriebene Vergleichstest hat gezeigt, dass mit der erarbeiteten Untersuchungsmethodik eine hinreichend gute Vergleichspräzision erzielt werden kann. Die Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse von unterschiedlichen Laboren ist bereits jetzt gegeben.

Der ORGA-Test ist ein geeignetes Instrument, um aussagekräftige Ergebnisse zur biologischen Aktivität in Fermentern zu erhalten. Der Test ermöglicht nicht nur Aussagen zur Gesamtaktivität, durch Auswahl geeigneter Modellsubstrate können auch spezifische Gruppen der anaeroben Nahrungskette angesprochen und Informationen über ihre Aktivität gewonnen werden.

5.2 Beziehung zwischen biologischer Aktivität und Nährstoffgehalten

Die auf Basis von ORGA-Tests und parallelen Nährstoffanalysen ermittelten Ergebnisse haben den Einfluss einzelner Nährstoffparameter wie Eisen, Nickel und Cobalt auf die Aktivität der anaeroben Nahrungskette aufgezeigt. Die auf Basis des Aktivitätstests ermittelten unteren Schwellenwerte für Spurenelemente stimmen erstaunlich gut mit analogen Literaturwerten überein, die auf Analysenwerten zahlreicher Biogasfermenterproben basieren.

Darüber hinaus haben die Ergebnisse des ORGA-Tests in Verbindung mit den in den Fermenterproben gemessenen Konzentrationen an Ammonium-Stickstoff deutliche Hinweise auf eine Hemmung der Biologie, speziell der methanogenen Essigsäure-Verwerter ergeben. Bei Zugabe von Spurenelementen zwecks Förderung der biologischen Aktivität kann die positive Wirkung durch hohe Ammonium-Konzentrationen überlagert werden.

5.3 Verbesserung der biologischen Aktivität durch Nährstoffzugabe

Die Problematik der Spurenelementversorgung von Biogasanlagen wurde in den letzten Jahren von den Betreibern als solche erkannt und im praktischen Anlagenbetrieb auch mehr und mehr berücksichtigt. Professionelle Anlagenbetreuer und nicht zuletzt die Hersteller von Additiven und Zusatzstoffen sind auf diesem Gebiet tätig geworden. Auf dem Markt sind inzwischen mehrere Produkte erhältlich, die als Hauptwirkrichtung oder als Nebeneffekt eine Verbesserung der Versorgung mit Spurenelementen angeben. Obwohl zu den Bedarfsgrenzen nur wenige und zur Bioverfügbarkeit praktisch keine verlässlichen Daten vorliegen, finden diese Zusatzstoffe inzwischen breite Anwendung.

Im Untersuchungsfeld konnten dennoch einige Anlagen identifiziert werden, bei denen eine verminderte biologische Aktivität mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen Mangel an einzelnen Mikronährstoffen zurückzuführen war. Dabei konnte festgestellt werden, dass eine Unterversorgung mit essentiellen Spurenelementen auch bei Biogasanlagen mit einem Anteil von Wirtschaftsdünger im Substratmix auftreten kann. Die mit Fermenterproben von diesen Anlagen durchgeführten Vergleichstests haben gezeigt, dass eine Verbesserung der Spurenelementversorgung bereits bei einer einmaligen Zugabe einen messbar verbesserten Substratumsatz bewirken kann.

Die mit dem ORGA-Test gemessene Steigerung der biologischen Aktivität lässt sich vor allem durch einen beschleunigten Abbau der Substrate erfassen. Das lässt darauf schließen, dass durch die Zugabe von Spurenelementen vor allem die Stabilität der Biologie im Fermenter und damit des Anlagenbetriebs erreicht werden kann.

5.4 Ausblick

Perspektivisch kann das Prinzip der zeitlich hoch aufgelösten Messung der Biogasbildung auch zu einem Hemmstofftest weiterentwickelt werden. Hierzu wurden bereits erste Versuche durchgeführt und die Ergebnisse publiziert. Auch bei der Anwendung des Testverfahrens zur Detektion von Prozesshemmstoffen lässt sich zeigen, dass aus der Kinetik des Substratabbaus andere, zum Teil weitergehende Erkenntnisse gewonnen werden können als aus klassischen Batch-Tests [ENGLER 2011]. So können bereits geringe Konzentrationen von Hemmstoffen die Abbaukinetik innerhalb der ersten 48 h deutlich verändern, im Batch-Test mit einer zeitlichen Auflösung von üblicherweise >1 d. Im praktischen Anlagenbetrieb können diese Veränderungen aber nicht nachgewiesen werden. Mit einem entsprechend weiterentwickelten ORGA-Test könnten als Inhibitoren vermutete Inputstoffe in vergleichsweise kurzen Versuchszeiten geprüft und langfristige Störungen der Prozessbiologie (z.B. durch Akkumulationseffekte) bereits im Vorfeld verhindert werden.

