

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Vergärung organischer Stoffe
Substratcharakterisierung, Probenahme,
Stoffdatenerhebung, Gärversuche

Fermentation of organic materials
Characterisation of the substrate, sampling,
collection of material data, fermentation tests

VDI 4630

Ausg. deutsch/englisch
Issue German/English

Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.

The German version of this standard shall be taken as authoritative. No guarantee can be given with respect to the English translation.

Inhalt	Seite	Contents	Page
Vorbemerkung	2	Preliminary note	2
Einleitung	3	Introduction	3
1 Anwendungsbereich	4	1 Scope	4
2 Begriffe	5	2 Terms and definitions	5
3 Abkürzungen und Indizes	12	3 Abbreviations and indices	12
4 Charakterisierung von Substraten.	13	4 Characterisation of substrates	13
4.1 Grundsätze	13	4.1 Basic principles	13
4.2 Charakterisierungsmerkmale	14	4.2 Characterisation features	14
4.3 Feste Substrate	19	4.3 Solid substrates	19
4.4 Pastöse und stichfeste Substrate	21	4.4 Paste-like and spadeable substrates.	21
4.5 Flüssige Substrate	21	4.5 Liquid substrates	21
5 Probenahme und Probenaufbereitung	22	5 Sampling and sample preparation	22
5.1 Randbedingungen	23	5.1 Scope	23
5.2 Probenahme	23	5.2 Sampling	23
5.3 Konservierung und Transport	30	5.3 Conservation and transportation	30
5.4 Probenaufbereitung	31	5.4 Sample preparation	31
6 Erhebung von Stoffdaten.	33	6 Collection of material data.	33
7 Gärtests – Batch-Verfahren	46	7 Fermentation tests – Batch procedures	46
7.1 Material und Methoden	47	7.1 Material and methods.	47
7.2 Versuchsdurchführung	62	7.2 Test procedure	62
7.3 Auswertung	64	7.3 Evaluation.	64
7.4 Untersuchungsbericht und Versuchsprotokoll	70	7.4 Analysis report and test record	70
8 Bestimmung des Restgaspotenzials	70	8 Determining the residual gas potential	70
8.1 Probenahme aus der Biogasanlage und Datenerfassung	71	8.1 Sampling from the biogas plant and data acquisition	71
8.2 Gäransatz	72	8.2 Fermentation batch	72
8.3 Auswertung	72	8.3 Evaluation.	72

VDI-Gesellschaft Energie und Umwelt (GEU)

Fachbereich Energiewandlung und -anwendung

VDI-Handbuch Energietechnik
VDI-Handbuch Nutztierhaltung: Emissionen/Immissionen
VDI-Handbuch Technik Biomasse/Boden

	Seite		Page
9 Gärversuche – Kontinuierliche Verfahren	74	9 Fermentation tests – Continuous procedures	74
9.1 Methodik	75	9.1 Methodology	75
9.2 Untersuchungsmethode	79	9.2 Experimental methods	79
9.3 Versuchsauswertung	87	9.3 Interpretation of test results	87
Anhang A Probenahmeprotokoll	94	Annex A Sample record	96
Anhang B Probenliste zum Probenahme-protokoll	98	Annex B List of samples for sampling record	98
Anhang C Probenaufbereitungsprotokoll	99	Annex C Sample preparation record	100
Anhang D Feuchtetransport im Biogas	101	Annex D Transportation of moisture in the biogas	101
Anhang E Batch-Gärtest – Protokoll zur Datenaufzeichnung	102	Annex E Batch fermentation test – Record for data recording	103
Anhang F Batch-Gärtest – Versuchsauswertung	104	Annex F Batch fermentation test – Interpretation of test results	105
Anhang G Kontinuierliche Tests – Analyseprotokoll	106	Annex G Continuous fermentation tests – Analysis record	107
Anhang H Übertragung der Ergebnisse von Batch-Tests auf technische Anlagen	108	Annex H Application of the results of batch tests to industrial plants	108
H1 Bestimmung der Abbaukinetik im Batch-Test	108	H1 Determining the degradation kinetics in batch tests	108
H2 Bestimmung des Reaktormodells der Biogasanlage	113	H2 Defining the biogas plant’s reactor model	113
H3 Berechnung der Umsätze je Reaktionsstufe	115	H3 Calculating conversion rates per reaction stage	115
H4 Iterative Anpassung der Prozessströme	117	H4 Iterative adjustment of process flows	117
H5 Beispiel	118	H5 Example	118
Anhang I Biogas- und Stromproduktion der Biogasanlage zur Bestimmung des Restgaspotenzials	126	Annex I Biogas and power production of the biogas plant for determining the residual gas potential	127
Anhang J Bedeutung des CSB	128	Annex J Importance of the CSB	128
Schrifttum	130	Bibliography	130

Vorbemerkung

Der Inhalt dieser Richtlinie ist entstanden unter Beachtung der Vorgaben und Empfehlungen der Richtlinie VDI 1000.

Alle Rechte, insbesondere die des Nachdrucks, der Fotokopie, der elektronischen Verwendung und der Übersetzung, jeweils auszugsweise oder vollständig, sind vorbehalten.

Die Nutzung dieser Richtlinie ist unter Wahrung des Urheberrechts und unter Beachtung der Lizenzbedingungen (www.vdi.de/richtlinien), die in den VDI-Merkblättern geregelt sind, möglich.

Allen, die ehrenamtlich an der Erarbeitung dieser Richtlinie mitgewirkt haben, sei gedankt.

Preliminary note

The content of this standard has been developed in strict accordance with the requirements and recommendations of the standard VDI 1000.

All rights are reserved, including those of reprinting, reproduction (photocopying, micro copying), storage in data processing systems and translation, either of the full text or of extracts.

The use of this standard without infringement of copyright is permitted subject to the licensing conditions (www.vdi.de/richtlinien) specified in the VDI Notices.

We wish to express our gratitude to all honorary contributors to this standard.

Einleitung

Die Produktion und Nutzung von Biogas hat in den letzten Jahren infolge des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) deutlich zugenommen. Dies gilt sowohl für Anlagen mit Co-Fermentation (das heißt gemeinsame Vergärung von Stoffströmen unterschiedlicher Herkunft) als auch für Systeme zur Monovergärung bestimmter Stoffströme (z.B. Gülle). Bei der Auslegung und der betrieblichen Optimierung derartiger Anlagen werden dabei im Allgemeinen die Betriebsergebnisse aus entsprechenden Gär- und anderen Versuchen – zusammen mit Daten und Informationen sowie Erfahrungswissen aus vorhandenen Anlagen – herangezogen.

Während Vergärungssubstrate aus der Agrarproduktion immer noch eine erkennbare Konstanz in der qualitativen Zusammensetzung der relevanten Stoffströme aufweisen, ist dies für industrielle und gewerbliche organische Nebenprodukte und kommunale Bioabfälle, Grünabfälle sowie angereicherte organische Fraktionen aus Gemischt- und Restmüll nicht mehr der Fall. Gleiche Begriffe der Abfallterminologie und formal gleiche Werte der standardanalytisch ermittelten stofflichen Qualitätsparameter führen zu in weiten Bereichen unterschiedlichen Ergebnissen der Vergärung und des Biogasertrags.

Eine verfahrenstechnische Bearbeitung solcher Vergärungsprojekte erfordert deshalb eine vereinheitlichte, belastbare Methodik zur Ermittlung und Bewertung der Voraussetzungen für den effizienten Einsatz der Vergärung als Behandlungstechnologie.

Die Ergebnisse der bisher im Labor durchgeführten Vergärungsversuche sind jedoch nicht ohne Weiteres interpretierbar, da oft jeweils unterschiedliche Versuchsbedingungen zugrunde gelegt werden und bestimmte Begriffe bisher zum Teil nicht klar voneinander abgegrenzt sind. Zusätzlich sind die von verschiedenen Institutionen erarbeiteten und teilweise auch publizierten Ergebnisse bestimmter Größen, die die vergärungstechnischen Eigenschaften verfügbarer Substrate kennzeichnen, meist nicht direkt vergleichbar. Grund dafür sind oft unterschiedliche Methoden und Verfahren, die gleiche Stoffkenngröße zu messen. Hinzu kommt, dass die Biogassubstrate von verschiedenen Personen oft unterschiedlich beschrieben werden und dadurch eine zielorientierte Kommunikation zwischen dem Verarbeiter und dem Lieferanten derartiger Stoffe erschwert wird. Außerdem können nur dann vergleichbare Ergebnisse erzielt werden, wenn nach einheitlichen Richtlinien repräsentative Proben aus den jeweiligen Stoffströmen genommen werden.

Introduction

In recent years there has been a considerable increase in the production and use of biogas as a result of the Renewable Energy Sources Act (EEG). This act applies not only to installations which include co-fermentation (that is, simultaneous fermentation of material flows of different origins) but also to systems for the mono-fermentation of particular material flows (such as semi-liquid manure). In the design and operational optimisation of installations of this kind, reference is generally made to the operating results obtained from corresponding fermentation and other tests – together with data and information from existing plants as also the practical experience gained from these.

Whereas nowadays, fermentation substrates from agricultural production still exhibit recognisable constancy in the qualitative composition of the relevant material flows, this is no longer the case for industrial and commercial organic waste products and municipal biowaste, green waste and enriched organic fractions from mixed and residual waste. Identical methods of waste terminology and formally identical values of the substance quality parameters obtained using standard analytical methods, lead across a wide range of situations to different results in terms of fermentation and biogas yield.

A process engineering approach to the handling of such fermentation projects, therefore, requires a unified, resilient methodology for determining and evaluating the prerequisites for efficient use of fermentation as a treatment technology.

However, results from the fermentation tests which have so far been conducted in the laboratory cannot simply be interpreted since these tests are often based on different test conditions and in some cases certain terms have not as yet been clearly demarcated from each other. On the other hand, the results obtained by various institutions (some of which have also been published) for certain parameters characterising the fermentational properties of the substrates available cannot in most cases be compared directly – this is on account of the frequently different methods and procedures used for measuring one and the same material parameter. In addition it should be mentioned that biogas substrates are often described differently by different people, thus making it more difficult for the processor and the supplier of such materials to communicate efficiently. Another problem area is that it is not possible to obtain comparable results unless samples defined as representative by standard guidelines are taken from the corresponding material flows.

Diese Unzulänglichkeiten und diese oft gegebene Nichtvergleichbarkeit der Ergebnisse behindert eine effiziente Biogasproduktion und -nutzung und damit die weitere Marktausdehnung in diesem Bereich. Um diesem Missstand abzuhelpen, stellt die vorliegende Richtlinie Regeln und Vorgaben für die Praxis bereit, die Lösungsansätze und Hinweise für die angesprochenen offenen Punkte bieten. Denn nur wenn Anlagen zur Biogaserzeugung und -nutzung mittelfristig professionell geplant, gebaut und betrieben werden können – und dazu ist eine verlässliche und übertragbare Beschreibung und Charakterisierung der eingesetzten Stoffströme eine wesentliche Voraussetzung –, wird die Biogastechnologie ihren Platz im deutschen Energiesystem finden. Dazu soll die vorliegende Richtlinie beitragen.

1 Anwendungsbereich

Diese Richtlinie vermittelt Regeln zur Beurteilung der Vergärbarkeit von organischen Stoffen und der notwendigen Ausrüstung der entsprechenden Versuchsanordnungen. Zuvor werden jedoch wesentliche Begriffe definiert. Auch gibt die Richtlinie Hinweise zur Charakterisierung – und damit zur Beschreibung – der Substrate und macht Vorgaben, wie bestimmte, die Biogassubstrate kennzeichnende Größen nach dem aktuellen Stand der Technik jeweils zu messen sind, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Zusätzlich werden Hinweise gegeben, wie aus unterschiedlichen Stoffströmen eine repräsentative Probe genommen werden sollte. Zusammengefasst werden damit in der hier vorliegenden Richtlinie folgende Aspekte behandelt:

- **Begriffe**
Wesentliche Begriffe, die im Bereich der Biogasproduktion und -nutzung immer wieder verwendet werden, sind kurz definiert; damit soll sichergestellt sein, dass bestimmte Begriffe mit der gleichen Bedeutung verwendet werden.
- **Charakterisierung der Substrate**
Durch eine allgemeine Charakterisierung und die Einordnung in bestimmte Gruppen kann die Möglichkeit der grundsätzlichen Vergärbarkeit eines organischen Stoffs abgeschätzt werden. Zudem ergeben sich wichtige Hinweise zur Handhabung des Stoffs und zu Besonderheiten, die bei der Planung einer Biogasanlage, in der solche Stoffe eingesetzt werden sollen, beachtet werden müssen.
- **Probenahme und Probeaufbereitung**
Art und Weise der Probenahme und -aufbereitung bilden die wesentliche Basis für die nachvollziehbare Untersuchung eines organischen Stoffs.

These shortcomings and the frequent non-comparability of results stand in the way of more extensive biogas production and utilisation and thus hinder further expansion of the market in this sector. As a contribution to remedying this unfortunate situation the present VDI Standard provides rules and instructions for practical use which offer possible solutions for and information about the unresolved questions addressed. Not until installations for biogas generation and utilisation can be planned, constructed and run in the medium term as professionally and successfully as the established conventional energy installations – and here a reliable database permitting description and characterisation of the material flows used is the essential precondition – will biogas technology be able to find its place in Germany's energy system. This standard seeks to make a contribution to achieving this goal.

1 Scope

This standard provides rules for assessing the fermentability of organic materials and the necessary equipment and apparatus required for the corresponding test set-ups. Before this area is tackled, however, definitions of important terms are provided. In addition, this standard will provide information on characterising – and thus on describing – the substrates and specifies the requirements as to how certain variables characterising the substrates must be measured in accordance with the current state of knowledge and science if comparability is to be ensured. Furthermore, instructions are also given on how a representative sample should be taken from the various material flows available. To sum up, the following aspects are treated in the present standard:

- **terms and definitions**
Brief definitions are provided here of the most important terms found in constant use in the field of biogas production and utilisation; this should ensure that all parties involved use specific terms in exactly the same way
- **characterisation of the substrates**
Following a general characterisation and classification into particular groups, the possibilities of a basic fermentability of an organic material can be estimated. This will also yield important information about handling the material and about special factors which need to be taken into consideration in the planning of a biogas installation in which materials of this kind are to be used.
- **sampling and preparation of samples**
The way in which samples are collected and prepared forms the fundamental basis for a transparent examination of an organic material. The basic

Grundregeln und eine standardisierte Vorgehensweise werden beschrieben.

- **Ermittlung von Stoffdaten**
Die chemische Analyse eines organischen Stoffs erlaubt eine weitreichende Beurteilung der potenziellen Vergärbarkeit. Dazu werden geeignete Analysenmethoden vorgeschlagen und bewertet.
- **Batch-Gärtests und kontinuierliche Gärversuche**

Aussagen zur konkreten Vergärbarkeit organischer Stoffströme liefern Gärversuche. Je nach Fragestellung, Zielsetzung und versuchstechnischen Möglichkeiten können dabei die Gasausbeute und der Gärverlauf mittels Batch-Gärtests oder kontinuierlicher Gärversuche bestimmt werden. Dazu werden jeweils geeignete Methoden beschrieben.

Diese Richtlinie wendet sich an Labore, Planer, Anlagenbauer und Betreiber von Biogasanlagen, die den Einsatz von organischen Stoffen untersuchen wollen. Sie ist auf alle organischen Stoffe anwendbar, deren Vergärung geprüft werden soll. Der genaue Anwendungsbereich ist in den einzelnen Abschnitten beschrieben.

2 Begriffe

Für die Anwendung dieser Richtlinie gelten die folgenden Begriffe:

Abbaugrad

in %

auf den Ausgangsgehalt des →Substrats bezogene Verminderung der Konzentration an organischer Substanz durch anaeroben Abbau

Abfall

alle Stoffe oder Gegenstände, derer sich ihr Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss [KrWG]

Anmerkung: Abfälle zur Verwertung sind Abfälle, die verwertet werden; Abfälle, die nicht verwertet werden, sind Abfälle zur Beseitigung.

Ablaufkonzentration (CA)

in $\text{kgO}_{\text{TM}}/\text{m}^3$, kgTM/m^3

Konzentration eines Stoffs im Ablauf (z.B. Gehalt an →organischer Trockenmasse)

anaerobe Behandlung

biotechnologischer Prozess unter Ausschluss von Sauerstoff mit dem Ziel des Abbaus von organischen Stoffen unter Gewinnung von →Biogas

rules and a standardised procedure are described.

- **determination of material data**
Chemical analysis of an organic material allows a far-reaching assessment to be made of its potential fermentability. Suitable analytical methods for this are suggested and evaluated.
- **batch fermentation tests and continuous fermentation tests**
Fermentation tests provide concrete information about the fermentability of organic material flows. Depending on the objectives that have been defined and on what is technically possible, the gas yield and the course of fermentation can be determined by means of batch fermentation tests or continuous fermentation tests. Methods suitable for this are described.

This standard is addressed to laboratories, planners, plant constructors and operators of biogas installations who wish to investigate the use of organic materials. It can be applied to all organic materials whose fermentation is to be studied. Individual sections describe particular applications.

2 Terms and definitions

For the purposes of this standard, the following terms and definitions apply:

degree of degradation

in %

reduction in the concentration of organic substance due to anaerobic degradation expressed relative to the original content of the →substrate

waste

all substance or materials that the owner disposes of, wants to dispose of or must dispose of [adapted from KrWG]

Note: Waste for recovery defines waste streams routed to reuse; waste streams not lending themselves to reuse are routed to ultimate disposal.

effluent concentration (CA)

in $\text{kgO}_{\text{TM}}/\text{m}^3$, kgTM/m^3

concentration of a material in the effluent (for example, content of →organic dry matter).

anaerobic treatment

biotechnological process with exclusion of oxygen whose objective is to degrade organic matter while extracting →biogas

anaerobe Abbaubarkeit

Grad der mikrobiellen Umsetzung von →Substraten oder →Co-Substraten, im Allgemeinen ausgedrückt als →Biogaspotenzial

Batch-Test

diskontinuierlicher Test, bei dem organische →Substrate oder →Co-Substrate unter definierten anaeroben Bedingungen einer →Vergärung unterzogen werden und bei dem Aussagen zur Vergärbarkeit, →Hemmung und →Gasausbeute gewonnen werden können

Anmerkung: siehe auch →Gärtest

Bioabfall

aerob oder anaerob zersetzbare →Abfälle organischer Herkunft (z.B. Nahrungsmittel- und Gartenabfälle, Abfälle aus der Landwirtschaft, organische Abfälle aus Haushalten)

Biogas (Faulgas)

gasförmiges Produkt der →Vergärung, das hauptsächlich aus Methan und Kohlenstoffdioxid besteht und je nach →Substrat außerdem Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Wasserdampf und andere gasförmige oder verdampfbare Bestandteile enthalten kann

Biogasausbeute (spezifischer Biogasertrag, Y_{BG})

in $l_N/kg\ oTM$, $l_N/kgFM$
Biogasmenge je eingesetzter Substratmenge bezogen auf →organische Trockenmasse oder →Frischmasse

Biogaspotenzial

(maximale Biogasausbeute, $Y_{BG,max}$)
in $l_N/kg\ oTM$
maximal mögliche →Biogasausbeute, die aus einer definierten Substratmenge unter bestimmten Bedingungen erzeugt werden kann

Anmerkung: Wird üblicherweise versuchstechnisch mittels →Batch-Test bestimmt oder aus verkürzten Untersuchungen mittels mathematischer Methoden errechnet.