6 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

6.1 Innovativer Beitrag der Forschungsergebnisse

Bis zu diesem Vorhaben waren noch keine standardisierten Verfahren zur kostengünstigen und zeitnahen Ermittlung und Beurteilung der mikrobiellen Aktivität für Gärprozesse verfügbar. Der in dem Projekt entwickelte ORGA-Test stellt für Biogasanlagenbetreiber eine wichtige Innovation dar. Der Test ermöglicht die zeitnahe Beurteilung der mikrobiologischen Aktivität, aus der sich Rückschlüsse auf Maßnahmen zur Betriebsoptimierung ziehen lassen.

In der Literatur gibt es wenige, in wissenschaftlichen Untersuchungen an großtechnischen Biogasanlagen abgesicherten Erkenntnisse über den Zusammenhang der Konzentration von Makronährstoffen und Spurenelementen auf die mikrobielle Aktivität und die Biogasbildung. Die Ausarbeitung dieser Zusammenhänge auf der Basis umfangreicher Messreihen und statistischer Versuchsauswertung in diesem Projekt ist die Basis für fundierte Empfehlungen zur Stabilisierung des Betriebs existierender Biogasanlagen.

Zukünftig wird hierdurch auch die Entwicklung geeigneter Fütterungsstrategien oder neuer Verfahrensvarianten zur Optimierung der Energieausbeute aus pflanzlichen Substraten in Biogasanlagen möglich. Vor dem Hintergrund der begrenzten Flächenressourcen wird durch diese Effizienzverbesserung ein wichtiger, innovativer Beitrag für die nachhaltige Energieerzeugung aus Biomasse geleistet.

6.2 Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse

Die meisten der ca. 7.000 deutschen Biogasanlagen werden von kleinen und mittleren Unternehmen oder Genossenschaften betrieben, von denen viele von den Ergebnissen dieses Forschungsprojektes profitieren.

Durch den erfolgreichen Abschluss des Vorhabens und durch Einsatz des anwendungsreifen Aktivitätstests (ORGA-Test) werden die Betreiber von Biogasanlagen in die Lage versetzt, Betriebsstörungen durch mangelhafte oder einseitige Substratzufuhr zu vermeiden und damit die Effizienz und Wirtschaftlichkeit der Anlagen zu steigern. Die regelmäßige Kontrolle der biologischen Aktivität mit dem ORGA-Test ermöglicht dem Anlagenbetreiber einen stabilen Betrieb, der unter Berücksichtigung des Nährstoffbedarfs eine Erhöhung des Substratdurchsatzes bzw. eine Verkürzung der Verweilzeit und eine effektivere Nutzung der Fermenterkapazitäten erlaubt. Der ORGA-Test wird bereits jetzt von Teilnehmern des projektbegleitenden Ausschusses routinemäßig zur Erfassung der biologischen Aktivität in Biogasfermentern eingesetzt [Fritz 2011].

6.3 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU

Aufgrund der festgeschriebenen Vergütung für die Energieeinspeisung ist die Erhöhung der Betriebsstabilität und des Substratdurchsatzes, die durch die Ergebnisse aus diesem Projekt erreicht werden können, der maßgebliche Faktor, der die Rentabilität dieser Biogasanlagen verbessert.

Die erzielte Effizienzsteigerung beim Betrieb von Biogasanlagen wirkt sich mittelbar auch positiv auf die mit der Planung befassten Firmen und Ingenieurbüros aus. Bisher aus Kostengründen gescheiterte Projekte können durch die sich aus diesem Projekt ergebenden Neuentwicklungen auch für kleinere landwirtschaftliche Betriebe ökonomisch effektiver werden. Von dieser Erweiterung des Marktes können die mit Planung und Bau beschäftigten kmU daher direkt profitieren. Weiterhin kann die verbesserte Akzeptanz der Biogasanlagentechnologie zur Verwirklichung neuer Projekte führen, die zuvor nicht umgesetzt wurden.

6.4 Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Einen Überblick über die spezifischen Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Projektes gibt folgende Tabelle:

	Ziel	Rahmen	Datum/ Zeitraum
Maßnahme A Projektbegleitender Ausschuss PA	Die Forschungsergebnisse wurden im PA ausführlich diskutiert	A1 Vorstellung des Gesamtvorhabens und erster Ergebnisse zur Methodenentwicklung des Aktivitätstests	10.09.2009
		A2 Vorstellung der ersten Ergebnisse der Arbeitspakete 1 und 2 und Diskussion des weiteren Vorgehens	16.09.2010
		A3 Überblick und Diskussion der Gesamtergebnisse	09.11.2011

Maßnahme B

Veröffentlichungen
(Referenzen s.u.)

Ergebnistransfer in die Wirtschaft	B1 Vortrag beim „3. Rostocker Bioenergiefo- rum“	14.10.2009
	B2 Vortrag beim Biogas Innova- tionskongress	17.06.2010
	B3 Vortrag bei Gülzower Fach- gespräch	29.09.2010
	B4 Vortrag auf »3rd Interna- tional Conference on Asian- European Environmental Technology & Knowledge Transfer« in Hefei, China	13. – 14.05.2010
	B5 Vortrag beim Biogas Innova- tionskongress; Auszeich- nung des Beitrages mit dem Biogas-Innovationspreis	12.05.2011
	B6 Poster bei Proceedings of the 19th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin	06. – 10.06.2011
	B7 Vortrag auf 8. Biogastagung, Dresden	28. – 29.09.2011
	B8 Vortrag auf Konferenz „Re- generative Energien als Zu- kunftstechnologien“, Köthen	13. – 14.10.2011
	B9 Poster bei Anwenderforum Biogasanlagen, Regensburg	23.11.2011

Maßnahme C Akademische Lehre und berufliche Weiterbildung	Vermittlung der Ergebnisse aus erster Hand an die Studierenden durch die enge Verzahnung von Forschung und Lehre	C1 Lehrtätigkeit an der HAWK, Göttingen (Achim Loewen) C2 Lehrtätigkeit an der Ruhruni- versität Bochum (Stephan Kabasci, Ute Merrettig- Bruns) C3 Lehrtätigkeit an der Universi- tät Rostock (Michael Nelles)	laufend
--	---	---	---------

Veröffentlichungen:

B1: ENGLER, N., FRITZ, T., NELLES, M., MERRETIG-BRUNS, U., FEHER, A.
 (2009)

Der Rostocker Aktivitätstest – Entwicklung eines Testverfahrens zur praxisnahen
 Beurteilung der Fermenterbiologie von NawaRo-Biogasanlagen.
 3. Rostocker Bioenergieforum, Tagungsband, 229-236.

B2: ENGLER, N. (2010)

Der Rostocker Aktivitätstest - eine Methode zur praxisnahen Bewertung der
 Fermenterbiologie zur Beurteilung von Prozesshilfsstoffen und potenziellen Inhi-
 bitoren; in: Tagungsband „3. Biogas Innovationskongress“, 17.06.2010 in Osnab-
 rück;

Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), ProFair Consult+Project GmbH; 59-66

Die in diesem Forschungsprojekt erarbeitete Methode ist eine Weiterentwicklung des
 Rostocker Aktivitätstests und wird im Folgenden unter der Kurzbezeichnung „ORGA-
 Test“ als Akronym für **O**berhausen-**R**ostock-**G**öttinger **A**ktivitätstest publiziert.

B3: ENGLER, N., NELLES, M., MERRETIG-BRUNS, U., FEHER, A., FRITZ, T.
 (2010)

Der ORGA-Test : Entwicklung eines Testverfahrens zur praxisnahen Beurteilung
 der Fermenterbiologie von NaWaRo- Biogasanlagen;

in: Gülzower Fachgespräch “Einsatz von Hilfsmitteln zur Steigerung der Effizienz
 und Stabilität des Biogasprozesses” am 29.09.2010 in Gülzow;

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 32-44

- B4:** LOEWEN, A.; LOEWE, K.; GANAGIN, W.; FEHER, A. (2010)
 Technological Approaches to Improve the Efficiency of Bioenergy Plants;
 in: Proceedings of the »3rd International Conference on Asian-European Environmental Technology & Knowledge Transfer«;
 Hefei, China, 13.-14. Mai 2010
- B5:** Merrettig-Bruns, U.; Kabasci, S.; Feher, A.; Loewen, A.; Engler,N.; Nelles, M. (2011)
 „ORGA-Test - standardisiertes Testverfahren zur Bestimmung der biologischen Aktivität in Biogasfermentern zur Ermittlung von Hemmwirkungen und Mangelerscheinungen“; in: Tagungsband „4. Biogas Innovationskongress“, 12. – 13.05.2011 in Osnabrück;
 Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), ProFair Consult+Project GmbH;
- B6:** Engler,N.; Merrettig-Bruns, U.; Feher, A.; Fritz, Th.; Nelles, M. (2011)
 “Trace Element Concentrations and Biological Activity in Biogas Digesters“;
Poster und Kurzbeitrag in: Proceedings of the 19th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin, 6.-10.6. 2011 ISBN 978-8889407554
- B7:** Engler, N.; Merrettig-Bruns, U.; Feher, A.; Nelles, M. (2011):
 Der ORGA-Test: Entwicklung eines Testverfahrens und Einsatz zur Prozessoptimierung von Biogasanlagen, Vortrag und Beitrag in: Bilitewski, B.; Werner, P.; Dornack, C.: 8. Biogastagung Dresden, Tagungsband zur 8. Biogastagung 28.-29. September 2011 in Dresden, S. 231-242, ISBN 978-3-934253-73-5 (09/2011).
- B8:** Engler,N.; Merrettig-Bruns, U.; Feher, A.; Fritz, Th.; Nelles, M. (2011)
 „Entwicklung , Validierung und Anwendung eines Testverfahrens zur Quantifizierung der biologischen Aktivität in NaWaRo- Biogasfermentern“, Vortrag und Beitrag in: Konferenz: 120 Jahre Ingenieurausbildung in Köthen „Regenerative Energien als Zukunftstechnologien“ Köthen, 13. / 14. Oktober 2011
- B9:** Merrettig-Bruns, U.; Kabasci, S.; Feher, A.; Loewen, A.; Engler,N.; Nelles, M. (2011)
 „Biologische Aktivität und Spurenelementkonzentrationen in Biogasfermentern“, in: OTTI Anwenderforum Biogasanlagen, 23.11.2011 in Regensburg