Biogasmenge (Biogasvolumen, V_{BG})

in l_N
gebildetes →Biogas in Volumeneinheit

Biogasproduktivität (spezifische Biogasrate, R_{BG})

in $l_N/(l \cdot d)$
Verhältnis der →Biogasrate zum aktiven Arbeitsvolumen des →Fermenters

Biogasrate (\dot{V}_{BG})

in l_N/d
produzierte →Biogasmenge pro Zeiteinheit

anaerobic degradability

degree of microbial decomposition of →substrates or →co-substrates, generally expressed as →biogas potential

batch test

discontinuous test in which organic →substrates or →co-substrates are subjected to →fermentation under defined anaerobic conditions and in which information can be obtained regarding fermentability, →inhibition and →gas yield

Note: see also fermentation test

biowaste

aerobically or anaerobically decomposable →wastes of organic origin (e.g. food and garden waste, agricultural waste and organic waste from households)

biogas (digester gas)

gaseous product of →fermentation which consists primarily of methane and carbon dioxide and which can also contain, depending on the →substrate, ammonia, hydrogen sulphide, water vapour and other gaseous or evaporable components

biogas yield (specific biogas yield, Y_{BG})

in $l_N/kg\ oTM$, $l_N/kgFM$
quantity of biogas per quantity of substrate feed based on →organic dry mass or →fresh mass

biogas potential

(maximum biogas yield, $Y_{BG,max}$)
in $l_N/kg\ oTM$
maximum possible →biogas yield which can be generated from a defined quantity of substrate

Note: In tests, usually it is determined by means of a →batch test or calculated mathematically from the results of abbreviated tests.

biogas quantity (biogas volume, V_{BG})

in l_N
quantity of →biogas formed in units of volume

biogas productivity (specific biogas rate, R_{BG})

in $l_N/(l \cdot d)$
ratio of the →biogas rate to the active fermentation volume of the →fermenter

biogas rate (\dot{V}_{BG})

in l_N/d
→biogas quantity produced per unit of time

CSB (chemischer Sauerstoffbedarf, *CSB*)

in mgCSB/ℓ

Maß für den Gehalt an oxidierbaren Verbindungen im
→Substrat

Anmerkung: Der CSB liefert Hinweise auf den Oxidationszustand des Kohlenstoffs im Substrat und damit auf den Energiegehalt. Neben den organischen Verbindungen können aber auch andere Verbindungen (Nitrite, Bromide, Iodide, Metallionen und Schwefelverbindungen) oxidiert werden und damit den Messwert beeinflussen.

Co-Fermentationanaerober biotechnologischer Prozess, bei dem ein
(Haupt-)Substrat zusammen mit einem oder mehreren weiteren →Substraten (→Co-Substraten) vergoren wird**Co-Substrat**

Rohstoff für eine →Fermentation (→Vergärung), der nicht der Rohstoff mit dem prozentual größten Anteil am gesamten zu vergärenden Stoffstrom ist

Einzelprobe

Probenmenge, die bei einem einzelnen Probenahmeprogang entnommen wird und zeitlich und örtlich eng auf eine Entnahmestelle begrenzt ist

Faulschlamm

ausgefaulter Klärschlamm

Anmerkung: siehe auch →Inokulum**Fermentation**

biotechnologischer Prozess zur Produktgewinnung

Fermenter (Biogasfermenter, Biogasreaktor, Reaktor)

Behälter, in dem die →Vergärung (→Fermentation) stattfindet

FOS/TAC (Pufferkapazität)

Quotient aus der durch Säure-Titration von zentrifugiertem oder gesiebttem →Gärgemisch bestimmten Menge an FOS (meist als Gehalt an (wasserdampf-)flüchtigen organischen Säuren verstanden) und TAC (meist als Total Acid Capacity bzw. Pufferkapazität verstanden) in Fermentern

Anmerkung: Obwohl durch Titration nicht der exakte Gehalt an (wasserdampf-)flüchtigen organischen Säuren bzw. der Pufferkapazität nach DIN 38409-7 bestimmt wird, kann der FOS/TAC zur Bewertung der Prozessstabilität und der Entwicklung des anaeroben Abbauprozesses an flüchtigen organischen Säuren und der Pufferkapazität herangezogen werden. Der FOS/TAC ist substrat- und anlagenspezifisch und daher nicht direkt zum Anlagenvergleich heranzuziehen.

Frischmasse (Feuchtmasse, FM)

Masse eines Stoffs oder →Substrats im Originalzustand mit dem natürlichen Wassergehalt

CSB (chemical oxygen demand, *COD*)

in mgCSB/ℓ

measure of the content of oxidizable compounds in the →substrate

Note: The CSB provides information about the oxidation state of the carbon in the substrate and thus the energy content. In addition to organic compounds, however, other compounds (nitrites, bromides, iodides, metal ions and sulphur compounds) can also be oxidised and thus affect the measurements.

co-fermentationan anaerobic biotechnological process in which a
(primary) substrate is fermented together with one or more additional →substrates (→co-substrates)**co-substrate**

raw material for →fermentation which is not the raw material with the highest percentage share of the total material flow to be fermented

subsample

amount of sample which is taken at a single sampling and which is closely limited by time and location to a single sample point

digested sludge

digested sewage sludge

Note: see also →inoculum**fermentation**

biotechnological process for producing a product

fermenter (biogas fermenter, biogas reactor, reactor)

a container in which →fermentation takes place

FOS/TAC (buffer capacity, VOA/TAC)

ratio of the quantity of FOS (mostly understood as the content of (water vapour-)volatile organic acids – VOA) determined through acid titration of centrifuged or screened →fermentation mixture to TAC (mostly understood as total acid capacity or buffer capacity) in fermenters

Note: Although titration does not determine the exact content of (water vapour-)volatile organic acids or the buffer capacity according to DIN 38409-7, the FOS/TAC can be used to evaluate process stability and the development of the anaerobic degradation process of volatile organic acids and of the buffer capacity. The FOS/TAC is substrate- and plant-specific and therefore should not be used directly to compare plants.

fresh mass (moisture mass, FM)

mass of a material or →substrate in its original state with its natural water content

Gärgemisch (Fermenterinhalt, Gärmedium)

→Substrat einschließlich Gärhilfsmittel, Rezirkulate und Biozönose in einem Fermenter

Gärprodukt

durch eine →Vergärung entstehender gasförmiger, flüssiger oder fester Stoff, der einer weiteren Verwertung zugeführt werden kann

Gärrest

→Gärgemisch, das den Gärraum verlassen hat

Gärrückstand

festes oder flüssiges Material, das nach der Aufbereitung oder Lagerung von →Gärrest verbleibt

Gärtest

→Gärversuch nach den Empfehlungen der DIN 38414-8 oder, wenn abweichend davon, in genau dokumentierter Form

Anmerkung: siehe →Batch-Test

Gärverhalten

Art der Entstehung des →Biogases einschließlich der im →Substrat verbleibenden Rückstände, Nebenprodukte oder →Abfälle (an vergärbarem Material und an anderen analytisch per Gesetz nachzuweisenden Substanzen)

Gärversuch

Versuch zur →Vergärung organischen Materials

Gasbildung

in $l_N/kg\ oTM$

Gasausbeute in einem spezifischen →Batch-Test nach endlicher, definierter Zeit

Beispiel: Gasbildung GB 21 nach 21 Tagen.

Anmerkung: siehe Abfall-Ablagerungs-Verordnung (AbfAbIV)

Glührückstand (w_R)

in g/kgTM, % der Trockenmasse

Massenanteil des Rückstands nach dem Glühen der →Trockenmasse eines Schlammes im Muffelofen bei $550\ ^\circ C \pm 25\ ^\circ C$ für mindestens 30 min zur Bestimmung des →Glühverlusts w_V der →Trockenmasse nach DIN EN 15935

Anmerkung: Er wird auf die Trockenmasse bezogen und in Prozent angegeben. Der Glührückstand der Trockenmasse eines Schlammes in Prozent wird berechnet zu $w_R = 100 - w_V$.

Glühverlust (GV, G_V , w_V)

in g/kgTM, % der Trockenmasse

Massenanteil, der beim Glühen der →Trockenmasse eines Schlammes im Muffelofen bei $550\ ^\circ C \pm 25\ ^\circ C$

fermentation mixture (fermenter content, fermentation medium)

→substrate including fermenting aids, recycles and biocoenose in a fermenter

fermentation product

gaseous, liquid or solid material resulting from →fermentation, which can be passed on to further recycling

digestate

→fermentation medium that has left the fermenter

fermentation residue

solid or liquid material remaining after preparing and storage of →digestate

fermentation test

→fermentation trial in accordance with the recommendations of DIN 38414-8, or if not then one which is precisely documented

Note: see →batch test

fermentation behaviour

the way in which the →biogas originates including the substances remaining in the →substrate such as residues, by-products or →waste (as fermentable material and as other substances legally required to be identified by analysis)

fermentation trial

test for the →fermentation of organic material

formation of gas

in $l_N/kg\ oTM$

the gas yield in a specific →batch test after a finite, defined period of time

Example: gas formation GB 21 after 21 days.

Note: see the Waste Disposal Act (AbfAbIV)

residue on ignition (w_R)

in g/kgTM, % of the dry mass

mass fraction of the residue after ignition of the →dry mass of a sludge in a muffle furnace at $550\ ^\circ C \pm 25\ ^\circ C$ for at least 30 minutes in order to determine the →loss on ignition w_V of the dry mass in accordance with DIN EN 15935

Note: Based on the dry mass and quoted as a percentage. The residue on ignition of the dry mass of a sludge in percent is calculated as $w_R = 100 - w_V$.

loss on ignition (GV, G_V , w_V)

in g/kgTM, % of the dry mass

mass fraction that escapes as a volatile and organic substance or gas when igniting the →dry mass of a

für mindestens 30 min (nach DIN EN 15935) als flüchtige und organische Substanz bzw. Gas entweicht und der Differenz von Trockenmasse und →Glührückstand w_R entspricht

Grundmenge

konkrete zur Untersuchung anstehende Materialmenge, die räumlich und/oder zeitlich abgrenzbar ist

Hemmung

Behinderung einer →Vergärung durch Schädigung der wirksamen Mikroorganismen oder Verminderung der Wirksamkeit (Aktivität) von Enzymen

Homogenität

Grad der gleichmäßigen Verteilung eines Merkmalwerts/Stoffs in einer Materialmenge

Anmerkung: Ein Material kann in Bezug auf einen Analyten oder eine Eigenschaft homogen sein, jedoch inhomogen hinsichtlich eines/einer anderen, vergleiche →Inhomogenität.

hydraulische Verweilzeit (HRT)

in d

durchschnittliche Aufenthaltszeit des →Substrats im →Fermenter

Beispiel: Quotient des Arbeitsvolumens zum täglich abgeführten Gärgemischvolumen für Rührkesselreaktor

Inokulum (Impfslamm)

mikrobielle Biomasse, die zu Beginn oder zur Beschleunigung einer →Vergärung eingesetzt wird

Anmerkung: nach DIN 38414-8 →Faulschlamm, oder, wenn abweichend davon, in genau dokumentierter Form zu verwenden

Inhomogenität

Grad der ungleichmäßigen Verteilung eines Merkmalwerts/Stoffs in einer Materialmenge

Anmerkung: Ein Material kann in Bezug auf einen Analyten oder eine Eigenschaft homogen sein, jedoch inhomogen hinsichtlich eines/einer anderen, vergleiche →Homogenität.

Methanausbeute (spezifischer Methanertrag, Y_{CH_4})

in l_N/kg oTM, l_N/kg FM

erzielte →Methanmenge je eingesetzter Substratmenge in →Trockenmasse oder →Frischmasse

Methanbildungspotenzial

in l/kg oTM

maximal mögliche →Methanausbeute, die aus einer definierten Substratmenge erzeugt werden kann

Anmerkung: Wird üblicherweise versuchstechnisch mittels →Batch-Test bestimmt.

sludge in a muffle furnace at $550\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ for at least 30 minutes (in accordance with DIN EN 15935), equal to the difference between dry mass and →residue on ignition w_R

basic quantity

the actual quantity of material which is available for testing and which can be limited spatially and/or temporally

inhibition

hindering of fermentation due to damage to the active micro-organisms or to a reduction in the effectiveness (activity) of enzymes

homogeneity

degree of homogeneous distribution of a characteristic value or material in a quantity of material

Note: A material can be homogeneous with respect to one analyte or one property but inhomogeneous with respect to another; cf. →inhomogeneity.

hydraulic residence time (HRT)

in d

average time for which the →substrate remains in the →fermenter

Example: the ratio of the fermentation volume to the fermentation mixture volume discharged daily for stir-tank reactors

inoculum (seeding sludge)

microbial biomass which is added at the beginning of fermentation or during the course of →fermentation in order to accelerate it

Note: in accordance with DIN 38414-8 to be referred to as →digested sludge, or if different, in precisely documented

inhomogeneity

degree of inhomogeneous distribution of a characteristic value or material in a quantity of material

Note: A material can be homogeneous with respect to one analyte or one property but inhomogeneous with respect to another; cf. →homogeneity.

methane yield (specific methane yield, Y_{CH_4})

in l_N/kg oTM, l_N/kg FM

achieved →methane quantity per quantity of substrate used, quoted in →dry mass or →fresh mass

methane production potential

in l/kg oTM

maximum possible →methane yield that can be produced from a defined quantity of substrate

Note: Usually determined experimentally through a →batch test.

Methanmenge

in l_N
gebildetes Methangas eines →Fermenters in einer Volumeneinheit

Methanproduktivität (spezifische Methanrate, R_{CH_4})
in $l_N/(l \cdot d)$
Verhältnis der pro Zeiteinheit gebildeten →Methanmenge zum aktiven Arbeitsvolumen des →Fermenters

Anmerkung: Die Methanproduktivität ist spezifisch für einen →Fermenter bei einer bestimmten →Raumbelastung.

Methanrate

in l_N/d
in einem →Fermenter produzierte →Methanmenge pro Zeiteinheit

Mischprobe

Probe, die durch Vereinigen und Vermischen von →Einzelproben aus einer →Grundmenge entstanden ist

nachwachsende Rohstoffe (NawaRo)

Pflanzen, die zum Zwecke der energetischen und/oder stofflichen Nutzung angebaut werden, also nicht für den Nahrungs- und Futtermittelmarkt bestimmte Kulturpflanzen

Nullprobe (Nullversuch)

→Gärversuch mit reinem →Inokulum ohne Zusatz von →Substrat

organische Trockenmasse (oTM, oTM)

in g oTM
→Trockenmasse abzüglich →Glühverlust

Anmerkung: Der organische Anteil der Trockenmasse ergibt sich aus der Multiplikation von Trockenmasse und Glühverlust.

organischer Trockenrückstand (oTR, oTR)

in g/kg TR, %-Anteil des Trockenrückstands auf die Ausgangsmasse oder das Ausgangsvolumen bezogener Massenverlust einer Probe, die nach vorhergehender Trocknung bis zur Massenkonstanz bei einer Temperatur von 550 °C verascht wird

Anmerkung: Der Massenverlust wird überwiegend, aber nicht ausschließlich, durch organische Inhaltsstoffe verursacht. Flüchtige organische Substanzen, die während der Trocknung bei 105 °C entweichen, werden mit dieser Methode nicht erfasst und müssen separat bestimmt werden.

organoleptische Probenansprache

Beschreibung der stofflichen Charakteristika durch Wahrnehmung von z.B. Geruch, Färbung, Trübung oder Konsistenz durch die menschlichen Sinnesorgane

methane quantity

in l_N
methane gas produced in a →fermenter per unit volume

methane productivity (specific methane rate, R_{CH_4})
in $l_N/(l \cdot d)$
ratio of the →methane quantity produced per unit of time to the active working volume of the →fermenter

Note: Methane productivity is specific to a given →fermenter at a particular →loading rate per unit volume.

methane rate

in l_N/d
methane quantity produced in a →fermenter per unit of time

composite sample

sample produced by combining and mixing →subsamples from a →basic quantity

renewable raw materials (NawaRo)

plants which are grown for the purpose of energy generation and/or use as a material, i.e. crop plants not intended for the food and animal feed market

zero sample (zero test)

→fermentation test using pure →inoculum without any addition of →substrate

organic dry-mass (oTM, oTM)

in g oTM
→dry mass minus →loss on ignition

Note: The organic share of the dry mass results from the multiplication of dry mass and loss on ignition.

organic dry residue (oTR, oTR)

in g/kg TR, percentage of the dry residue
loss of mass of a sample that is incinerated at a temperature of 550 °C after prior drying up to constant mass; quoted relative to the initial mass or initial volume

Note: The loss of mass is caused predominantly but not solely by organic ingredients. Volatile organic substances that escape during drying at 105 °C are not detected by this method, and need to be determined separately.

organoleptic sample examination (organoleptic sensory sample examination)

description of the material characteristics of a sample by perception of, for example, odour, coloration, turbidity or consistency via the human sense organs

Probenahme

Art der Entnahme und Vorbereitung von Anteilen des Substrats oder des →Gärgemischs im →Fermenter, um relevante und repräsentative Aussagen über chemische oder biologische Parameter der Gesamtmenge zu erhalten

Probenaufbereitung

Herstellung der für eine →repräsentative Probe oder für den →Gärversuch erforderlichen Probeneigenschaften durch Separieren, Zerkleinern, Klassieren etc.