7 Literaturverzeichnis

- BGK 2006 Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. (Hrsg.): Methodenbuches zur Untersuchung organischer Düngemittel, Bodenverbesserungsmittel und Substrate, 5. Auflage 2006
- ENGLER 2011 Engler, N.; Merrettig-Bruns, U.; Feher, A.; Fritz, Th.; Nelles, M.: „Der ORGA-Test: Entwicklung eines Testverfahrens zur praxisnahen Beurteilung der Fermenterbiologie von NawaRo-Biogas-anlagen“, Beitrag in: Gülzower Fachgespräche – Einsatz von Hilfsmitteln zur Steigerung der Effizienz und Stabilität des Biogasprozesses, Bd. 35, S. 32-44; FNR (Hrsg.)
- FACHBERGER ET AL. 1997 Fachberger H., Wiedner G., Leitgeb R.: Nähr- und Mineralstoffgehalt von Grundfuttermitteln in Österreich - Datenbasis des Futtermittellabors Rosenau der Nö. Landes-Landwirtschaftskammer, In: Alpenländisches Expertenforum "Grundfutterqualität und Grundfutterwerbung" BAL Gumpenstein 21.-22.01.1997, 27-35
- FNR 2005 Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.): Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung, Leipzig 2004
- FNR 2011 <http://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-und-fakten/bioenergie/biogas/entwicklung-biogasanlagen.html>
- FRITZ 2009 Thomas Fritz : *Entwicklung, Implementierung und Validierung eines praxisnahen Verfahrens zur Bestimmung von Biogas- bzw. Methanerträgen*; Dissertation; Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät ; Rostock, 2009
- FRITZ 2011 Mündliche Mitteilung am 09.11.2011
- GAGERN 2005 Gagern W.: Rationsberechnung zur Kontrolle der Einhaltung der Höchstwerte für Zusatzstoffe - Rinder-, Landesamt für Verbraucherschutz und Landwirtschaft Brandenburg, In: Klausurtagung Futtermittelkontrolle Seddiner See, Seddiner See 2005
- KRATZ 2006 Kratz S.: Humusdünger?, Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde (FAL), Braunschweig 2006
- KÜHNEN UND GOLDBACH 2004 Kühnen V., Goldbach H.E.: Schwermetallbilanzen verschiedener Betriebstypen: Eintragswege, Flüsse, Minderungspotential, Landwirtschaftliche Fakultät der Universität Bonn, Schriftenreihe des Lehr- und Forschungsschwerpunktes USL 11, Bonn 2004

- LANGHANS 2007 Langhans, G.; Kontinuierliche Trockenfermentation zur Monovergärung von nachwachsenden Rohstoffen, Manuskript eines Vortrags, gehalten auf der Fachtagung „Große Biogasanlagen - Neue Technologien und Verfahren, innovative Anwendungen und Praxisbeispiele“, Kassel, 11. Mai 2007
- MAY UND RICHARDT 2004 May S. und Richardt W.(2004): Futterwert und Qualitäten der Silagen aus der Ernte 2003 und Schlussfolgerungen für 2004, Vortragsunterlagen, Sächsischer Landeskontrollverband e.V. 2004
- Preißler 2007 Preißler D., Lemmer A., Oechsner H. und Jungbluth: Güllefreie Vergärung von Maissilage, Landtechnik 62 3, 2007
- PREIBLER 2008 Patent Nr. DE 10 2007 025 155 „Verfahren zur Biogaserzeugung“ ; Offenlegungsschrift beim Deutschen Patentamt vom 4.12.2008
- VDLUFA (I) Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e.V. (Hrsg.) : *Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik Band III Die Chemische Untersuchung von Futtermitteln* VDLUFA- Verlag, Darmstadt 2007
- VDLUFA (VIII) Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e.V. (Hrsg.) : *Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik Band VIII Umweltanalytik* 4. Auflage, VDLUFA- Verlag, Darmstadt 2011
- WEILAND 2006 Weiland, P. Rieger, Ch. : „Prozeßstörungen frühzeitig erkennen“ in : *Biogas-Journal*,04/2006 S. 18-20, Freising 2006

8 Anhang

8.1 Beschreibung der Biogasanlagen

Grün markiert: reine NaWaRo-Anlagen

8.1.1 Biogasanlagen in Nordrhein-Westfalen

Probenbez.	Wirtschaftsdünger	Anteil an Gesamtbeladung	Nawaro	Anteil an Gesamtbeladung	Sonstige Zusätze
O-01-HF-100208 O-01a-HF-100726	Rindergülle, Schweinegülle	30 %	Maissilage, Lieschkolbenschrot	70 %	
O-02-HF-100222	Rindergülle, Schweinegülle	31 %	Maissilage, Roggenschrot	69 %	
O-03-HF-100308	Rindergülle, Schweinegülle	60 %	Maissilage, Lieschkolbenschrot	40 %	
O-04-HF-100323	Rindergülle, Schweinegülle, Hühnertrockenkot	33 %	Maissilage, Grünroggen, Zuckerrüben	67 %	
O-05-HF-100406	Hühnertrockenkot	4 %	Maissilage, Grünroggen, Sonnenblumen	96 %	SP
O-06a-NG-100503		0 %	Maissilage	100 %	SP, Enzyme
O-07a-NG-100601		0 %	Maissilage, Weizenschrot	100 %	SP
O-08-HF-100614	Hühnertrockenkot	33 %	Maissilage, Lieschkolbenschrot, Grünroggen	67 %	
O-09-NG1-100628		0 %	Maissilage	100 %	
O-09a-NG2-100712		0 %	Maissilage	100 %	
O-09b-NG2-100830		0 %	Maissilage	100 %	
O-10-HF-100809	Rindergülle	24 %	Maissilage, CCM	76 %	SP, Eisen