Referenzsubstrat (Referenzprobe)

→Substrat mit bekanntem Biogaspotenzial

Beispiel: mikrokristalline Zellulose

repräsentative Probe

Probe, deren Eigenschaften weitestgehend den Durchschnittseigenschaften der Grundmenge des Prüfguts entsprechen

Raumbelastung (B_R)

in $\text{kg oTM}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, $\text{kgCSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

Verhältnis der →Tagesfracht zum Fermentervolumen

Restgaspotenzial (RGP, RGP)

in %

→Methanbildungspotenzial des →Gärrests im Verhältnis zur →Methanrate

Anmerkung: Ein Teil dieses Potenzials kann bei offener Substratlagerung an die Atmosphäre emittiert werden.

Schadstoff

Stoff, der den Gärprozess hemmt und/oder die Verwertbarkeit des →Gärprodukts beeinträchtigt

Schlammbelastung

in $\text{kg oTM}/(\text{kg oTM} \cdot \text{d})$

Verhältnis der →Tagesfracht zur gesamten →organischen Trockenmasse im →Fermenter

Siedlungsabfall

Abfall aus Haushalten sowie anderer →Abfall, der aufgrund seiner Beschaffenheit oder Zusammensetzung dem →Abfall aus Haushalten ähnlich ist

Störstoff

Stoff, der den Prozess, die Technik oder die Produktqualität stört

Beispiel: Kunststoff-, Glas-, Metallteilchen und Sand

Substrat (Inputsubstrat, Gärsubstrat)

Rohstoff für eine →Vergärung

sampling

method in which portions of the →substrate or of the →fermentation mixture in the fermenter are taken and prepared so as to permit relevant and representative statements to be made regarding chemical or biological parameters of the total quantity

sample preparation

creation of the sample properties required for a →representative sample or for the →fermentation trial by means of separation, size reduction, sizing (via screens), and so on

reference substrate (reference sample)

→substrate with a known biogas potential

Example: microcrystalline cellulose

representative sample

sample whose properties come as close as possible to the average properties of the basic quantity of the material being tested

loading rate per unit volume (B_R)

in $\text{kg oTM}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, $\text{kgCSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

ratio of the →daily load to the fermenter volume

residual gas potential (RGP, RGP)

in %

→methane production potential of the →digestate relative to the methane rate

Note: With open substrate storage, part of this potential may be emitted into the atmosphere.

pollutant

substance which inhibits the fermentation process or which impairs the utilisation of the →fermentation product

sludge load

in $\text{kg oTM}/(\text{kg oTM} \cdot \text{d})$

ratio of the →daily load to the total →organic dry matter in the →fermenter

residential waste

waste from households as well as other →waste which is similar to household →waste due to its nature or composition

interferent

substance that interferes with the process, the technology or product quality

Examples: plastic, glass and metal particles, sand

substrate (input substrate, fermentation substrate)

raw material for →fermentation

Tagesfracht (m_{Substrat})

in kg oTM/d, kg TM/d, kg CSB/d, kg FM/d
täglich der Vergärungsanlage zugeführte Menge an
→Substrat

Trockenmasse (TM)

in gTM
Masse an fester Substanz, die durch das Trocknungs-
verfahren nach DIN EN 12880 (Trocknung bei
105 °C bis zur Massenkonstanz) entsteht

Trockenrückstand (TR, w_T)

in gTM/kg, %
auf die Ausgangsmasse bezogener Massenverlust ei-
ner Probe, die bei 105 °C bis zur Massenkonstanz
(das heißt Trockenmasse) getrocknet wird

Anmerkung: Der Massenverlust wird überwiegend durch Wasser
verursacht. Flüchtige organische Substanzen, die während der
Trocknung bei 105 °C entweichen, werden mit dieser Methode
nicht erfasst. Sie müssen separat bestimmt und dem Trockenrück-
stand hinzugezählt werden. Die Trockenmasse ist somit die nach
der Trocknung verbleibende Masse (Abdampfrückstand) ein-
schließlich der Salze. Bei Einsatzstoffen mit einem hohen Anteil
flüchtiger organischer Bestandteile (z.B. Glycerin, Fett) wird emp-
fohlen, den Wassergehalt zu bestimmen und den Trockenrückstand
rechnerisch zu ermitteln.

Vergärung (Faulung)

anaerober Prozess, bei dem durch die Tätigkeit von
Mikroorganismen oder die Wirkung ihrer Enzyme
ein methanhaltiges →Biogas, erzeugt wird

3 Abkürzungen und Indizes

In dieser Richtlinie werden die nachfolgend aufge-
führten Abkürzungen und Indizes verwendet:

ADF	Lignozellulose, in sauren Detergenzien unlösliche Fasern
ADL	Lignin
AOX	adsorbierbare organisch gebundene Halogene
ATP	Adenosintriphosphat
BG	Biogas
BGA	Biogasanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
BTEX	aromatische Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
FM	Frischmasse
FOS	flüchtige organische Säuren
GV	Glühverlust
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry
KN	Kjeldahl-Stickstoff
N	Normbedingungen (273 K, 1013 hPa)

daily load (m_{Substrat})

in kg oTM/d, kg TM/d, kg CSB/d, kg FM/d
quantity of →substrate fed daily into the fermenta-
tion installation

dry mass (TM)

in gTM
mass of a solid substance obtained through the drying
process in accordance with DIN EN 12880 (drying at
105 °C up to constant mass)

dry residue (TR, w_T)

in gTM/kg, %
loss of mass of a sample that is dried at 105 °C up to
constant mass (i.e. dry mass). It is quoted relative to
the initial mass

Note: The loss of mass is caused predominantly by water. Volatile
organic substances that escape during drying at 105 °C are not de-
tected by this method. They need to be determined separately and
their value added to the dry residue. The dry mass, therefore, is the
mass that remains after drying (evaporation residue) including the
salts. In the case of input materials with a high fraction of volatile
organic ingredients (e.g. glycerine, fat), it is recommended to meas-
ure the water content and to calculate the dry residue.

fermentation (digestion)

anaerobic process in which a methane-containing
→biogas is produced through the action of microor-
ganisms or their enzymes

3 Abbreviations and Indices

The following abbreviations and indices are used
throughout this standard:

ADF	acid detergent fibre
ADL	acid detergent lignin
AOX	adsorbable organic halogens
ATP	adenosine triphosphate
BG	biogas
BGA	biogas plant
BHKW	cogeneration plant
BTEX	aromatic hydrocarbons: benzene, toluene, ethyl benzene, xylenes
CSB	chemical oxygen demand (COD)
FM	fresh mass
GV	loss on ignition
FOS	volatile organic acids (VOA)
ICP-MS	inductively coupled plasma – mass spectrometry
ICP-OES	inductively coupled plasma – optical emission spectrometry
KN	kjeldahl nitrogen
N	standard conditions (273 K, 1013 hPa)

NawaRo	nachwachsende Rohstoffe	NawaRo	renewable raw materials
NDF	Zellwände, in neutralen Detergenzien unlösliche Faser	NDF	neutral detergent fibre
oTM	organische Trockenmasse	oTM	organic dry mass
oTR	organischer Trockenrückstand	oTR	organic dry residue
RGP	Restgaspotenzial	RGP	residual gas potential
s	Substratmassenanteil	s	substrate mass fraction
TAC	Total Acid Capacity/Pufferkapazität	TAC	total acid capacity/buffer capacity
TIC	gesamter anorganischer Kohlenstoff	TIC	total inorganic carbon
TM	Trockenmasse	TM	dry mass
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff	TOC	total organic carbon
TR	Trockenrückstand	TR	dry residue
X	beliebiges organisches Substrat	X	arbitrary organic substrate

4 Charakterisierung von Substraten

Die Vergärung als biotechnologischer Stoffumwandlungsprozess ist für die verschiedensten Substrate anwendbar. Das Substratspektrum reicht von Brüdenkondensaten über energetisch sehr hochwertige flüssige Glycerinabfälle aus der Biodieselproduktion bis zu inhomogenen Feststoffgemischen (z.B. getrennt gesammelten Bioabfällen aus Haushalten und Gewerbe).

Substrate für die Vergärung können hinsichtlich ihrer Eignung zur Vergärung und ihrer relevanten stoffspezifischen Eigenschaften charakterisiert werden. Anhand einer derartigen Charakterisierung soll bereits in erster Näherung abgeschätzt werden können, inwieweit ein Substrat für die Vergärung einsetzbar ist und welche Aufbereitungs- und Probenahmetechniken für weitere Untersuchungen in Gärtests oder bei der technischen Vergärung des Substrats nötig sind. Eine Übersicht über die Eignung einer Vielzahl von Substraten befindet sich beispielsweise im Einheitsblatt VDMA 24435.

4.1 Grundsätze

Die Parameter zur Charakterisierung von Substraten für die Vergärung werden aus der biotechnologischen Eignung, der erforderlichen Aufbereitung und der juristischen oder abfallrechtlichen Eignung des Substrats für die Vergärung abgeleitet.

Die Notwendigkeit der Aufbereitung ergibt sich z.B. durch enthaltene Stör- oder Schadstoffe oder durch eine für den Gärprozess ungeeignete Konsistenz der Substrate. Daraus ergeben sich Charakterisierungsmerkmale wie Konsistenz, Struktur, Homogenität sowie Stör- oder Schadstoffgehalt des Substrats.

Ein weiteres wichtiges Charakterisierungsmerkmal ist die chemische Zusammensetzung des Substrats.

4 Characterisation of substrates

As a biotechnological conversion process, fermentation can be used with the most varied substrates. The palette of substrates ranges from vapour condensates, via liquid glycerin waste containing no solids (and of very high quality from the energy point of view) from biodiesel production to inhomogeneous mixtures of solids such as segregated types of biowaste from households and businesses.

Substrates for fermentation can be characterised as regards their suitability for fermentation and their relevant substance-specific properties. With the aid of this characterisation it should already be possible, as a first approximation, to estimate to what extent a substrate can be used for fermentation and what preparation and sampling techniques are required for further examinations in fermentation tests or during industrial-scale fermentation of the substrate. A survey of the suitability of a large number of substrates may be found, for example, in the standard instructions sheet VDMA 24435.

4.1 Basic principles

The parameters used for characterising substrates for fermentation are derived from their biotechnological suitability, the preparatory work required and from the suitability – either from the general legal point of view or as related to waste disposal legislation – of the substrate for fermentation.

Preparation will be necessary if substrates, for example, contain interferents or pollutants or are of a consistency which makes them unsuitable for the fermentation process. This results in characterisation features such as consistency, structure, homogeneity and also the substrate's interferent or pollutant content.

Another important characterisation feature is the chemical composition of the substrate. From this,

Daraus können bereits Rückschlüsse auf die Vergärbarkeit sowie den zu erwartenden Gasertrag abgeleitet werden.

Neben den technischen und biotechnologischen Parametern sind bei der Charakterisierung von Substraten für die Vergärung auch juristische Randbedingungen zu beachten. Beispielsweise ergeben sich aus der rechtlichen Eingruppierung eines Substrats z.B. als Abfall oder als tierisches Nebenprodukt Charakterisierungsmerkmale wie Hygienestatus oder Verwertbarkeit.

4.2 Charakterisierungsmerkmale

4.2.1 Konsistenz

Für die Vergärung stehen

- flüssige/fließfähige,
- pastöse bis stichfeste und
- feste

Substrate zur Verfügung. Substrate können darüber hinaus in homogener und in heterogener Form vorliegen. Diese Merkmale eines Substrats bestimmen den technischen Aufwand für die Probenahme, die Substrataufbereitung und -lagerung sowie die Eignung der Vergärungsverfahren zur Verarbeitung des Substrats.

4.2.2 Zusammensetzung

Unter der Zusammensetzung eines Substrats ist seine chemische Zusammensetzung zu verstehen. Die Grundparameter zur Beschreibung sind

- der Wassergehalt oder, alternativ,
- der Trockenrückstand (TR),
- der Glühverlust (das heißt der theoretisch vergärbare Anteil oder der kaum vergärbare oder der unvergärbare Anteil, z.B. Kunststoffe, Lignine oder Huminstoffe),
- der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) und
- der Kohlenstoffgehalt (C) (z.B. gemessen als TOC – Total Organic Carbon).

Die theoretisch vergärbare organische Substanz kann weiter untergliedert werden, u.a. in

- Fette,
- Eiweiß und
- Kohlenhydrate.

Eine Charakterisierung der Substrate ist zusätzlich u.a. möglich durch die Parameter

- Stickstoffgehalt (N),
- Schwefelgehalt (S),
- Phosphorgehalt (P),
- Magnesiumgehalt (Mg),
- Kaliumgehalt (K),

conclusions can be drawn regarding not only fermentability but also the gas yield to be expected.

In addition to the technical and biotechnological parameters, legal constraints also need to be taken into consideration in the characterisation of substrates with regard to fermentation. For example, the legal classification of a substrate as, e.g., waste or animal by-product gives rise to characterisation features such as hygiene status or utilisation.

4.2 Characterisation features

4.2.1 Consistency

For fermentation,

- liquid or pourable,
- paste-like to spadeable and
- solid

substrates are available. In addition, substrates can be in homogeneous or in heterogeneous form. These features of the substrates determine the technical effort required for sampling, substrate preparation and storage, as well as the suitability of the fermentation procedure for processing the substrate.

4.2.2 Composition

By the composition of a substrate we mean its chemical composition. The basic parameters used for a description are

- the water content, or alternatively
- the dry residue (TR),
- the ignition loss (i.e. the theoretically fermentable fraction or the barely fermentable or non-fermentable fraction, e.g. synthetics, lignin or humins),
- the chemical oxygen demand (CSB), and
- the carbon content (C) (e.g. measured as TOC – total organic carbon).

The theoretically fermentable organic substance can be further subdivided into, among others:

- fats
- protein
- carbohydrates

A further possible approach to characterisation might involve the parameters:

- nitrogen content (N),
- sulphur content (S),
- phosphorus content (P),
- magnesium content (Mg),
- potassium content (K),

- Spurenelemente und
- Chlorid.

Anhand dieser Parameter sind erste Aussagen zur prinzipiellen Vergärbarkeit eines Substrats, zu hemmenden Einflüssen und zum Biogasertrag möglich. Beispielsweise erlauben das C:N- und C:S-Verhältnis des Substrats Aussagen über eine mögliche Produkt- hemmung durch Ammoniak oder Schwefelwasserstoff im Biogasprozess.

Die Parameter N, P, K und Mg dienen der Charakterisierung des Substrats hinsichtlich der Vergärbarkeit und bei der Bewertung der Gärprodukte als Dünger sowie bei der Einordnung der Gärprodukte als Düngemittel gemäß Düngemittelverordnung (DüMV).

Eine Sonderstellung nimmt die Bewertung des CSB zur Substratcharakterisierung ein (siehe auch Anhang J). Dabei ist sicherzustellen, dass sämtliche organische Partikel der Probe, die im Gärprozess auch einer enzymatischen Hydrolyse unterliegen, aufgeschlossen und von der CSB-Analytik erfasst werden. Auch ist beispielsweise die CSB-Messung im Probenüberstand oder in einem Eluat für die Bewertung der gärrelevanten Substratparameter unbrauchbar.

Für die Modellierung anaerober Abwasserbehandlungsprozesse ist der in der Abwasseranalytik eingeführte CSB als Summenparameter für die Bewertung des Kohlenstoffabbaus maßgebend. Der CSB wird jedoch bezüglich seiner Verwendung für die Modellierung anaerober Prozesse zur Behandlung feststoffreicher Substrate (z.B. organische Schlämme, Agrar- und Industrieprodukte) kontrovers diskutiert, da der CSB von Feststoffen, feststoffreichen Abwässern oder grobdispersen organischen Schlämmen analytisch nicht oder nur begrenzt zu ermitteln ist. Hier ist z.B. die Weender-Futterwert-Analyse vorzuziehen und der CSB aus den Resultaten zu errechnen.

Durch die ebenfalls theoretisch herleitbaren Beziehungen zwischen dem CSB-Wert und dem organischen Kohlenstoffanteil einer Verbindung sowie zwischen dem CSB und dem Heizwert lässt sich z.B. das C:N-Verhältnis aus dem häufig mit geringerem Aufwand ermittelbaren CSB:N-Verhältnis abschätzen. Für sehr heterogene, grobpartikuläre Substratgemische kann man aus dem dafür einfacher bestimmmbaren Heizwert das CSB:oTM-Verhältnis errechnen.

Auch besteht für feuchte Gärreste die Möglichkeit, aus dem CSB:oTM-Verhältnis die zu erwartende Größenordnung des Heizwerts des entwässerten Feststoffkuchens abzuschätzen zur Bewertung einer möglichen thermischen Nutzung bzw. für die Untersuchung der Prozessbedingungen einer aeroben Gär-

- trace elements, and
- chloride.

With the aid of these parameters the first statements can be made regarding the essential fermentability of a substrate, inhibitory influences, and biogas yield. The C:N ratio and the C:S ratio of the substrate permit conclusions to be drawn concerning, for example, possible product inhibition on account of ammonia or hydrogen sulphide in the biogas process.

The N, P, K and Mg parameters are used for characterising the substrate with regard to its fermentability and in assessing the fermentation products as fertilisers as well as in classifying the fermentation products as fertilisers in accordance with the fertiliser Ordinance (DüMV).

CSB evaluation for substrate characterisation has special significance (see also Annex J). It needs to be ensured that all the organic particles in the sample that undergo enzymatic hydrolysis during the fermentation process, are pulped and captured by the CSB analysis. Moreover, CSB measurement in the sample supernatant or in an eluate, for example, cannot be used for evaluating the fermentation-relevant substrate parameters.

For the modelling of anaerobic sewage treatment processes, the CSB (which was introduced into sewage treatment analysis as a sum parameter for evaluating the carbon degradation) is the relevant quantity. The CSB, however, is contentious as regards its use in the modelling of anaerobic processes for treating solid-rich substrates (e.g. organic sludge, agricultural and industrial products), since the CSB of solids, solids-rich sewage and coarsely dispersed organic sludge cannot be obtained analytically or only to a limited degree. In this situation, the Weender feed value analysis (as one possible approach) should be preferred and the CSB calculated from the results.

Due to the relationships, also theoretically derivable, between the CSB value and the organic carbon fraction of a compound and between the CSB and the calorific value, it is also possible to estimate (e.g.) the C:N ratio from the CSB:N ratio, which often can be obtained with a smaller investment of resources. For very heterogeneous, coarsely particulate substrate mixtures, the CSB:oTM ratio can be calculated from the calorific value, which is easier to determine.

For moist digestate there is also the option of estimating from the CSB:oTM ratio the expected order of magnitude of the calorific value of dehydrated solid cakes, in order to evaluate the potential thermal utilisation or for investigating the process conditions of aerobic post-digestate. When considering the analo-

restnachrotte. Für die Analogien zwischen CSB und Heizwert ist zu beachten, dass thermische Nutzung und biochemische Verwertbarkeit verschiedener organischer Stoffklassen (z.B. Lignine, Kunststoffe, Holz) nicht immer in proportionalem Zusammenhang stehen.

4.2.3 Störstoffe

Störstoffe in Substraten zur Vergärung sind Stoffe, die den Prozess, die Technik oder die Gärproduktqualität stören. Störstoffe befinden sich vorwiegend in Feststoffgemischen, die als Substrate zur Vergärung eingesetzt werden. Störstoffe sind z.B.

- Schwerstoffe (z.B. Sand, Steine, Glas, Metallteile, Knochen) oder
- Leichtstoffe (z.B. Kunststoffe, Holz, Leder).

Art und Menge der Störstoffe im Gärsubstrat sind Grundlage für die Wahl des Vergärungsverfahrens und der Aufbereitungstechnik.

4.2.4 Schadstoffe

Schadstoffe, die den Gärprozess hemmen, sind unter anderem biotoxische Substanzen, z.B.

- Desinfektionsmittel,
- Biozide,
- Antibiotika und
- Tenside.

Biotoxische Substanzen können den Gärprozess stören und bei entsprechend hoher Dosierung zum Erliegen bringen. Sie können bei unsachgemäßem Umgang mit z.B. Desinfektionsmitteln in Substrate aus der Nahrungs- und Kosmetikproduktion gelangen. Beispielsweise können Antibiotika in Fermentationsrückständen aus der Produktion von Antibiotika und in tierischen Ausscheidungen enthalten sein.

Schadstoffe, die die Verwertbarkeit der Gärprodukte beeinträchtigen, sind z.B.

- Schwermetalle und
- organische Schadstoffe.

Dabei ist aber zu beachten, dass verschiedene Schwermetalle (u.a. Fe, Ni, Co, Se) zu den für die anaerobe Biozönose essentiellen Spurenelementen zählen. In hohen Konzentrationen verursachen aber alle Schwermetalle Prozessstörungen.

Durch die Bildung schwer löslicher Sulfide stehen die prozessrelevanten, biochemisch wirksamen Schwermetallkonzentrationen in direkter Wechselwirkung zu den Schwefel-/Schwefelwasserstoffkonzentrationen in anaeroben Prozessen. Die resultieren-

gies between CSB and calorific value, it should be noted that the thermal and biochemical utilisation of various classes of organic substances (e.g. lignin, synthetics, timber) are not always proportional to each other.

4.2.3 Interferents

Interferents in substrates used for fermentation are substances which interfere with the process, the technology or the fermentation product quality. Interferents occur predominantly in mixtures of solids which are used as substrates for fermentation. Interferents include, for example,

- heavy materials (such as sand, stones, glass, metal parts, bones) and
- light materials (such as plastics, wood and leather).

The type and amount of interferents in the fermentation substrate are basic factors in the selection of the fermentation procedure and the preparation method.

4.2.4 Pollutants

Pollutants which inhibit the fermentation process include biotoxic substances such as

- disinfectants,
- biocides,
- antibiotics, and
- surfactants.

Biotoxic substances can disrupt the fermentation process, and at high enough doses can even stop it entirely. If (e.g.) disinfectants are not used correctly, pollutants can get into substrates from foodstuffs and cosmetics production. For example, antibiotics may be found in digestates from the manufacture of antibiotics and in animal excretory products.

Pollutants which can impair the utilisation of the fermentation products include

- heavy metals and
- organic pollutants.

It should be noted, however, that a variety of heavy metals (including inter alia Fe, Ni, Co, Se) are among the trace elements that are essential for anaerobic bio-coenosis. In high concentrations, however, all heavy metals interfere with the process.

Due to the formation of poorly soluble sulphides, the process-relevant, biochemically active heavy metal concentrations interact directly with the sulphur/hydrogen sulphide concentrations in anaerobic processes. The resulting bioavailable heavy metals con-

den bioverfügbaren Schwermetallgehalte sind normalerweise für den Biogasprozess unschädlich.

Durch den biologischen Abbau steigt die Schwermetallkonzentration, bezogen auf die Trockenmasse, an. Gleiches gilt für die organischen Schadstoffe, wenn sie nicht anaerob abgebaut werden. Der Gehalt an Schwermetallen in Gärprodukten ist dann von Bedeutung, wenn die Gärprodukte z. B. als Dünger landwirtschaftlich verwertet werden sollen. Die zulässigen Schwermetallgrenzwerte regeln die Bioabfall-, die Klärschlamm- und die Düngemittelverordnung (DüMV).

4.2.5 Hygiene

Substrate zur Vergärung können hygienisch bedenklich sein. Dies trifft u. a. auf tierische Nebenprodukte (z. B. Gülle, Mist), Klärschlamm, Abfälle aus Schlachtbetrieben und Speisereste aus Gaststätten und Großküchen zu. In derartigen Gärsubstraten können Parasiten, Viren und andere Krankheitserreger enthalten sein. Bei der Verarbeitung hygienisch bedenklicher Substrate sind deshalb besondere Vorkehrungen zur Vermeidung der Verbreitung pathogener Keime zu treffen, auch wenn durch den Gärprozess eine weitgehende Reduzierung pathogener Keime im Substrat stattfindet (sie ist bei thermophiler Vergärung (ca. 55 °C) besonders ausgeprägt). Diese Vorkehrungen betreffen bauliche und organisatorische Maßnahmen in den Biogasanlagen sowie die Prozessführung und -dokumentation selbst. Auch sind die EU-Hygieneverordnung (EG 852/2004) und Tiernebenprodukteverordnung (EG 1069/2009) zu berücksichtigen.

4.2.6 Vergärbarkeit

Die Vergärbarkeit von Substraten ist abhängig von der Konsistenz und der Zusammensetzung des Substrats sowie von gegebenenfalls enthaltenen biotoxischen Inhaltsstoffen (z. B. Biozide, Antibiotika). Unterschieden werden

- ohne Einschränkung vergärbare Substrate (z. B. Alkohole, Glycerin),
- nach mechanischer Aufbereitung und Homogenisierung vergärbare Substrate (z. B. Bioabfälle aus Haushalten, nachwachsende Rohstoffe wie u. a. Maissilage),
- nach chemischer oder physikalischer Aufbereitung vergärbare Substrate, bei denen z. B. durch pH-Wert-Änderung toxische Bestandteile zerstört werden müssen oder das Substrat durch chemischen oder biochemischen Aufschluss erst für die Vergärung verfügbar wird,
- bedingt vergärbare Substrate, die erst in Verdünnung oder Mischung mit anderen Substraten ver-

gärt sind. Diese Substrate sind normalerweise für den Biogasprozess harmlos.

Biologischer Abbau führt zu einer Erhöhung der Schwermetallkonzentration als Prozentsatz der Trockenmasse. Dasselbe gilt für organische Schadstoffe, die nicht anaerob abgebaut werden. Der Schwermetallgehalt in Gärprodukten ist wichtig, wenn diese landwirtschaftlich als z. B. Dünger verwendet werden sollen. Die zulässigen Schwermetallgrenzwerte sind in der Bioabfallverordnung, der Klärschlammverordnung und der Düngemittelverordnung (DüMV) geregelt.

4.2.5 Hygiene

There may be hygiene-related concerns associated with some fermentation substrates. These include inter alia animal by-products (such as e.g. semi-liquid manure or dung), sewage sludge, waste from slaughterhouses, and food waste from restaurants and canteens. Such fermentation substrates may contain parasites, viruses or other pathogens. When substrates associated with health issues are processed, special precautions will therefore be needed in order to prevent the transmission or dispersal of pathogens, even though the fermentation process itself decreases considerably the number of pathogens in the substrate (this is particularly marked in the case of thermophilic fermentation, at ca. 55 °C). These precautions apply to structural and organisational measures at the biogas plants and also to process management and documentation. The EU's Hygiene Regulation (EC 852/2004) and Animal By-Products Regulation (EC 1069/2009) should also be taken into consideration.

4.2.6 Fermentability

The fermentability of substrates depends on the consistency and the composition of the substrate as well as on any biotoxic substances they may contain such as biocides and antibiotics. We may distinguish:

- unqualifiedly fermentable substrates such as alcohols or glycerin, for example,
- substrates which are fermentable following mechanical preparation and homogenisation (e.g. domestic biowaste, renewable raw materials such as inter alia maize silage),
- substrates which are fermentable following chemical or physical preparation in which, for example, toxic components must be destroyed by pH value change or where the substrate becomes available for fermenting only once it has been chemically or biochemically pulped,
- substrates which are fermentable with qualifications, such as having to be mixed with or diluted

gärbar sind, weil sie z.B. einen hohen Stickstoff- oder Schwefelgehalt aufweisen und dadurch bei Monovergärung eine Produkthemmung zu erwarten ist.

Informationen zur Vergärbarkeit einer Vielzahl von Substraten befinden sich im KTBL-Heft 88 [25] und im KTBL-Arbeitspapier 249 [18].

4.2.7 Biogasausbeute und -qualität

Die Biogasausbeute ist die Biogasmenge, gemessen bei Normbedingungen (273 K, 1013 hPa; vergleiche Abschnitt 7.3), die z.B. je kg Frischmasse des Substrats erzeugt wird. Die Biogasausbeute eines Substrats ist im Wesentlichen vom Gehalt an organischen Verbindungen (u.a. Fette, Eiweiß, Kohlenhydrate) abhängig, die unter anaeroben Bedingungen biologisch abbaubar sind.

Die Biogasausbeute von Substraten kann von wenigen Litern bis zu mehr als 1000 l je kg Substrat betragen. Spezifisch sehr hohe Biogaserträge weisen beispielsweise Substrate wie konzentrierte Flotatfette oder Glycerin aus der Biodieselherstellung auf. Der zu erwartende Biogasertrag ist bei der Dosierung von Substrat in Gärversuchen besonders zu beachten.

Die Biogaszusammensetzung ist von der stofflichen Zusammensetzung des Substrats und den Prozessparametern der Vergärung abhängig. Üblicherweise werden für das enthaltene Methanvolumen Werte zwischen 50 % und 80 % gemessen.

Bei einem hohen pH-Wert im Gärmedium bleibt ein relativ hoher Anteil an Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff im Gärmedium gelöst. Daher wird bei einem hohen pH-Wert ein vergleichsweise hoher Methangehalt im Biogas gemessen.

Neben dem wertgebenden Hauptbestandteil Methan und dem Begleitgas Kohlenstoffdioxid sind im Biogas weitere Begleitgase in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten. Beispielsweise enthält das Biogas unter den im Biogasreaktor herrschenden Bedingungen erhebliche Mengen an Wasserdampf. Deshalb sind die Gastemperatur und insbesondere der Wasserdampfgehalt z.B. bei der Bemessung von Biogasleitungen zu beachten.

Als Begleitgase in geringer Konzentration sind Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und diverse Spurengase im Biogas enthalten. Die Schadgase Schwefelwasserstoff und Ammoniak stammen aus dem Proteinabbau und müssen besonders beachtet werden (z.B. Bildung von Schwefeldioxid und Stickstoffoxid). Zu Problemen bei der Verwertung des Biogases in Motoren kann es auch kommen,

by other substrates before becoming fermentable. This is due to them having, for example, a high nitrogen or sulphur content and feedback inhibition thus being expected with mono-fermentation.

Information about the fermentability of a wide variety of substrates may be found in KTBL-booklet 88 [25] and in Working Paper No. 249 [18].

4.2.7 Biogas yield and quality

The biogas yield is the quantity of biogas, measured under standard conditions (273 K, 1013 hPa; cf. Section 7.3), which is, for example, generated with each kilogram of substrate fresh mass. The biogas yield of a substrate basically depends on the content of organic compounds (including fats, protein, carbohydrates) which are biologically degradable under anaerobic conditions.

The biogas yield of substrates may range from a few litres to more than 1000 litres per kilogram of substrate. Specifically very high biogas yields are obtained, for example, with substrates such as concentrated flotatate fats or glycerin from biodiesel production. Particular attention must be paid to the expected biogas yield when dosing substrate in fermentation trials.

The composition of the biogas depends on the material composition of the substrate and the process parameters of the fermentation. The measured values of the methane content are usually between 50 % and 80 % by volume.

In the case of a high pH value in the fermentation medium, a relatively high proportion of carbon dioxide and hydrogen sulphide will remain dissolved in the fermentation medium. For this reason with a high pH value, a comparatively high methane content will be measured in the biogas.

In addition to the valuable primary constituent methane and the secondary gas carbon dioxide, the biogas will contain other secondary gases in different concentrations. For example, under the conditions prevailing in the biogas reactor, the biogas contains considerable quantities of water vapour. Therefore, the gas temperature and especially the water vapour content must be taken into account when, for example, dimensioning biogas pipework.

Secondary gases at low concentrations include hydrogen, hydrogen sulphide, ammonia and various trace gases. The noxious gases hydrogen sulphide and ammonia originate in protein breakdown and particular attention must be paid to them (e.g. formation of sulphur dioxide and nitrogen dioxide). Problems can also arise in utilisation of the biogas in engines if the substrates contain volatile organosilicon

wenn z.B. flüchtige siliziumorganische Verbindungen in den Substraten enthalten sind. Diese können zur Zerstörung der Motoren führen. Siliziumorganische Stoffe können in Substraten aus der Kosmetikindustrie enthalten sein und/oder über Prozesshilfsmittel (z.B. Entschäumer) zugeführt werden.

4.2.8 Juristische Eingruppierung

Die Substrate zur Vergärung können nach juristischen Gesichtspunkten eingruppiert werden in

- Abfälle und Nebenprodukte,
- Abwässer,
- Wirtschaftsdünger und
- nachwachsende Rohstoffe.

Abfälle unterliegen dem Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG). Daraus resultieren umfangreiche Anforderungen an die Vergärungstechnologie, die Organisation von Betrieben, die Abfälle vergären, und an die Überwachung der Qualität der Gärprodukte und deren Verwertung. Diese Anforderungen sind u.a. in den folgenden Regelwerken definiert:

- EG-Lebensmittelhygieneverordnung (EG 852/2004),
- Tiernebenprodukteverordnung (EG 1069/2009),
- Bioabfallverordnung (BioAbfV),
- Klärschlammverordnung (AbfKlärV),
- Düngemittelverordnung (DüMV),
- Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) und
- Bundesimmissionsschutzverordnungen (z.B. 4. BImSchV).

Abwässer unterliegen dem Wasserrecht. Biogasanlagen zur Vergärung von Abwässern sind in der Regel Bestandteile von betrieblichen Abwasseranlagen. Jedoch unterliegen Abwässer, die in Biogasanlagen vorbehandelt werden, keinen speziellen substratbezogenen Regelungen, wie dies im Abfallbereich der Fall ist.

4.3 Feste Substrate

Unter festen Substraten sind solche zu verstehen, die üblicherweise als Haufwerke gelagert werden können. Der durchschnittliche Massengehalt an Wasser in diesen festen Substraten beträgt in der Regel unter 70 %. Durch den biologischen Abbau der organischen Substanz reduziert sich der Trockenmassengehalt der Substrate. Das feste Substrat wird folglich durch die Vergärung dünnflüssiger und homogener. Feste Substrate können homogen oder heterogen zusammengesetzt sein.

compounds, for example. These may cause permanent damage to engines. Organosilicon substances can be present in substrates from the cosmetics industry or be input via process additives (e.g. defoaming agents).

4.2.8 Legal classification

Substrates for fermentation can be classified on the basis of legal considerations into

- waste and by-products,
- wastewater,
- farmyard manure, and
- renewable raw materials.

Waste is regulated by the German Recycling Management Act (KrWG), which lays down a wide range of requirements relating to fermentation technology, to the organisation of companies involved in fermenting waste, and to the monitoring of the quality of fermentation products and their utilisation. These requirements are defined inter alia in the following regulatory instruments:

- EC Hygiene of foodstuffs Regulation (EU 852/2004)
- Animal By-Products Regulation (EC 1069/2009)
- Biowaste ordinance (BioAbfV)
- Sewage sludge ordinance (AbfKlärV)
- Fertiliser ordinance (DüMV)
- Federal Immission Safety Act (BImSchG)
- Federal Immission Safety ordinances (e.g. 4. BImSchV)

Wastewater is regulated by water legislation. Biogas installations used for the fermentation of wastewater usually form part of sewage treatment plants. However, wastewater pre-treated in biogas installations is not governed by any special substrate-related regulations, as is the case in the waste-processing sector.

4.3 Solid substrates

Solid substrates are those that can normally be stored in heaps. As a general rule, the average water content of these solid substrates is less than 70 % by mass. Biological degradation of the organic substance causes a reduction in the dry matter content of the substrates. Consequently, due to the fermentation the solid substrate becomes more runny and homogeneous. Solid substrates may have homogeneous or heterogeneous composition.

4.3.1 Homogene feste Substrate

Homogene feste Substrate sind z.B. nachwachsende Rohstoffe, Silage, Futtermittelabfälle aus der Landwirtschaft oder Monochargen aus der Nahrungsmittelproduktion. Derartige Substrate sind gekennzeichnet durch eine einheitliche stoffliche Zusammensetzung, eine definierte und weitgehend homogene Korngrößenverteilung und die weitgehende Abwesenheit von Störstoffen.

4.3.2 Inhomogene feste Substrate

Inhomogene feste Substrate sind z.B. Bioabfälle aus Haushalten, organische Abfälle von Verbrauchermärkten, die organische Fraktion in Siedlungsabfällen oder auch Stallmist. Sie sind gekennzeichnet durch eine heterogene stoffliche Zusammensetzung, eine undefinierte Korngrößenverteilung und gegebenenfalls einen nennenswerten Störstoffgehalt.

4.3.3 Aufbereitung

Feste Substrate können aufbereitet werden; dies wird nachfolgend diskutiert (vgl. z.B. Merkblatt ATV-DVWK M 372). Grundsätzlich sind alle Aufbereitungsschritte zu dokumentieren und eine Veränderung der Probe in der Bilanzierung zu berücksichtigen.

4.3.3.1 Abtrennung von Störstoffen

Störstoffe in Substraten zur Vergärung können in Schwer- und Leichtstoffe unterteilt werden. Sie werden, wenn nötig, vor der Vergärung manuell, mechanisch oder hydromechanisch aus dem Substrat abgetrennt.