8.1.2 Biogasanlagen in Niedersachsen

Probenbez.	Wirtschaftsdünger	Anteil an Gesamtbeladung	Nawaro	Anteil an Gesamtbeladung	Sonstige Zusätze
G-01-HF-100315	Stallmist	42 %	Maissilage, Weizenschrot, Maiskolben	58 %	
G-02-HF-100804	Schweinegülle	24 %	Maissilage, Weizenschrot	76 %	SP
G-03-HF-100408	Schweinegülle	30 %	Maissilage, Weizenschrot	70 %	
G-04-HF-100427	Rindergülle, Schweinegülle, Stallmist	56 %	Maissilage, Grünroggen, Grassilage	44 %	
G-05-HF-100511		0 %	Maissilage, Weizenschrot	100 %	SP
G-06-HF-100525	Rindergülle, Schweinegülle, Stallmist	51 %	Maissilage	49 %	SP, Eisen (einmalig)
G-07-HF-100602		0 %	Maissilage, Roggenschrot	100 %	
G-08-HF-100614					
G-08-HF-100614	Rindermist, Hühnermist	39 %	Maissilage, Gerstenschrot, Grassilage	61 %	
G-09-HF-100625	Rindergülle	40 %	Maissilage, GPS	60 %	
G-10-HF-100707			Maissilage, GPS		
G-10-HF-100707		0 %	Maissilage	100 %	SP
G-11-HF-100708	Schweinegülle, Stallmist	35 %	Maissilage, GPS, Grassilage	65 %	
G-12-HF-100722	Rindergülle, Rindermist	40 %	Maissilage, Weizenschrot, Grassilage, Grünroggen	60 %	
G-13-HF-100723		0 %	?	100 %	?
G-15-HF-100805	Hühnertrockenkot	3 %	Maissilage, Roggen-GPS, Grassilage	97 %	SP
G-16-HF-100817		0 %	Maissilage, Grassilage	100 %	SP
G-17-HF-100817		0 %	Maissilage, Roggenschrot	100 %	SP

8.1.3 Biogasanlagen in Mecklenburg-Vorpommern

Probenbez.	Wirtschaftsdünger	Anteil an Gesamtbeladung	Nawaro	Anteil an Gesamtbeladung	Sonstige Zusätze
G-01-HF-100315	Stallmist	42 %	Maissilage, Weizenschrot, Maiskolben	58 %	
G-02-HF-100804	Schweinegülle	24 %	Maissilage, Weizenschrot	76 %	SP
G-03-HF-100408	Schweinegülle	30 %	Maissilage, Weizenschrot	70 %	
G-04-HF-100427	Rindergülle, Schweinegülle, Stallmist	56 %	Maissilage, Grünroggen, Grassilage	44 %	
G-05-HF-100511		0 %	Maissilage, Weizenschrot	100 %	SP
G-06-HF-100525	Rindergülle, Schweinegülle, Stallmist	51 %	Maissilage	49 %	SP, Eisen (einmalig)
G-07-HF-100602		0 %	Maissilage, Roggenschrot	100 %	
G-08-HF-100614					
G-08-HF-100614	Rindermist, Hühnermist	39 %	Maissilage, Gerstenschrot, Grassilage	61 %	
G-09-HF-100625	Rindergülle	40 %	Maissilage, GPS	60 %	
G-10-HF-100707			Maissilage, GPS		
G-10-HF-100707		0 %	Maissilage	100 %	SP
G-11-HF-100708	Schweinegülle, Stallmist	35 %	Maissilage, GPS, Grassilage	65 %	
G-12-HF-100722	Rindergülle, Rindermist	40 %	Maissilage, Weizenschrot, Grassilage, Grünroggen	60 %	
G-13-HF-100723		0 %	?	100 %	?
G-15-HF-100805	Hühnertrockenkot	3 %	Maissilage, Roggen-GPS, Grassilage	97 %	SP
G-16-HF-100817		0 %	Maissilage, Grassilage	100 %	SP
G-17-HF-100817		0%	Maissilage, Roggenschrot	100%	SP