Inerte Schwerstoffe können in den Vergärungsanlagen zum Verlust von Reaktorvolumen (z.B. Versandung von Behältern), zur Verstopfung von Rohrleitungen und zu einem erhöhten Verschleiß an Zerkleinerungsaggregaten, Rührwerken und Pumpen führen. Schwerstoffe können z.B. durch Sedimentation aus den Substraten abgetrennt werden.

Leichtstoffe können in Behältern und Reaktoren zu unerwünschten Schwimmdecken, Zöpfen an Rührwerken und zu Verstopfungen von Rohrleitungen führen. Leichtstoffe können manuell durch Sortierung oder automatisch durch eine nassmechanische Aufbereitung mit Siebung aus den Gärsubstraten abgetrennt werden.

4.3.3.2 Abtrennung von Schadstoffen

Zur Abtrennung von Schadstoffen aus Substraten bestehen bisher keine erprobten Verfahren. Zur Vermeidung erhöhter Schadstoffgehalte in den Gärprodukten muss daher im Allgemeinen nur darauf geachtet werden, ausschließlich Substrate mit geringen Schadstoffkonzentrationen einzusetzen.

4.3.1 Homogeneous solid substrates

Homogeneous solid substrates include, for example, renewable raw materials, silage, fodder waste in agriculture, and pre-sorted waste from foodstuffs production. Such substrates are characterised by their uniform material composition, a defined and mostly homogeneous grain size distribution and a near-absence of interferents.

4.3.2 Inhomogeneous solid substrates

Inhomogeneous solid substrates include, for example, biowaste from households, organic waste from shopping centres, the organic fraction in residential waste, and even stable manure. They are characterised by a heterogeneous material composition, an undefined grain size distribution and in some cases a considerable interferents content.

4.3.3 Preparation

Solid substrates may undergo preparation processes, as discussed below (cf. e.g. datasheet ATV-DVWK M 372). All preparation stages should be documented and changes in the sample taken into account in the balancing.

4.3.3.1 Separation of interferents

Interferents in substrates for fermentation can be divided into heavy and light substances. They are, if necessary, separated manually, mechanically or hydromechanically from the substrate before fermentation.

In the fermentation installations, inert interferents can result in loss of reactor volume (e.g. tanks sanding up), in pipe blockages and in increased wear in comminution units, mixers and pumps. Heavy substances can be separated from the substrates, e.g. by sedimentation.

In tanks and reactors, light substances can result in unwanted scum layers, “rags” in mixers, and pipe blockages. Light substances can be separated from the fermentation substrates manually by sorting or automatically by a wet mechanical preparation facility with sieving.

4.3.3.2 Separation of pollutants

So far no tried and tested procedure is available for separating out the pollutants in substrates. For this reason, if higher levels of pollutant content are to be prevented in fermentation products, it is only necessary to ensure that solely substrates with a low concentration of pollutants are used.

Bei der Auswahl der Substrate ist zu berücksichtigen, dass durch den Abbau der organischen Substanz bei der Vergärung die absolute Schadstoffmenge in der Regel gleich bleibt, das heißt, die trockenmassebezogenen Konzentrationen steigen entsprechend dem Abbau der organischen Substanz an. Dies ist insbesondere bei den Schwermetallgehalten zu beachten.

4.3.3.3 Homogenisierung und Aufschluss

Für feste Substrate kann neben der Störstoffabtrennung eine weitergehende Aufbereitung vor der eigentlichen Vergärung erforderlich sein. Eine derartige Aufbereitung hat das Ziel, das Substrat in eine homogene, optimal bioverfügbare und ohne technische Probleme vergärbare Form zu überführen. Die hierzu einsetzbaren Verfahren sind arbeits- und energieintensiv, sodass vorher eine entsprechende Kosten-Nutzen-Analyse durchzuführen ist. Die Aufbereitung kann z.B. folgende Verfahrensschritte beinhalten:

- Zerkleinerung,
- Homogenisierung,
- mechanische Auflösung oder Suspendierung,
- Verdünnung (z.B. mit Gärprodukt) und
- chemischer, biochemischer oder thermischer Aufschluss.

4.4 Pastöse und stichfeste Substrate

Substrate von pastöser bis stichfester Konsistenz sind in der Regel homogen und frei von Störstoffen. Pastöse Substrate sind häufig mit geeigneter Technik pumpfähig, müssen vor der Vergärung jedoch aufbereitet werden (das heißt in der Regel verdünnt). Als pastöse Substrate fallen z.B. Produktionsabfälle aus der Nahrungsmittelindustrie (z.B. Mayonnaise), der Lederverarbeitung (z.B. Leimleder) oder der Kosmetikindustrie (z.B. Hautcreme), häufig in verpackter Form, an.

Derartige Substrate müssen üblicherweise mit Gärmedium verdünnt werden, damit sie homogen in die Gärsuspension eingerührt werden können. Fettthaltige pastöse Substrate können in Verbindung mit faserigen Substraten oder Gärmedien zur Bildung sehr kompakter Schwimmdecken führen.

Pastöse und stichfeste Substrate werden als Zusatzsubstrat in Co-Vergärungsanlagen eingesetzt. Durch den Abbau der organischen Substanz bei der Vergärung verflüssigen sie sich.

4.5 Flüssige Substrate

Die bedeutendsten flüssigen Substrate für die Monovergärung sind neben Flüssigmist organisch belastete

When selecting the substrates, it is necessary to take into consideration that the degradation of the organic substance during fermentation will not, as a rule, alter the absolute amount of pollutants, i.e. the concentrations measured in terms of dry mass increase correspondingly as degradation of the organic substance proceeds. Particular attention should be paid in this regard to the heavy metal content.

4.3.3.3 Homogenisation and pulping

In addition to the separation of interferences, solid substrates may also require more extensive preparation before the fermentation process itself. One preparatory process of this kind aims at making the substrate into a homogeneous, optimally bioavailable form which will ferment without technical problems. The corresponding procedures require a great deal of labour and energy which means that a cost-benefits analysis should be made first. Preparation may, for example, include the following process steps:

- size-reduction
- homogenisation
- mechanical disintegration or suspension
- dilution, for example with fermentation product
- chemical, biochemical or thermal pulping

4.4 Paste-like and spadeable substrates

Usually, substrates of paste-like and spadeable consistency are homogeneous and free of interferences. Paste-like substrates can frequently be pumped using suitable technology, but need to be prepared for fermentation (usually this means being diluted). Paste-like substrates include, for example, production waste from the foodstuffs industry (mayonnaise, for example), from leather processing (hide shavings, for example) or from the cosmetics industry (skin cream, for example), often in packaged form.

Such substrates normally need to be diluted with fermentation medium so that they can be stirred homogeneously into the fermentation suspension. Paste-like substrates containing fats may combine with fibrous substrates or fermentation media to form very compact layers of scum.

Paste-like and spadeable substrates are used as an additional substrate in co-fermentation installations. The degradation of the organic substance during fermentation causes spadeable and paste-like substrates to become free-flowing.

4.5 Liquid substrates

The most important liquid substrates for mono-fermentation, apart from liquid manure, are organically

Abwässer und Klärschlämme. Als flüssige Zusatzsubstrate zur Co-Vergärung haben Fettsäuren, Glycerin aus der Biodieselproduktion und Alkohole eine gewisse Bedeutung. Derartige flüssige Substrate enthalten in der Regel keine Störstoffe. Die Handhabung der flüssigen Substrate ist im Vergleich zu festen und pastösen oder stichfesten Substraten einfach.

Eine Aufbereitung flüssiger Substrate ist in der Regel nicht erforderlich. In Einzelfällen, insbesondere bei der Monovergärung, ist die Zugabe von Nährstoffen und Spurenelementen erforderlich.

Flüssige Substrate, insbesondere Gülle, werden in Rührkesselreaktoren häufig als Grundsubstrat für die Co-Fermentation eingesetzt. Spezielle flüssige Substrate werden ebenfalls in der Co-Fermentation und in der Klärschlammfäulung zur Steigerung des Biogasertrags verwendet (Glycerin, Fettsäuren). Zur Vergärung von Abwässern werden spezielle Reaktorsysteme mit Biomasserückhaltung genutzt.

5 Probenahme und Probenaufbereitung

Probenahme, -transport, -konservierung und -aufbereitung sind integrale Bestandteile von Untersuchungen zur Vergärung organischer Stoffe und bestimmen maßgeblich die Qualität der Ergebnisse.

Eine detailliert festgelegte, alle Prüfgüter umfassende einheitliche Vorgehensweise zur Probenahme und -vorbereitung ist dabei nicht möglich; vielmehr muss ein pragmatischer Ansatz in Abhängigkeit von der Art des Prüfguts und von der Zielstellung des Gärversuchs gefunden werden. Grundlegende Ausführungen hierzu findet man u. a. in der Düngemittel-, Probenahme- und Analyseverordnung (DüngMVProbV) sowie in der Klärschlammverordnung (AbfKlärV). Darüber hinaus gibt die Anleitung zur „Probenahme von flüssigen Proben in Biogasanlagen“ aus dem Methodenbuch des VDLUFA [7] wichtige Hinweise zur sachgerechten Probenahme.

Nachfolgend werden die wesentlichen Grundregeln zur Durchführung der Probenahme aus unterschiedlichen Stoffen, die zur sachgerechten Probenahme erforderliche technische Ausrüstung und die bei der Dokumentation der Probenahme zu beachtenden Grundsätze beschrieben. Weiterhin werden Regeln aufgezeigt, die bei der Konservierung und beim Transport der entnommenen Proben zur Untersuchungsstelle zu berücksichtigen sind. Schließlich werden die erforderlichen Aufbereitungsverfahren und die zugehörigen Ausrüstungen sowie die Dokumentation der Aufbereitung dargestellt.

Ziel der Probenahme muss es sein, eine Probe zu gewinnen, die zur Ermittlung der für die Vergärung cha-

loaded waste-water and sewage sludges. As liquid additional substrates for co-fermentation, fatty acids, glycerin from biodiesel production and alcohols have a certain importance. Liquid substrate do not usually contain any interferents. In comparison with solid and paste-like or spadeable substrates, handling liquid substrates is a simple matter.

As a rule liquid substrates do not need preparation. In individual cases, particularly in mono-fermentation, it may be necessary to add nutrients and trace elements.

Liquid substrates, and semi-liquid manure in particular, are frequently used in stirred-tank reactors as the primary substrate in co-fermentation. Special liquid substrates are also used in co-fermentation and in sewage sludge digestion to increase the biogas yield (glycerin, fatty acids). Special reactor systems with biomass detention are employed for fermenting waste-water.

5 Sampling and sample preparation

Sampling, sample transportation and conservation and sample preparation are integral components of testing the fermentation of organic materials and exercise a decisive influence on the quality of the results.

It is not possible here to define a comprehensive, detailed standard sampling and preparation procedure which covers all types of test specimens; instead, a pragmatic approach needs to be found which will depend on the kind of material being tested and on the objectives defined for the fermentation test. Thorough discussions can be found in the Manure, Sampling and Analysis Ordinance (DüngMVProbV) and the Sewage Sludge Ordinance (AbfKlärV). In addition, the instructions for the sampling of liquid samples from biogas installations in the VDLUFA methods manual [7] provide important information on correct sampling.

Below the main ground rules are presented for carrying out sampling of different substances, the technical equipment required for proper sampling, and the basic principles to be observed in documenting sampling. Furthermore, the rules which must be observed in conservation and when transporting the samples to the test location will be described. Finally, we will deal with the necessary preparation procedures and associated equipment and also with documenting the preparation stage.

The aim of sampling has to be to obtain a sample which is largely representative for the purpose of de-

rakteristischen Merkmale der Grundmenge bezüglich durchschnittlicher Stoffgehalte und physikalischer Parameter weitgehend repräsentativ ist. Dazu soll die nachfolgend beschriebene Vorgehensweise die Voraussetzungen für eine hinreichende Aussagefähigkeit und Vergleichbarkeit von Gärversuchen für und mit Praxisanlagen gewährleisten. Demgegenüber können spezielle wissenschaftliche Fragestellungen wesentlich aufwendigere Probenahmestrategien erforderlich machen, beispielsweise die Frage nach der Vollständigkeit der Vergärung und nach entsprechenden Bilanzen mit erhöhten Anforderungen an die Zuverlässigkeit und Vertrauenswürdigkeit.

Zunächst werden Empfehlungen zu Probenahmestrategie und -verfahren sowie zur Anzahl und Größe der zu entnehmenden Einzel-, Misch- und Sammelprouben in Abhängigkeit von Grundmenge, Konsistenz, Homogenität gegeben. Es folgen Empfehlungen zur Herstellung von Teilchen- und Stückgrößenverteilungen in Abhängigkeit vom angestrebten Aufschluss des organischen Stoffs. Eine Konservierung vor dem Transport der Proben soll sicherstellen, dass bis zum Beginn des Gärversuchs die Aktivitätsverluste der gewonnenen Probe so gering wie möglich gehalten werden. Mit der Aufbereitung der Probe für den Einsatz als Substrat im Gärversuch soll erreicht werden, dass mit einem möglichst geringen Aufbereitungsaufwand ein Optimum zwischen den Verhältnissen im Bioreaktor in der Praxis und den Möglichkeiten der Versuchsanlage erreicht wird.

5.1 Randbedingungen

Die Randbedingungen erstrecken sich auf Probenahme, Konservierung, Transport und Aufbereitung von zur Vergärung vorgesehenen

- flüssigen,
- pastösen bis stichfesten und
- festen

Materialien (Abschnitt 4), die als Substrate in Biogasanlagen insbesondere für die energetische Verwertung zum Einsatz kommen. Im Rahmen der Prüfung zur Vergärung dieser Materialien werden Proben u. a. entnommen aus

- Rohrleitungen,
- Behältern,
- Haufwerken und
- Schüttungen.

5.2 Probenahme

Bei der Varianz der Substrate ist von stofflich, räumlich und zeitlich variierenden Eigenschaften auszugehen. Sie sind Abbild ihrer homogenen/inhomogenen oder heterogenen Merkmalstrukturen, deren Kenn-

termining the characteristic features of the basic quantity which are relevant to fermentation in terms of average substance contents and physical parameters. The procedure described below should, therefore, satisfy the requirement that fermentation tests for installations outside the laboratory be adequately informative and comparable. In contrast, special scientific investigations may require considerably more expensive or complex sampling strategies, for example those dealing with the completeness of the fermentation and the corresponding balances with stricter requirements for reliability or credibility.

First recommendations are made regarding the sampling strategy and procedures as well as the number and size of the subsamples, blended bulk samples and cumulative samples to be taken as a function of the basic amount, consistency and homogeneity. This is followed by recommendations regarding the production of particle- and piece-size distributions as a function of the desired pulping of the organic material. Conservation before sample transport should ensure that up until the start of the fermentation trial, the activity losses of the obtained sample are kept as low as possible. Preparation of the sample for use as a substrate in the fermentation trial should ensure that with the least possible preparatory effort, an optimum is achieved between conditions in the bioreactor in practice and the possibilities of the test apparatus.

5.1 Scope

The scope includes the sampling, conservation, transportation and preparation of

- liquid,
- paste-like to spadeable and
- solid

materials intended for fermentation (Section 4) which are used as substrates in biogas installations particularly for the purpose of energy use. As part of testing fermentation aspects of these materials, among other things, samples are taken from:

- tanks,
- pipes,
- heaps and
- fills.

5.2 Sampling

Considering the variance of the substrates we may generally assume that their properties will vary materially, spatially and temporally. They are a reflection of their homogeneous/inhomogeneous or heteroge-

nis für die Qualität der Probenahme von grundsätzlicher Bedeutung ist.

Während die Forderung nach „Repräsentativität“ bei flüssigen Phasen sowie bei einer einzelnen homogenen Feststoffkomponente noch relativ einfach zu erfüllen ist, ist bei festen Materialien mit steigender Heterogenität und Inhomogenität eine hohe Sachkenntnis erforderlich, um zu einer repräsentativen Probe zu kommen. Die Probenahme muss deshalb von geschultem, zuverlässigem Fachpersonal geplant und durchgeführt werden, das über praktische Erfahrung verfügt und mit der Problemstellung vertraut ist. Die erforderliche Sachkunde ist durch entsprechende Schulungen sicherzustellen. Bereits im Vorfeld sollten die erforderlichen Maßnahmen für Konservierung und Transport vom Beginn der Probenahme bis zum Gärversuch festgelegt werden und das jeweilige Vergärungslabor in die Probenahmeplanung einbezogen werden, um eine qualitätsgesicherte Durchführung der Arbeiten zu gewährleisten. Den prinzipiellen Ablauf zeigt Bild 1.

5.2.1 Planung

Im Vorfeld der Probenahme sind Fragen zu beantworten zu

- Ziel und Anlass der Untersuchung,
- Herkunft des Materials,
- erwartetem Stoffspektrum,
- örtlichen und zeitlichen Schwankungen in der Verteilung des Stoffbestands,
- zu bestimmenden Parametern und
- erforderlichen Arbeitsschutzmaßnahmen.

Für die spätere Probenahme und die Ausfertigung des Probenahmeprotokolls „vor Ort“ ist es notwendig, dass – soweit möglich – Gesichtspunkte zu Art, Umfang und Durchführung bereits vor Beginn der Probenahme festgelegt werden:

- örtliche Gegebenheiten für die Probenahme (z.B. Behälter, Rohre, Haufwerke)
- Konsistenz-/Homogenitäts-Ansprache der Grundmenge
- Bestimmung des Volumens/der Masse
- Korn-/Komponenten-/Stückgröße, Stückigkeit (Form) (gegebenenfalls Zerkleinerung)
- Festlegung der zu beurteilenden Grundmenge
- Festlegung der Anzahl an Einzel-, Misch- und Sammelproben
- gegebenenfalls Änderung/Ergänzung der Probenahme-strategie
- Probenahmeverfahren
- Methoden der Probenahme (z.B. systematische, geschichtete, zufällige)

neous feature structures, a knowledge of which is of fundamental importance to the quality of sampling.

Although it is still a relatively simple matter to satisfy the requirement for “representativeness” in the case of liquid phases and of some homogeneous components of solids, solid materials with increasing heterogeneity and inhomogeneity call for a high level of technical knowledge before a representative specimen can be arrived at. For this reason, sampling must be planned and carried out by trained, reliable technical specialists who have the corresponding practical experience and who are familiar with the nature of the problem. The specialist knowledge required should be secured by the corresponding training courses. At an early stage the measures required for conservation and transportation, from the start of sampling until the fermentation trial, should be defined and the corresponding fermentation laboratory should be included in sampling planning so as to ensure a quality-assured performance of the work. The basic procedure is shown in Figure 1.