8.2 Analysergebnisse aus der Originalsubstanz

Grün markiert: reine NaWaRo-Anlagen

8.2.1 Biogasanlagen aus Nordrhein-Westfalen

Proben	FOS/TAC	NH4-N	TS	oTS	pH
	[-]	[mg/l]	[%]	[% TS]	[-]
O-01-HF-100208	0,19	2436	7,3	77,1	7,8
O-01a-HF-100726	0,23	3428	9,1	76,2	7,7
O-02-HF-100222	0,22	2683	8,3	80,2	7,8
O-03-HF-100308	0,73	4335	12,1	80,4	8,0
O-04-HF-100323	0,19	3149	9,4	70,2	8,0
O-05-HF-100406	0,22	2846	9,7	79,8	8,0
O-06a-NG-100503	0,16	3110	9,3	76,1	8,1
O-07a-NG-100601	0,19	3246	8,9	77,3	8,2
O-08-HF-100614	0,21	5237	12,4	77,7	8,2
O-09-NG-100628	0,20	2800	8,7	77,4	8,0
O-09a-NG-100712	0,17	2857	8,9	78,7	7,9
O-09b-NG-100830	0,16	2762	8,7	77,8	7,9
O-10-HF-100809	0,22	2927	9,0	78,2	8,0

8.2.2 Biogasanlagen aus Niedersachsen

Proben	FOS/TAC	NH4-N	TS	oTS	pH
	[-]	[mg/l]	[% FM]	[% TS]	[-]
G-01-HF-100315	0,26	3311	10,56	75,54	8,0
G-02-HF-100804	0,16	1848	7,94	79,52	7,7
G-03-HF-100408	0,20	3011	8,27	82,88	7,8
G-04-HF-100427	0,28	3144	10,09	74,85	7,8
G-05-HF-100511	0,38	2510	10,51	85,22	7,7
G-06-HF-100525	0,19	1826	7,71	76,31	7,6
G-07-HF-100602	0,64	2278	7,89	83,70	7,5
G-08-HF-100614	0,26	3900	13,20	75,03	8,0
G-09-HF-100625	0,20	2011	8,55	78,97	7,7
G-10-HF-100707	0,28	2308	9,59	81,28	7,6
G-11-HF-100708	k.A.	2208	8,03	76,09	7,8
G-12-HF-100722	0,18	2256	8,69	76,98	7,8
G-13-HF-100723	0,26	2256	8,79	80,08	7,8
G-15-HF-100805	0,22	3092	10,49	76,54	7,8
G-16-HF-100817	0,21	2501	10,71	84,37	7,9
G-17-HF-100817	0,23	3027	8,27	80,82	8,0

8.2.3 Biogasanlagen aus Mecklenburg-Vorpommern

Proben	FOS/TAC	NH4-N	TS	oTS	pH
	[-]	[mg/l]	[%] FM	[%] TS	[-]
R-01-HF-100202	0,39	3100	8,7%	81,6%	8,2
R-01-HF-100316	0,39	2900	9,8%	81,7%	8,1
R-01-HF1-100601	0,61	3500	11,1%	82,7%	8,0
R-02-HF2-100316	0,19	1100	9,3%	80,0%	7,9
R-03-HF1A-100324	0,19	1100	7,0%	79,4%	7,7
R-03-HF2B-100324	0,20	2500	6,8%	77,3%	7,6
R-03-HF1A-100531	0,16	1600	7,1%	78,7%	7,2
R-03-HF2B-100531	0,21	2600	7,5%	80,2%	8,0
R-04-HF1-100413	0,16	1000	7,5%	77,5%	8,0
R-05-HF1-100426	0,13	1200	6,1%	76,0%	8,0
R-05-HF2-100614	0,18	3300	6,7%	84,7%	7,9
R-06-HF1-100426	0,43	1600	9,1%	80,6%	7,8
R-07-HF-100629	0,81	2700	6,2%	77,4%	7,3
R-08-HF1-100629	0,35	2000	7,8%	80,8%	7,9
R-09-HF-100629	0,22	4300	9,0%	74,4%	8,3
R-10-HF-100901	0,23	5100	10,8%	77,8%	
R-11-HF-100901	0,18	2700	8,2%	75,6%	

8.3 Analysergebnisse von Makronährstoffen und Spurenelementen

8.3.1 Ergebnisse Biogasanlagen Nordrhein-Westfalen

Makronährstoffe:

Probenbezeichnung	N (Kjeldahl)	P	K	Mg	Na	Ca	S	Fe
	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS
O-01-HF-100208	64,2	12,7	44,4	6,02	3,98	17,5	5,93	1,77
O-02-HF-100222	65,5	14,1	51,1	8,52	4,05	14,1	4,13	0,84
O-03-HF-100308	68,7	20,0	39,3	6,87	8,55	14,1	5,58	3,80
O-04-HF-100323	65,5	21,0	51,6	11,7	2,71	31,4	4,40	1,80
O-05-HF-100406	56,1	12,9	52,3	7,17	1,21	14,3	3,93	1,19
O-06-HF-100419	56,1	10,1	53,6	5,50	0,56	11,3	3,80	2,07
O-06a-NG-100503	58,6	16,2	51,6	10,2	0,56	13,3	3,83	2,34
O-07-HF-100517	44,0	8,65	49,6	5,27	0,80	10,2	3,80	1,90
O-07a-NG-100601	63,1	9,87	55,1	5,41	0,79	13,0	3,63	2,53
O-08-HF-100614	69,8	15,6	46,9	9,18	3,29	26,5	5,40	1,99
O-09-NG-100628	64,2	10,2	60,2	5,35	0,66	14,2	3,87	1,79
O-09a-NG-100712	53,6	9,98	61,2	4,96	0,71	13,1	3,57	1,56
O-01a-HF-100726	49,6	16,9	50,8	9,07	3,04	16,5	4,53	1,93
O-10-HF-100809	63,5	13,6	48,3	7,54	1,99	17,3	4,33	3,26
O-09b-NG-100830	61,3	9,16	56,2	4,57	0,52	12,2	3,00	1,47