5.2.1 Planning

In the stage preliminary to sampling, questions should be answered regarding:

- objective of and reason for testing
- origin of the material
- material spectrum expected
- local and temporal fluctuations in the distribution of the stock of material
- parameters to be defined
- occupational safety and health measures required

For the subsequent sampling and filling out of the sampling record “on the spot” it will be necessary – as far as possible – to define aspects relating to type, scope and performance even before sampling begins:

- local conditions relating to sampling (for example, tanks, pipes, heaped material)
- examination of the consistency/homogeneity of the basic quantity
- determination of the volume/the mass
- grain size or component size, chunkiness (shape) (if applicable, size reduction)
- definition of the basic quantity to be evaluated
- definition of the number of subsamples, blended bulk samples and cumulative samples
- if applicable, any modification or addition to the sampling strategy
- sampling procedure
- sampling methods (for example, systematic, stratified, random)

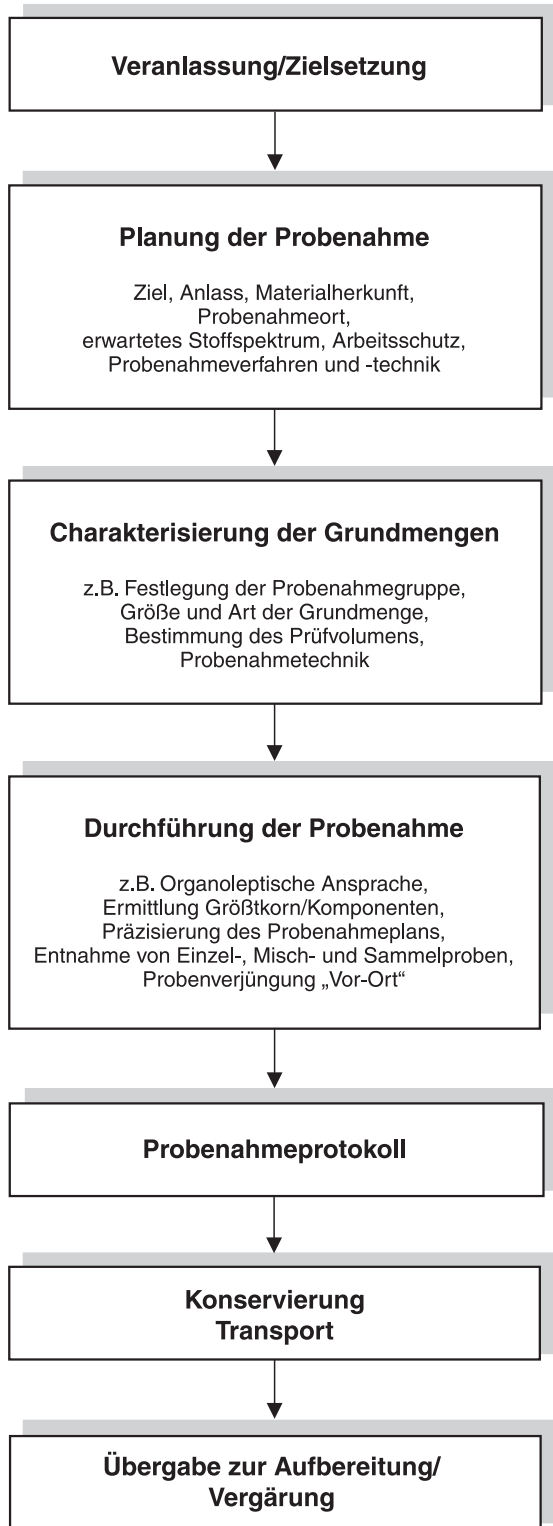


Bild 1. Ablauf der Probenahme

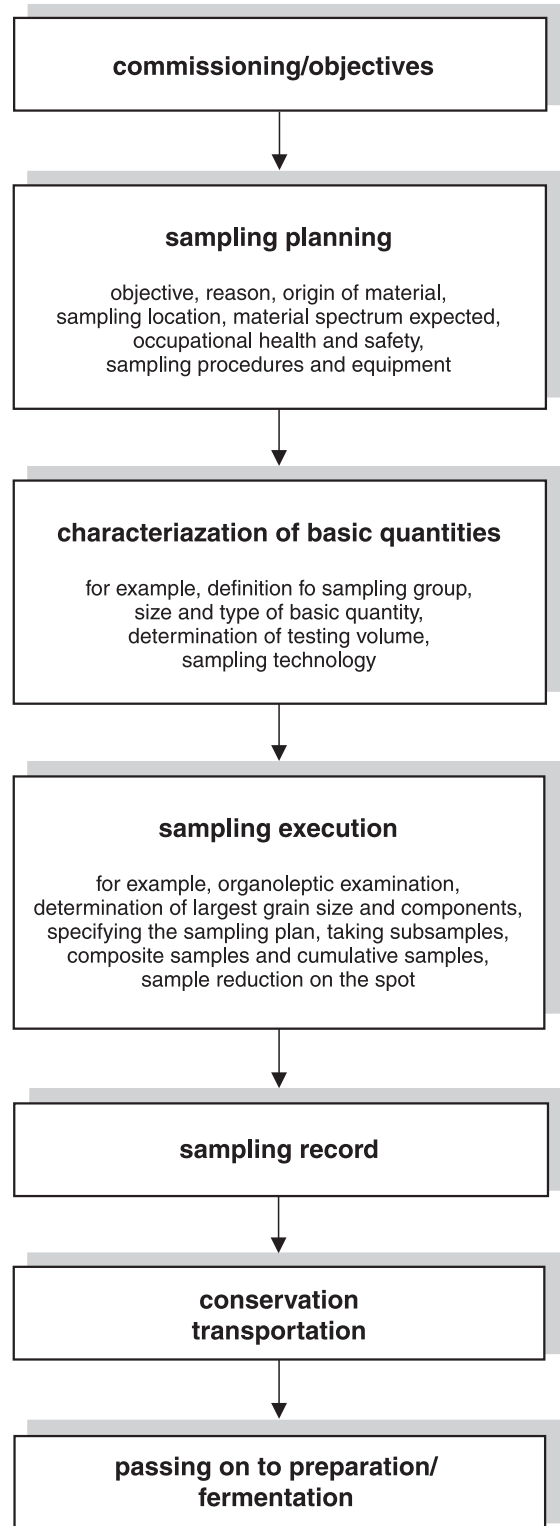


Figure 1. Sampling sequence

- Probenahmetechnik
- Ergänzung/Bestätigung der Parameterauswahl
- Verjüngung zur Laborprobe
- Konservierung

- sampling equipment
- additions to or confirmation of selection of parameters
- reduction down to the laboratory sample
- conservation

- Verpackung
- Versand

Bei der Probenahme sind die Arbeitsschutzvorgaben für den Probenehmer zu beachten. Beispielsweise können im Verlauf der Arbeiten auch Schadstoffe freigesetzt werden. Deshalb können technische, organisatorische und persönliche Schutzmaßnahmen erforderlich werden, um Gesundheitsgefährdungen und Unfallgefahren zu minimieren. Die jeweils geltenden Arbeitsschutzrichtlinien und Unfallverhütungsvorschriften sind zu beachten.

Die Probenahme muss in einem Probenahmeprotokoll in geeigneter Weise dokumentiert werden. Die Dokumentation sollte standardisiert erfolgen; das heißt gleiche Merkmale müssen auch von unterschiedlichen Bearbeitern gleich beschrieben werden. Das Probenahmeprotokoll dient dem Probenehmer gleichermaßen als Planungsunterlage, als Merkliste und als Nachweis für sein sachgerechtes Vorgehen.

Grundsätzlich sollen nur saubere Probenahmegeräte und Transportgefäße aus solchen Materialien verwendet werden, die eine Beeinflussung des Gärguts weitgehend ausschließen (z.B. PE-Kunststoff, Glas, Edelstahl). Das befüllte Probengefäß ist mit einem wasserfesten Etikett zu versehen, das eindeutige Zuordnungskriterien enthält (u.a. Projekt-Nr., Art der Probe, Datum und Ort der Probenahme, Name des Probenehmers, Name des Auftraggebers).

Ein Probenahmeprotokoll mit zugehöriger Probenliste ist in Anhang A und Anhang B exemplarisch dargestellt.

5.2.2 Durchführung

Die Grundmengen der zu beprobenden Materialien fallen in unterschiedlicher Konsistenz an; sie können homogen, heterogen oder inhomogen vorliegen. Deshalb müssen Probenahmestrategie und -verfahren der möglichen Varianz der Materialzusammensetzung angepasst werden. Im Hinblick auf übliche Probenahmemethoden und -techniken und auf den erforderlichen Aufwand ist die Zuordnung zu einer der folgenden Probenahmegruppen zweckmäßig:

- flüssige Materialien (Gruppe 1)
 - in Behältern, Silos
 - in Rohrleitungen
- pastöse bis stichfeste Materialien (Gruppe 2)
 - in Absetzbecken
 - als Ablagerungen
- feste Materialien (Gruppe 3)
 - als Haufwerke
 - als Schüttungen
 - als Materialströme auf Transportbändern
 - als Ablagerungen

- packing
- shipping

During sampling, occupational health and safety regulations applicable to the person taking samples should be observed. Pollutants may also be released during the course of the work, therefore technical, organisational and personal protective measures may be required in order to minimise health risks or risks of injury. The relevant occupational health and safety regulations and accident prevention regulations should be observed.

In all cases sampling must be suitably documented in a sampling record. Documentation should be carried out in a standardised manner – in other words, the same features must be described in the same way, even by different persons. The sampling record serves the sampler equally as a planning document, as a checklist and as documented evidence of his accurate action.

Only clean sampling equipment and transportation containers may be used, and they should be made of materials which largely exclude any influence on the fermentation medium (such as polyethylene, glass, stainless steel). A waterproof label must be affixed to the filled sample container, showing unique identification data (these should include inter alia a project number, type of sample, date and location of sampling, name of sampler, name of client).

An example of a sampling record and also of the corresponding samples list will be found in Annex A and Annex B respectively.

5.2.2 Execution

The basic quantities of materials to be sampled occur in different consistencies and may be available in homogeneous, heterogeneous or inhomogeneous form. The sampling strategy and procedures must be adapted to suit the possible variance in material composition. As regards normal sampling methods and techniques and the outlay required for this, it is useful to classify under one of the following sampling groups:

- liquid materials (group 1)
 - in containers, silos
 - in pipes
- paste-like to spadeable materials (group 2)
 - in sedimentation tanks
 - as deposits
- solid materials (group 3)
 - as heaped material
 - as fills beds
 - as material flows on conveyor belts
 - as deposits

- inhomogene Materialien (weitgehend unbekannte Zusammensetzung) (Gruppe 4)

Um das Probenmaterial einer der Probenahmegruppen zuzuordnen, werden bei unbekanntem Material unter Beachtung einschlägiger Arbeitsschutzvorschriften aus einer ausreichenden Anzahl gleich großer Einzelproben an verschiedenen Stellen oder zu verschiedenen Zeiten Eigenschaften wie

- Konsistenz und gegebenenfalls ihre Änderung,
- Änderung in der Farbgebung,
- Änderung in der Korn-/Stückformverteilung,
- Änderung der Korn-/Stückgrößenverteilung und
- Geruch, Gasentwicklung (vorher gesundheitliche Unbedenklichkeit überprüfen)

durch organoleptisch-sensorische Ansprache bestimmt. Bei Überschneidungen ist das Material nach Zweckmäßigkeit einer der zutreffenden Gruppen zuzuordnen.

Materialien,

- die bei der Sichtkontrolle einen makroskopisch homogenen Gesamteindruck vermitteln oder
- die aus einem stofflich einheitlichen Material mit geringem, durch Herkunft belegbarem Fremdanteil bestehen – wie flüssige und pastöse Stoffe, Stäube, riesel- und schüttfähige Materialien, landwirtschaftlich erzeugte Co-Substrate und halmgutartige Materialien, aber auch produktionsspezifische Chargen gleicher Herkunft –,

werden für die Probenahme als homogene Materialien betrachtet.

Die Materialien können aber auch durch Entmischungsvorgänge als heterogene Gemenge/Haufwerke mit variabler Zusammensetzung, Verteilung, Form und Größe der Bestandteile vorliegen, wobei die für die Vergärung entscheidenden Merkmalsparameter inhomogen verteilt vorkommen können und der Homogenitätsgrad material- und merkmalsunabhängig ist. Dies führt dazu, dass in einem anfallenden Material ein Merkmalswert homogen und ein anderer inhomogen verteilt sein kann.

Wurden die Eigenschaften als homogen, flüssig und mischbar ermittelt, kann unmittelbar mit der Entnahme der Sammelprobe begonnen werden. Ist jedoch nach Prüfung der Eigenschaften zu erkennen, dass die zu beprobende Grundmenge aus abgrenzbaren Teilchargen besteht, die z.B. Abweichungen in Größe, Form, Stoffbestand etc. zeigen, so sind die Teilchargen abzutrennen. Für jede Teilmenge müssen dann separate Einzel- oder Mischproben entnommen, getrennt charakterisiert und anschließend entsprechend ihren Anteilen in der Grundmenge und der

- inhomogeneous materials (of mostly unknown composition) (group 4)

In order to classify unknown sampled materials under one of the sampling groups while observing the relevant occupational health and safety regulations, an adequate number of subsamples of equal size is taken at different locations or at different times. Properties such as

- consistency and, if applicable, changes in it,
- changes in coloration,
- changes in grain or piece shape distribution,
- changes in the grain or piece size distribution, and
- odour, gas generation (first check for absence of health hazards)

are determined by means of an organoleptic (sensory) examination. In the event of overlaps, the material should be assigned to that one of the applicable groups which appears most suitable for the purpose.

Materials

- which under visual inspection give a macroscopically homogeneous overall impression, or
- which consist of a materially uniform substance with a small proportion of foreign material whose origin is also documentable – such as liquid and paste-like materials, dusts, free-flowing and pourable materials, agriculturally produced co-substrates and culm-like materials but also production-specific batches of the same origin –

are considered homogeneous materials for the purpose of sampling.

Due to unmixing processes, however, the materials may take the form of heterogeneous mixtures or heaped material with the components being of variable composition, distribution, shape and size. Here the feature parameters which are of decisive importance for the fermentation may be distributed inhomogeneously and the degree of homogeneity may be independent of material and features. The result of this is that in a particular material, one feature value may be homogeneously distributed while another is distributed inhomogeneously.

If the properties have been determined as being homogeneous, liquid and mixable, it will be possible to start directly with taking the cumulative sample. If, however, checking the properties reveals that the basic quantity to be sampled consists of demarcatable sub-batches which, for example, exhibit noticeable variations in size, shape, composition and so on, these should be separated out. For each sub-quantity it will then be necessary to take separate subsamples or blended bulk samples, for them to be characterised separately and then, corresponding to their propor-

Zielstellung des Gärversuchs zur Sammelprobe vereinigt werden. Sind keine Teilmengen abgrenzbar, ist ein sinnvolles, fachlich begründetes Vorgehen zur Entnahme von Einzelproben an unterschiedlichen Stellen der Grundmenge erforderlich.

Die Einzelproben von Gruppe 3 und Gruppe 4 sind auf einer geeigneten sauberen Unterlage zu sammeln und anschließend gut zu durchmischen. Aus der Mischung wird durch Verjüngen nach dem Viertelungsprinzip die Probemenge auf die für den Gärversuch benötigte Endmenge verjüngt. Dazu breitet man die gut durchmischte Sammelprobe in Form eines Quadrats von gleichmäßiger Schichthöhe aus. Durch zwei diagonale Trennlinien wird das Probematerial in vier gleiche Teilmengen getrennt. Anschließend verwirft man zwei einander gegenüberliegende Viertel. Die beiden verbleibenden Viertel werden wieder sorgfältig gemischt. Der Vorgang ist dann so oft zu wiederholen, bis man zu der gewünschten Endprobe kommt.

5.2.2.1 Flüssige Materialien

Vor der Probenahme aus Behältern muss die Flüssigkeit mithilfe eines Rührgeräts oder durch Umpumpen intensiv durchmischt werden. Es soll so lange gerührt und gemischt werden, bis auf der gesamten Oberfläche keine Schwimmschichten mehr erkennbar und am Boden keine Absetzschichten zu erwarten sind. Dabei sind möglichst noch während des Mischvorgangs an mehreren Stellen des Behälters in verschiedenen Tiefen mehrere Teilproben zu entnehmen und zur Sammelprobe zu vereinen. Die manuelle Probenahme erfolgt dabei am besten mit Tauchflaschen, Schöpfbechern oder Schöpfapparaten.

Werden Flüssigkeiten aus Leitungen entnommen, muss darauf geachtet werden, so dass das zu untersuchende Material dem in der Leitung transportierten Material entspricht. Probenahmestutzen sind daher vor der Probenahme ausreichend mit der zu untersuchenden Flüssigkeit durchzuspülen, und die Einzelproben sind gegebenenfalls zu verschiedenen Zeiten zu entnehmen.

Mehrere Einzelproben von jeweils ca. 1 ℓ sind bis zu einer Gesamtmenge in der Größe des Versuchsreaktors – mindestens jedoch von insgesamt 10 ℓ als Sammelprobe – zu entnehmen. Für Gärversuche mit Reaktoren unter 10 ℓ ist aus dieser Sammelprobe nach erneuter guter Durchmischung als Endprobe eine Teilmenge entsprechend der Größe des Versuchsgefäßes zu entnehmen.

5.2.2.2 Pastöse bis stichfeste Materialien

Ist das Probegut homogen, spielen Art und Geschwindigkeit der Einführung des Probenahmeegeräts

tionen in the basic quantity or to the objective defined for the fermentation trial, to be added together to make up the cumulative sample. If it is not possible to demarcate any sub-quantities, then a rational, scientifically justified procedure for taking subsamples at different places in the basic quantity will be need to be implemented.

Subsamples of group 3 and group 4 should be collected on a suitable, clean surface and then mixed thoroughly. The sampled quantity is reduced to the final quantity required for the fermentation trial by reducing on the quartering principle. To do so, the cumulative sample is mixed thoroughly and spread in the form of a square of even height. Two cuts at right angles to each other are made across the sample to divide it into four equal parts. Two diagonally opposite parts are discarded and the two remaining quarters are then mixed together thoroughly. This procedure is repeated until the desired final sample size is reached.

5.2.2.1 Liquid materials

Before sampling from tanks it is necessary to mix the liquid very thoroughly either with the aid of a mixer/agitator or by re-pumping. Stirring and mixing should continue until no scum is visible over the entire surface of the tank and no sediment is to be expected at the bottom of the tank. Several subsamples should be taken, if at all possible before mixing is finished, at several points in the tank and at several depths. These samples should then be added together to make a cumulative sample. Here the best method of taking samples manually is to use bottles, scoops or dippers.

If liquids are to be sampled from pipes, care must be taken that the material being examined is the same as the material transported in the pipe. For this reason, glass sampling cylinders must be rinsed thoroughly with the liquid to be examined before samples are taken and if necessary the subsamples should be taken at different times.

Several subsamples, each of about 1 ℓ, are taken until a total quantity equal to the capacity of the test reactor (but not less than 10 ℓ) is reached. In the case of fermentation trials using reactors with capacities below 10 ℓ, this cumulative sample should be mixed thoroughly once again and a quantity should be taken from it which corresponds to the size of the test vessel; this will be the final sample.

5.2.2.2 Paste-like to spadeable materials

If the sampling material is homogeneous, the manner and speed at which the sampling device is introduced

und die Entnahmetiefe keine Rolle. Wenn aber Unterschiede in der Zusammensetzung erfasst werden sollen (z.B. Schichtung in Behältern, Klassierung in Absatzbecken), so ist darauf zu achten, dass während der Probenahme keine unerwünschte Durchmischung eintritt. Um eine repräsentative Probe von geschichtetem Probegut (z.B. abgelagertem Stallmist) zu erhalten, sind aus unterschiedlichen Tiefen an mehreren Stellen Teilproben zu entnehmen. Hierzu ist das Probenahmegerät langsam und vorsichtig bis zur gewünschten Tiefe in den Schlammkörper abzusenken. Für diese Art der Probenahme sind nur Schöpfapparate und Schlammstecher verwendbar. Um verschiedene Stellen für die Entnahme von Teilproben zugänglich zu machen, sind gegebenenfalls Rand- oder Deckschichten abzutragen.

5.2.2.3 Feste Materialien

In dieser Gruppe werden staubförmige bis körnige und halmgutartige Materialien zusammengefasst, die bei Sichtkontrolle einen makroskopisch homogenen Gesamteindruck vermitteln und die aus einem stofflich einheitlichen Material mit einem geringen Fremdanteil bestehen, der auch durch Herkunft belegbar ist.

Bei der Probenahme ist darauf zu achten, dass tatsächlich alle zu untersuchenden Parameter einer homogenen Verteilung entsprechen und dass durch die Art der Probenahme diese Verteilung hergestellt werden kann; das heißt, bekannte, durch Transport und Lagerung an der Gesamtmenge entstandene Entmischungen (z.B. Korngröße, Feuchte) können durch eine gezielte Probenahme korrigiert werden. Sind diese Entmischungen nicht bekannt oder können sie durch organoleptisch-sensorische Ansprache und Tests nicht eindeutig zugeordnet und durch Probenahme korrigiert werden, sind die Materialien als inhomogen zu betrachten und den inhomogenen Materialien (Gruppe 4) zuzuordnen. Die Probenahme kann aus dem laufenden Materialstrom zu verschiedenen Zeitpunkten erfolgen oder aus Haufwerken mit Probenahmegeräten (z.B. Bohrstock, Probenstecher, Probenahmespeer und Schneckenbohrer, aber auch Schaufel) erfolgen.

Ausführliche Erläuterungen zur Probenahme aus festen Materialien befinden sich u.a. im Methodenbuch der Bundesgütegemeinschaft Kompost [8], in den VDLUFA Methodenbüchern Band II.1 „Die Untersuchung von Düngemitteln“ und Band II.2 „Die Untersuchung von Sekundärrohstoffdüngern“ [13] sowie in der Verordnung über Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Düngemittelüberwachung (Düngemittel-Probenahme- und Analyseverordnung – DüngMVProbV).

will not matter, nor the depth at which the sample is taken. However, if differences in composition are to be detected (such as layering in tanks, grading in settling tanks, for example) it should be ensured that no unwanted mixing occurs during sampling. To obtain a representative sample of stratified sampling material (such as deposited stable manure), subsamples should be taken at different depths and locations. To do so, the sampling device should be lowered slowly and carefully into the sludge until it reaches the desired depth. Only dippers and sludge borers are suitable for this kind of sampling. It may be necessary to remove surface layers or the like to gain access to different locations for taking subsamples.

5.2.2.3 Solid materials

This group covers materials ranging from dust-like to grainy and culm-like materials of which visual inspection gives a macroscopically homogeneous overall impression and which consist of a materially uniform substance with a low proportion of foreign matter whose origin is also known.

Care should be taken when sampling to ensure that all of the parameters to be investigated have a homogeneous distribution and that this distribution can be achieved through the way sampling is carried out; i.e. any segregation of the overall quantity which may be known to occur as the result of transportation or storage (e.g. grain size, moisture content) can be corrected by selective sampling. If the kind of segregation is not known or cannot be unambiguously identified by means of organoleptic examination and testing or corrected by sampling, the materials must be regarded as inhomogeneous and classified under inhomogeneous materials (group 4). Samples can be taken from the moving material flow at different points in time or from heaped material, using sampling devices (e.g. corer, trier or drivepipe, sampling spear and auger, but also with a spade).

Detailed information on taking samples from solid materials may be found *inter alia* in the methodology handbook issued by the Federal Quality Association for Compost [8], in the VDLUFA methodology handbooks vol. II.1 “Examination of fertilisers” & vol. II.2 “Examination of secondary raw material fertilisers” [13], and in the Ordinance on Sampling Procedures and Analytical Methods for Official Fertiliser Monitoring (Fertiliser Sampling and Analysis Ordinance – DüngMVProbV).

5.2.2.4 Inhomogene Materialien

Dieser Gruppe werden alle Materialien zugeordnet, deren Zusammensetzung und Verteilung weitgehend unbekannt sind und die durch organoleptische Beurteilung nicht eindeutig einer der drei vorangegangenen Gruppen zugeordnet werden können. Es handelt sich beispielsweise um biologischen Abfall zur Verwertung oder um Materialien, deren makroskopische Homogenität nicht eindeutig durch eines der oben beschriebenen Probenahmeverfahren herstellbar ist (z.B. frischer Stallmist, gemischte Produktionsabfälle).

Die Herstellung repräsentativer Proben aus derartigen Materialien ist besonders schwierig und erfordert in Abhängigkeit von Material und Untersuchungsziel ein jeweils differenziertes, auf statistischen Methoden begründetes Herangehen und eine besonders sorgfältige Probenahmestrategie und -protokollierung; denn ohne besondere Vorbehandlungen und -prüfungen sind gesicherte Hinweise auf den tatsächlichen Stoffgehalt nicht möglich.

Für Probenahme, Probenteilungstechniken, gegebenenfalls vorgeschaltete Sortierung und Aufbereitung wird deshalb eine Vorgehensweise, Bilanzierung und Dokumentation entsprechend LAGA PN 98 [6] empfohlen, in der in Abhängigkeit von der Art des Materials unterschiedliche Vorgehensweisen beschrieben werden.

5.3 Konservierung und Transport

Konservierung und Transport von Proben sollen so erfolgen, dass bis zu Beginn des Gärversuchs möglichst kein Abbau erfolgt. Um zeitlich bedingte chemische und physikalische Veränderungen der Proben weitgehend auszuschließen, sollen Transportgefäße verwendet werden, die die Einwirkung von Luftsauerstoff, Licht, Wärme, Feuchtigkeit und anderer Medien sowie eine Beeinflussung durch das Behältermaterial auf das Probenahmegut weitgehend ausschließen.

Flüssige Endproben sind in ein geeignetes sauberes und trockenes Transportgefäß mit einer weiten Einfüllöffnung zu füllen. Die durch Verjüngen erhaltenen Endproben pastöser oder fester/stückiger Konsistenz können auch in stabile Plastikbeutel o.Ä. gut verschlossen abgepackt werden.

Die Probe soll kühl bei Temperaturen um 4 °C transportiert und gelagert werden und möglichst unverzüglich dem Gärversuch zugeführt werden. Ist dies nicht möglich oder sollen Rückstellproben über mehrere Wochen gebildet werden, so ist die Probe bei einer Temperatur von –18 °C tiefzufrieren, gefrierzutrocknen oder unter Luftabschluss (z.B. Vakuumver-

5.2.2.4 Inhomogeneous materials

To this group, all materials are assigned whose composition and distribution are mostly unknown and which cannot be readily classified by organoleptic examination under any of the three groups described above. These materials could, for example, be biological waste for recycling or materials whose macroscopic homogeneity cannot be satisfactorily produced by any of the sampling procedures described above (such as fresh stable manure or mixed production waste).

With this group of materials it is particularly difficult to obtain representative samples and, depending on the material and the reason for testing, an approach appropriate to the individual case and which is also properly based in statistical methods will be required, as also a particularly painstaking sampling strategy and record-taking; since without special pre-treatment and pre-testing, it will not be possible to obtain well-founded information as to the real make-up of the material.

For sampling, sample-splitting techniques and, if applicable, upstream sorting and preparation, we therefore recommend procedures, balancing, and documentation in accordance with LAGA PN 98 [6], in which various procedures (which depend on the kind of material) are described.

5.3 Conservation and transportation

Samples should be conserved and transported in such a way that no degradation occurs before the commencement of fermentation testing. In order to exclude as far as possible time-related chemical and physical changes in the samples, transportation containers should be used that as far as possible prevent the sampled material being affected by atmospheric oxygen, by light, heat, humidity or by other media or by being affected by the material of the container itself.

Final samples in liquid form should be poured into a suitable, clean, dry wide-mouthed transportation container. Final samples of paste-like or solid/chunky consistency which have been obtained following quartering can also be packed in well-sealed sturdy plastic bags or the like.

The sample should be transported and stored in a cool state at temperatures around 4 °C and if at all possible sent without delay to fermentation testing. If this is not possible or if reference samples are to be taken over several weeks, the sample should – at a temperature of –18 °C – be deep-frozen, freeze-dried or stored with all air excluded (e.g. vacuum packaging).

packung) zu lagern. Bei der Lagerung von großen Mengen an z.B. Gülle für kontinuierliche Versuche kann eine gekühlte Lagerung (um 4 °C) die einzig praktikable Lösung sein.

Wichtiger Hinweis

Bei der Gefriertrocknung insbesondere pflanzlicher Materialien kann es zum Aufschluss kommen, der Einfluss auf das Gärergebnis hat. Zusätzlich kann es zu Verlusten an flüchtigen Bestandteilen kommen.

5.4 Probenaufbereitung

Eine Probenaufbereitung ist notwendig, wenn die in der Grundmenge vorliegenden Materialeigenschaften einen direkten Einsatz im Gärversuch nicht zulassen. Im Allgemeinen handelt es sich dabei um die Herstellung geeigneter Korngrößen. Im Hinblick auf die Repräsentativität der Probenahme kann es auch sinnvoll sein, die Probenaufbereitung bereits vor der Verjüngung der Sammelprobe durchzuführen (Abschnitt 5.2.2.4).

Das Zerkleinerungsverfahren soll mit möglichst einfachen Mitteln gegebenenfalls schon am Ort der Probenahme realisierbar sein. Um die Ergebnisse aus verschiedenen Gärversuchen vergleichen zu können, sind vergleichbare Zerkleinerungsbedingungen, etwa Partikelgrößen unter 10 mm, zu schaffen. Entsprechend der Apparatur oder einer speziellen Zielstellung des Gärversuchs sind Abweichungen von der Verfahrensweise bei der Zerkleinerung notwendig. Dabei ist zu beachten, dass eine mit der Probenaufbereitung verbundene Vergrößerung der Materialoberfläche zu einer Verbesserung des anaeroben Abbaus führen kann. Folglich beeinflussen das Zerkleinerungsverfahren und die dabei erzielte Zusammensetzung der Korngrößenverteilung das Gärergebnis. Soll der Gärversuch Aussagen zur Abbaukinetik, also zum konkreten Gärverlauf liefern, muss die Probenaufbereitung möglichst weitgehend den späteren Praxisbedingungen entsprechen.

Art und Weise der Probenaufbereitung sind deshalb genau in einem Protokoll (Anhang C) zu dokumentieren. Die aufbereitete Probe ist möglichst unmittelbar dem Gärversuch zuzuführen oder unter den Bedingungen entsprechend Abschnitt 5.3 zu lagern.

Zur Aufbereitung des Substrats für den Gärversuch können exemplarisch die in Bild 2 aufgeführten Arbeitsschritte Anwendung finden.

5.4.1 Separieren der Störstoffe

Störstoffe sollten durch sorgfältiges Auslesen vor der weiteren Zerkleinerung abgetrennt werden. Der Anteil der Störstoffe ist bei der Auswertung der Versu-

When storing large quantities of e. g. semi-liquid manure for continuous tests, cool storage (around 4 °C) may be the only practical solution.

Important remark

Freeze-drying of plant material in particular may bring about disintegration of the material which will affect the results of fermentation. In addition there may be loss of volatile components.

5.4 Sample preparation

Samples will need to be prepared if material properties present in the basic quantity do not permit direct use in the fermentation test. Generally this preparation will be to produce suitable grain sizes. With regard to the representativeness of sampling it may also make sense to carry out sample preparation even before dividing the cumulative sample (see Section 5.2.2.4).

It should be possible to carry out the size-reduction procedure with the simplest possible equipment at the place where sampling is done. To permit comparison between the results of different fermentation tests, comparable size-reduction conditions should be ensured, aiming at particle sizes of less than 10 mm. It may be necessary to modify size-reduction procedures slightly in the light of the apparatus being used or if the fermentation testing has special objectives. It should be noted here that an increase in the surface area of the material following sample preparation may boost anaerobic degradation. The size-reduction procedure and the resulting composition of grain sizes thus produced will consequently influence the fermentation results. If the fermentation test is to provide information about degradation kinetics, i.e. about the actual course of fermentation, sample preparation should correspond as closely as possible to subsequent conditions in practice.

For this reason, the way in which samples are prepared must be precisely documented in a written record (Annex C). Once prepared, the sample should be input into the fermentation test as quickly as possible or stored under the conditions described in Section 5.3.

To prepare the substrate for the fermentation test the steps shown by way of example in Figure 2 can be used.

5.4.1 Separating interferences out

Interferences should be removed by careful sorting before further size reduction. The proportion of interferences should be taken into consideration in the eval-

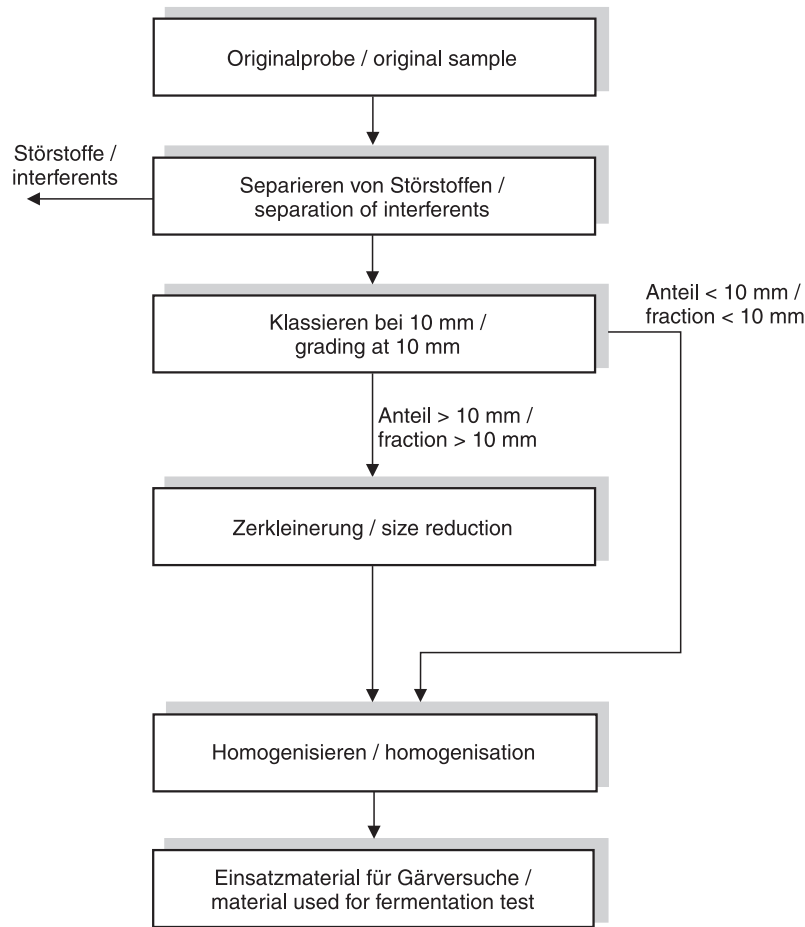


Bild 2. Ablauf der Probenaufbereitung

Figure 2. Procedure of sample preparation

che zu berücksichtigen und im Protokoll zu dokumentieren.

uation of the tests and documented in the report.

5.4.2 Klassierung

Die Gesamtprobe ist beispielsweise mittels eines Siebs mit 10 mm Maschenweite (Quadratloch) in den Anteil < 10 mm und > 10 mm zu klassieren. Die Fraktion > 10 mm ist nochmals auf Störstoffe entsprechend Abschnitt 5.4.1 zu überprüfen und die Störstoffe sind zu separieren.

5.4.2 Grading

The entire sample should, for example, be size-graded by means of a screen with a 10 mm mesh (square holes) into a fraction smaller than 10 mm and a fraction larger than 10 mm. The fraction larger than 10 mm should be checked once again for interferents as indicated in Section 5.4.1 and separated out.

5.4.3 Zerkleinerung

Für die Zerkleinerung der Probe wird ein Prüfsieb mit 10 mm Maschenweite (entsprechend DIN ISO 3310-1) und ein Hartholzzyylinder mit ca. 10 mm bis 50 mm Durchmesser verwendet. Die Zerkleinerung erfolgt mittels Durchpressen des Grobmaterials durch das 10-mm-Sieb. Liegt faseriges oder sonstiges schwer zerkleinerbares Material vor, ist durch Zerschneiden, Brechen o.Ä. die Korngröße von < 10 mm zu realisieren. Dabei bestimmt das Zerkleinerungsverfahren wesentlich das Kornband. Bei der Zerkleinerung können durch Erwärmung Verluste an flüchtigen

5.4.3 Size-reduction

To carry out size-reduction (crushing and grinding, for example) of the sample a test screen with a 10 mm mesh (corresponding to DIN ISO 3310-1) and a hardwood cylinder with a diameter of roughly 10 to 50 mm are used. Size-reduction is effected by forcing the coarse material through the 10-mm screen. If there is fibrous material or any other material which is difficult to reduce in size, it should be cut, broken or otherwise processed until a grain size of less than 10 mm is achieved. Here the size-reduction method has a decisive influence on the range of grain sizes. If

gen Bestandteilen auftreten.