Spurenelemente:

Probenbezeichnung	B	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Se	V	Zn
	mg/kg TM								
O-01-HF-100208	22,3	0,96	38,4	182	2,09	3,68	1,18	6,26	241
O-02-HF-100222	26,0	0,81	46,8	225	2,57	2,21	0,96	2,85	219
O-03-HF-100308	25,5	1,17	57,4	271	2,66	3,69	1,25	3,91	347
O-04-HF-100323	31,3	1,36	83,1	326	3,19	4,21	1,38	6,36	262
O-05-HF-100406	31,4	0,88	48,9	215	4,10	4,15	1,23	2,97	190
O-06-HF-100419	27,4	2,64	19,0	200	4,80	2,26	1,93	2,60	150
O-06a-NG-100503	26,4	2,69	38,4	240	4,84	3,61	2,01	2,92	157
O-07-HF-100517	26,9	2,34	17,9	188	3,92	2,79	2,29	2,54	138
O-07a-NG-100601	30,4	3,16	21,6	233	5,66	4,16	2,79	3,01	181
O-08-HF-100614	42,3	2,04	103	448	5,58	7,80	1,79	5,19	388
O-09-NG-100628	22,4	0,95	29,3	137	2,92	4,35	1,36	3,23	233
O-09a-NG-100712	24,9	0,84	21,2	139	3,30	4,12	1,34	2,75	157
O-01a-HF-100726	27,5	0,96	57,1	218	2,93	6,82	1,69	5,49	275
O-10-HF-100809	28,2	2,32	25,9	214	4,22	5,98	1,46	4,28	153
O-09b-NG-100830	25,4	0,73	21,2	136	2,88	3,15	0,98	2,99	158

8.3.2 Ergebnisse Biogasanlagen Niedersachsen

Makronährstoffe:

Probenbezeichnung	P	S	N	Ca	Mg	K	Na	Fe
	[mg/kg TS]	[%TS]	[%TS]	[mg/kg TS]				
G-01-HF-100315	8230	0,48	6,01	16379,48	6542,75	51257,41	3298,99	3165,43
G-02-HF-100804	8197	0,41	5,47	13155,72	6425,00	49295,12	962,25	3100,24
G-03-HF-100408	10391	0,37	6,70	11622,66	6507,67	51008,01	1220,51	2823,88
G-04-HF-100427	9332	0,44	5,46	16350,57	6241,27	42514,40	2518,83	3196,35
G-05-HF-100511	8140	0,33	5,35	11211,53	5470,63	39901,05	305,31	1525,57
G-06-HF-100525	10369	0,50	5,53	14336,22	5741,55	50569,97	1779,43	3092,07
G-07-HF-100602	10819	0,35	6,07	10861,28	5206,79	39201,81	340,63	1831,62
G-08-HF-100614	9583	0,50	5,38	16802,98	6419,45	42875,22	2026,42	5202,61
G-09-HF-100625	9586	0,42	5,43	11394,17	6156,14	44416,97	1391,65	2486,62
G-10-HF-100707	8428	0,35	5,20	10546,17	4447,71	43614,98	401,67	1873,13
G-11-HF-100708	8772	0,40	5,29	13225,39	5313,68	45744,75	2362,73	3581,34
G-12-HF-100722	9443	0,47	5,18	15214,50	6586,76	52186,31	2866,15	2818,30
G-13-HF-100723	8369	0,36	5,60	13173,45	5863,64	46553,75	641,64	3626,77
G-15-HF-100805	8469	0,38	5,56	19226,30	5859,78	49549,54	753,19	3490,76
G-16-HF-100817	6220	0,31	4,82	9654,50	3881,76	42449,87	1027,82	5410,51
G-17-HF-100817	6762	0,38	6,65	11918,94	3090,82	48906,23	288,09	4792,97

Spurenelemente:

Probenbezeichnung	Zn	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	B	V	Se
	[mg/kg TS]								
G-01-HF-100315	245,04	1,36	63,5	281	2,78	4,34	15,05	8,03	0,50
G-02-HF-100804	132,31	2,21	23,5	243	3,24	5,36	30,97	43,15	2,89
G-03-HF-100408	165,10	0,68	29,5	187	3,08	4,30	4,77	2,77	0,48
G-04-HF-100427	173,75	0,92	28,9	251	2,11	4,71	4,98	8,46	0,50
G-05-HF-100511	97,10	0,86	15,0	109	1,96	2,03	2,53	1,27	0,51
G-06-HF-100525	204,66	1,46	32,0	223	3,17	7,19	4,64	4,64	0,46
G-07-HF-100602	120,68	0,47	16,2	118	2,70	2,43	22,67	3,35	0,25
G-08-HF-100614	272,16	1,29	51,5	352	3,21	5,62	45,77	10,22	0,49
G-09-HF-100625	147,86	0,52	24,4	213	1,75	3,13	23,35	7,30	0,24
G-10-HF-100707	101,89	0,59	16,4	107	2,32	4,07	18,58	2,81	0,25
G-11-HF-100708	170,59	0,85	31,0	240	2,50	3,82	25,10	7,24	0,24
G-12-HF-100722	173,82	0,81	60,6	342	1,88	6,58	18,32	9,41	0,25
G-13-HF-100723	134,25	1,43	23,8	204	2,97	5,46	26,02	4,75	0,50
G-15-HF-100805	175,74	1,70	28,9	213	3,84	8,87	25,81	4,54	0,52
G-16-HF-100817	127,73	1,21	18,1	110	3,66	5,70	26,60	3,36	0,25
G-17-HF-100817	215,82	2,46	26,7	126	4,03	5,24	20,13	5,54	0,50

8.3.3 Ergebnisse Biogasanlagen Mecklenburg-Vorpommern

Makronährstoffe:

Probenbezeichnung	N ges	P	K	Mg	Na	Ca	S
	% FM	% i.d.TM					
R-01-HF-100202	0,66%	0,866	5,410	0,320	0,034	0,930	0,417
R-02-HF2-100316	0,61%	0,985	4,844	0,518	0,067	1,039	0,487
R-01-HF-100316	0,67%	0,892	4,802	0,366	0,026	0,867	0,408
R-03-HF1A-100324	0,38%	0,857	4,620	0,519	0,106	1,111	0,441
R-03-HF2B-100324	0,42%	0,930	5,154	0,577	0,157	1,233	0,470
R-04-HF1-100413	0,51%	0,572	5,384	0,889	0,334	2,040	0,322
R-05-HF1-100426	0,35%	0,863	4,817	0,778	0,501	1,541	0,642
R-06-HF1-100426	0,54%	0,836	3,830	0,480	0,113	1,143	0,477
R-03-HF1A-100531	0,41%	0,820	4,288	0,501	0,097	1,021	0,396
R-03-HF2B-100531	0,40%						
R-01-HF1-100601	0,73%	0,694	3,915	0,254	0,035	0,651	0,329
R-05-HF2-100614	0,35%						
R-07-HF-100629	0,45%	0,912	7,475	0,097	0,063	0,908	0,489
R-08-HF1-100629	0,46%	0,824	4,050	0,527	0,080	1,140	0,389
R-09-HF-100629	0,67%	1,230	4,449	0,410	0,172	2,876	0,588
R-10-HF-100901	0,72%	1,015	5,693	0,499	0,310	1,134	0,394
R-11-HF-100901	0,50%	0,953	4,764	0,603	0,281	1,762	0,469

Spurenelemente:

Probenbezeichnung	Cu	Ni	Zn	Fe	B	Co	Mn	Mo	Se	W
	mg / kg TM									
R-01-HF-100202	26,128	2,106	141,500	1080,167	19,845	8,813	141,388	4,135	2,420	0,360
R-02-HF2-100316	25,643	11,900	130,717	2012,500	23,348	2,262	211,150	4,637	0,550	0,600
R-01-HF-100316	23,770	1,903	125,817	1105,500	18,003	5,311	130,488	3,659	1,480	0,290
R-03-HF1A-100324	28,840	2,730	140,483	1272,833	24,240	9,770	213,675	2,873	2,340	0,430
R-03-HF2B-100324	30,095	2,942	144,700	1550,500	27,920	7,053	240,175	7,023	1,300	0,840
R-04-HF1-100413	85,150	3,699	178,400	3187,333	21,665	1,201	303,875	1,359	0,640	0,830
R-05-HF1-100426	160,025	6,450	390,267	5098,000	30,858	1,232	283,863	2,831	1,040	1,550
R-06-HF1-100426	28,205	4,896	253,117	7257,000	19,645	5,315	179,913	2,922	1,410	2,130
R-03-HF1A-100531	21,483	3,224	111,417	1249,333	21,653	9,874	196,300	2,845	2,740	0,460
R-03-HF2B-100531										
R-01-HF1-100601	20,343	1,394	113,933	814,800	18,118	16,275	101,884	4,234	4,230	0,340
R-05-HF2-100614										
R-07-HF-100629	28,778	5,487	219,200	2288,167	21,128	0,637	104,875	3,357	0,430	0,770
R-08-HF1-100629	34,475	2,142	96,960	991,450	18,535	0,999	170,850	2,487	0,860	0,330
R-09-HF-100629	37,973	4,283	217,417	3393,833	25,203	3,825	515,950	3,356	1,350	1,030
R-10-HF-100901	47,85	3,13	289	1124	20,35	0,85	216	3,77	0,50	0,1525
R-11-HF-100901	231,10	11,93	253	2103	29,49	2,02	214	4,09	0,37	0,4982