5.4.4 Homogenisierung

Das Material < 10 mm aus der Ausgangsprobe und das zerkleinerte Material entsprechend Abschnitt 5.4.3 sind in einem geeigneten Rührgefäß zu homogenisieren. Der Homogenisierungsvorgang ist so zu gestalten, dass eine weitere Zerkleinerung der Probenanteile nicht erfolgt. Bei der Flüssigvergärung sollte die Homogenisierung zweckmäßigerweise bereits in der flüssigen Phase der Gärsuspension erfolgen.

6 Erhebung von Stoffdaten

In Tabelle 1 bis Tabelle 3 sind Stoffdaten aufgeführt, die zur Dokumentation von Versuchen zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit herangezogen werden können. In Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsart (Batch-Test, kontinuierlicher Versuch) sowie von den Stoffeigenschaften und den Versuchszielen kann die Auswahl der zu bestimmenden Parameter in Art und Umfang stark variieren; die tabellarische Zusammenstellung erhebt also keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es werden beispielhaft geeignete Messverfahren genannt und gegebenenfalls um Erfahrungen und Anmerkungen zur Analytik ergänzt. Außerdem werden Hinweise auf die Häufigkeit der Datenerhebung gegeben. Als Hilfestellung für die im Einzelfall zu treffende Auswahl wurden den einzelnen Messgrößen eine generelle und eine spezifische Relevanz zugeordnet. Die Zuweisung dieser Relevanz beruht auf langjährigen Erfahrungen und ist ausschließlich als Empfehlung zu verstehen.

Die Thematik der Hygienisierung ist nicht Gegenstand von Tabelle 1 bis Tabelle 3. Diesbezüglich wird auf die Grenzwerte und Untersuchungsverfahren der einschlägigen Gesetze und Verordnungen verwiesen, soweit sie für die Vergärung organischer Abfälle maßgebend sind.

Mikroskopische und molekularbiologische Untersuchungen zur Spezifikation der einzelnen an den anaeroben Abbauprozessen beteiligten Mikroorganismenspezies befinden sich aktuell noch im Untersuchungsstadium. Deshalb sind diesbezügliche Datenerhebungen ebenfalls nicht Bestandteil von Tabelle 1 bis Tabelle 3. Der aktuelle Forschungsstand hierzu kann in der Literatur nachgelesen werden [3; 4; 10; 15].

In Tabelle 4 sind technische Regeln aufgeführt, die sich mit der Erhebung von Stoffdaten befassen.

the material heats up during size reduction, this may cause loss of volatile components.

5.4.4 Homogenisation

The material from the initial probe which is smaller than 10 mm and the material which has been size-reduced as described in Section 5.4.3 should be homogenised in a suitable mixing vessel. The homogenisation process should be designed such that there is no further size-reduction in the sample fractions. In the case of liquid fermentation, homogenisation should already have been carried out with the liquid phase of the fermentation suspension.

6 Collection of material data

Table 1 to Table 3 provide listings of material data which can be used for documenting tests to determine anaerobic degradability. Depending on the particular type of test (batch test, continuous test) and also on material properties and the objectives of the test, the selection of parameters to be determined may vary greatly in both, type and scope; for this reason, the summarised information in the tables makes no claim as to completeness. By way of example, suitable measurement procedures are mentioned and these may also be supplemented with practical experience and comments about the analysis. In addition, information is provided regarding the frequency of data collection. As an aid in making a suitable selection in particular cases, a general and a specific relevance have been assigned to the individual measured variables. This relevance relies on years of experience, and should be regarded purely as a recommendation.

Table 1 to Table 3 are not concerned with the topic of hygienisation: instead you are referred to the limit values and experimental procedures in the relevant statutes and directives where these are also applicable to the fermentation of organic waste.

Microscopic and molecular biology investigations concerned with the specification of individual species of micro-organisms participating in the processes of anaerobic decomposition, are today still at the exploratory stage. Therefore, collection of the corresponding data will also not be covered in Table 1 to Table 3. The current state of research in this field may be ascertained from the literature [3; 4; 10; 15].

Table 4 lists technical rules dealing with the collection of material data.

Tabelle 1. Daten zur vorwiegenden Charakteristik des Gärsubstrats (Input)

Messgröße	Messverfahren	Erfahrungen, Anmerkungen	Input		Output		Relevanz	
			Erhebung	Häufigkeit	Erhebung	Häufigkeit ^{a)}	generell ^{b)}	spezifisch ^{c)}
TR	DIN EN 12880 (105 °C)		x	einmalig für jede Probe/Charge; Mehrfachbestimmungen sind grundsätzlich notwendig	x	d/w	A	Be, Ba, P, F
Wassergehalt	Karl-Fischer-Titration oder ähnliche	alternativ zur Trockenmasse-Bestimmung bei Einsatzstoffen mit hohem Anteil flüchtiger organischer Bestandteile (z. B. Glycerin, Fette)	x				B	Be, F
GV bzw. w _v	DIN EN 15935 (550 °C)		x		x	d/w	A	Be, Ba, P, F
CSB der homogenisierten Probe (CSB _{hom})	DIN 38414-9 (S 9)	(bei DIN-Verfahren fallen viele chromsaure Abfälle an, deshalb alternativ) Mikrotest, z. B. Küvettest oder Feldmethode nach [17] Die Herstellung einer homogenisierten Probe von z. B. nachwachsenden Rohstoffen ist oftmals schwierig und erfordert eine große Sorgfalt bei der Probenaufbereitung und der Analytik. Trotzdem manchmal ungenau.	x		x	d/w	A	P, F
CSB der TM	DIN 38414-9 Trocken der Probe, Zermahlen mittels Keramikmühle, Suspension aus Mahlgut und H ₂ O dest. (Verdünnung)	(bei DIN-Verfahren fallen viele chromsaure Abfälle an, deshalb alternativ) Mikrotest, z. B. Küvettest oder Feldmethode nach [17] Alternativanalytik zu CSB _{hom} Bei der Bestimmung der TM entweichen pH-Wert-abhängig die flüchtigen organischen Säuren, sodass der anschließend ermittelte CSB geringer ausfallen kann als der tatsächliche Wert.	x				B	Be, Ba, P, F
CSB der filtrierten Probe (CSB _{filtr})	DIN 38414-9	(bei DIN-Verfahren fallen viele chromsaure und quersilberhaltige Abfälle an, deshalb alternativ) Mikrotest, z. B. Küvettest oder Feldmethode	x		x	d/w	B	Be, Ba, P, F
Gesamt-Kohlenstoff (TC)	DIN EN 1484, DIN EN 13137		x				C	Ba, P, F
gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	DIN EN 1484, DIN EN 13137	mit zunehmendem Feststoffgehalt als Alternative zur CSB-Bestimmung zu wählen, jedoch ist eine aufwendige/teure Messtechnik erforderlich und eine Ermittlung der theoretischen Methanproduktion ist nicht möglich	x				C	Ba, P, F
Gesamt-Fett (oder: lipophile Stoffe)	DIN ISO 11349		x				B	P, F
Gesamt-Eiweiß	Abschätzung über Kjeldahl-Stickstoff (KN)	Gesamt-Eiweiß = x · KN Dabei ist 5,5 < x < 6,25	x				B	P, F
Gesamt-Schwefel (S _{ges})	DIN EN ISO 11885		x				B	P, F
Gesamt-Stickstoff (N _{ges})	ISO 11261, ISO 13878		x				A	Ba, P, F

a) d = täglich; w = wöchentlich; m = monatlich

b) A = wichtig, regelmäßige Probenahme; B = weniger wichtig oder längere Probenahmeintervalle (z.B. 1/Woche); C = nur in seltenen Fällen

Für einzelne Substrate können Gewichtung und Häufigkeit der Analytik unterschiedlich ausfallen!

c) Be = Anlagenbetrieb; Ba = Anlagenbau; P = Planung; F = Forschung

Tabelle 1. Daten zur vorwiegenden Charakteristik des Gärsubstrats (Input) (Fortsetzung)

Messgröße	Messverfahren	Erfahrungen, Anmerkungen	Input		Output		Relevanz	
			Erhebung	Häufigkeit	Erhebung	Häufigkeit ^{a)}	generell ^{b)}	spezifisch ^{c)}
Kjeldahl-Stickstoff/ organischer Stickstoff (KN)	DIN EN 25663 (Abwasser/ Schlämme); ISO 11261 (fest- stoffhaltige Sub- strate)		x		x	w/m	B	Be, Ba, P, F
Ammonium- Stickstoff (NH ₄ -N)	DIN 38406-5 (E 5)		x		x	w/m	B	Be, Ba, P, F
Säurespekt- rum und Alko- hole (flüch- tige organi- sche Stoffe)	Gaschromatografie; Hochleistungs- chromatografie (HPLC) mit geeig- neten Detektoren	für den Input vor allem bei vorversäuerten Substraten (z.B. Silagen); bezüglich des Outputs vor allem zur Beurteilung der Pro- zessstabilität	x		x	w/m	C	Be, F
Gesamt- Phosphor (P _{ges})	DIN EN ISO 11885 nach Druckauf- schluss nach [28]		x				B	Ba, P, F
Ortho-Phos- phat (PO ₄ -P)	DIN EN ISO 6878 oder alternativ DIN EN ISO 11885 aus filtrierter Probe oder wässrigem Extrakt	An Feststoffen adsorbiertes PO ₄ -P sowie aus- gefälltes PO ₄ -P wird bei der Analytik nicht erfasst. Typische Störungen in den Biogassub- straten (z. B. durch Sulfid-Schwefel) müssen beachtet werden.	x		x	t/w	C	Ba, P, F
Nährstoffe, Spurenele- mente (P, Ca, Mg, S, Co, Fe, Mn, Mo, Ni, Se)	DIN EN ISO 11885 oder DIN EN ISO 17294-2 aus dem sauren Extrakt der Probe, z. B. Königswasser- extrakt nach DIN EN 13650 oder Sal- petersäureextrakt nach Druckauf- schluss nach [28]		x		x	w/m	B	Be, P, F
Schwer- metalle (Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn)	DIN EN ISO 11885 oder DIN EN ISO 17294-2 aus dem sauren Extrakt der getrockneten und gemahlene Probe, z. B. Königs- wasserextrakt nach DIN EN 13650 oder Salpetersäureext- rakt nach Druckauf- schluss nach [13]		x		x	w/m	B	Be, Ba, P, F
Verdaulich- keitsanalyse	Weender-Analyse, van-Soest-Methode, NDF, ADF, ADL	insbesondere bei Substraten aus dem Agrar- bereich, aussagekräftig nur bei Kenntnis der genauen chemischen Zusammensetzung, bei industriellen Substraten gegebenenfalls starke Widersprüche zwischen Verdaulichkeit und Gasproduktion, hoher analytischer Aufwand, in der Regel externe Vergabe	x				C	F

einmalig für jede Probe/Charge; Mehrfachbestimmungen sind grundsätzlich notwendig

a) d = täglich; w = wöchentlich; m = monatlich

b) A = wichtig, regelmäßige Probenahme; B = weniger wichtig oder längere Probenahmeintervalle (z.B. 1/Woche); C = nur in seltenen Fällen

Für einzelne Substrate können Gewichtung und Häufigkeit der Analytik unterschiedlich ausfallen!

c) Be = Anlagenbetrieb; Ba = Anlagenbau; P = Planung; F = Forschung

Tabelle 1. Daten zur vorwiegenden Charakteristik des Gärsubstrats (Input) (Fortsetzung)

Messgröße	Messverfahren	Erfahrungen, Anmerkungen	Input		Output		Relevanz	
			Erhebung	Häufigkeit	Erhebung	Häufigkeit ^{a)}	generell ^{b)}	spezifisch ^{c)}
Leitfähigkeit	DIN EN 27888		x	Mehrfachbestimmungen sind grundsätzlich einmalig für jede Probe/Charge; notwendig	x	w/m	C	Ba, P, F
adsorbierbare organische Halogenverbindungen im Wasser (AOX)	DIN 38414-18	aufgrund von Schwierigkeiten bei der Analytik bisher noch erhebliche Messunsicherheiten	x				C	Be, Ba, P
Heizwert, Brennwert	DIN 51900-1, Kalorimeter		x				C	Be, P, F
Viskosität	Rotationsviskosimeter, Rohrviskosimeter	wichtig für Anlagenplaner und -bauer, jedoch häufig labortechnisch nicht messbar oder fehlerhafte Ergebnisse, Anpassung an die Substratcharakteristik erforderlich (Rotationsviskosimeter z.B. nur für partikelfreie, wässrige Substanzen)	x		x	m	C	Ba, P
Dichte, Schüttdichte	Aerometer, Wägung, Volumenbestimmung		x				C	P, F
Partikelgröße	Siebung (nass oder trocken), Partikelgrößenmessgerät (Laser, nur bei geringen Feststoffgehalten)		x		x	m	C	P, F
Geruch	Olfaktometer, sensorisches Empfinden	wichtig für Großanlagen, Lagerung (Input, Output), Verwertung (Output)	x		x	m	C	Be, P, F

a) d = täglich; w = wöchentlich; m = monatlich

b) A = wichtig, regelmäßige Probenahme; B = weniger wichtig oder längere Probenahmeintervalle (z.B. 1/Woche); C = nur in seltenen Fällen

Für einzelne Substrate können Gewichtung und Häufigkeit der Analytik unterschiedlich ausfallen!

c) Be = Anlagenbetrieb; Ba = Anlagenbau; P = Planung; F = Forschung

Table 1. Data relating to predominant characteristic of starting substrate (input)

Measured variable	Measurement method	Practical experience, comments	Input		Output		Relevance		
			Collection	Frequency	Collection	Frequency ^{a)}	General ^{b)}	Specific ^{c)}	
TR, dry residue	DIN EN 12880 (105 °C)		x	once for each sample or batch; multiple determinations required in all cases.	x	d/w	A	Be, Ba, P, F	
water content	Karl Fischer titration or similar	as an alternative to dry mass determination when using input materials with a high content of volatile organic ingredients (e.g. glycerine, fats)	x					B	Be, F
GV bzw. w_v	DIN EN 15935 (550 °C)		x		x	d/w	A	Be, Ba, P, F	
CSB of the homogenised sample, chemical oxygen demand (CSB_{nom})	DIN 38414-9	(With DIN methods a large amount of chromic acid waste results; for this reason, as an alternative) microtest such as cell test or field method [17]) The production of a homogenised sample of e.g. renewable raw materials is often difficult and requires a large care with the sample preparation and analytics. Nevertheless sometimes inaccurate.	x		x	d/w	A	P, F	
CSB of the TM	DIN 38414-9 drying of sample, size reduction by means of ceramic grinder, suspension of ground material and distilled water (dilution)	(with DIN methods a large amount of chromic acid waste results; for this reason, as an alternative) microtest such as cell test or field method [17]) analytical alternative to CSB_{nom} When determining the TS, volatile organic acids escape (depending on pH values), such that the COD determined subsequently may be lower than the real value.	x					B	Be, Ba, P, F
CSB of the filtered sample (CSB_{filt})	DIN 38414-9	(DIN methods result in a large quantity of chromic acid and mercury waste; for this reason, as an alternative) microtest such as cell test or field method	x		x	d/w	B	Be, Ba, P, F	
total carbon (TC)	DIN EN 1484, DIN EN 13137		x					C	Ba, P, F
total organic carbon (TOC)	DIN EN 1484, DIN EN 13137	as the solids content increases, to be selected as an alternative to CSB determination but does require more complex or expensive measurement technique and it is not possible to determine the theoretical methane content	x					C	Ba, P, F
total fats (or lipophile substances)	DIN ISO 11349		x					B	P, F
total protein	estimation via Kjeldahl-Nitrogen (KN)	total protein = $x \cdot KN$ where: $5,5 < x < 6,25$	x					B	P, F
total sulphur (S_{ges})	DIN EN ISO 11885		x					B	P, F
total nitrogen (N_{ges})	ISO 11261, ISO 13878		x				A	Ba, P, F	

a) d = daily; w = weekly; m = monthly

b) A = important, regular sampling; B = less important or less frequent sampling (eg. once weekly); C = only in seldom cases
For individual substrates weighting and frequency of analysis may differ.

c) Be = installation operation; Ba = plant construction; P = planning; F = research

Table 1. Data relating to predominant characteristic of starting substrate (input) (continued)

Measured variable	Measurement method	Practical experience, comments	Input		Output		Relevance	
			Collection	Frequency	Collection	Frequency ^{a)}	General ^{b)}	Specific ^{c)}
Kjeldahlnitrogen, organic nitrogen (KN)	DIN EN 25663 (waste water, sludges); ISO 11 261 (substrates containing solids)		x		x	w/m	B	Be, Ba, P, F
ammonia nitrogen (NH ₄ -N)	DIN 38406-5		x		x	w/m	B	Be, Ba, P, F
acid spectrum and alcohols (volatile organic substances)	gas chromatography; high performance liquid chromatography (HPLC) with suitable detectors	for input, especially in pre-acidified substrates (e.g. silage); with respect to the output primarily to assess process stability	x		x	w/m	C	Be, F
total phosphorus (P _{ges})	DIN EN ISO 11 885 after pressure decomposition per [13]		x				B	Ba, P, F
orthophosphate (PO ₄ -P)	DIN EN ISO 6878 or alternatively DIN EN ISO 11 885 from filtered sample or aqueous extract	PO ₄ -P adsorbed to solids and precipitated PO ₄ -P not recorded in the analysis. Typical problems in the biogas substrates (e.g. caused by sulphide or sulphur) must be noted.	x		x	t/w	C	Ba, P, F
nutrients, trace elements (P, Ca, Mg, S, Co, Fe, Mn, Mo, Ni, Se)	DIN EN ISO 11 885 or DIN EN ISO 17 294-2 from the acid extract of the sample, e.g. aqua regia extract after pressure decomposition per [13]		x		x	w/m	B	Be, P, F
heavy metals (Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn)	DIN EN ISO 11 885 or DIN EN ISO 17 294-2 from the acid extract of the dried and ground sample, e.g. aqua regia extract per DIN EN 13 650 or nitric acid extract after pressure decomposition per [13]		x		x	w/m	B	Be, Ba, P, F
digestibility analysis	Weender-Analysis, van Soest method, NDF, ADF, ADL	particularly with substrates from the agricultural sector, is informative only when the precise chemical composition is known, with industrial substrates, on the other hand, may be major contradictions between digestibility and gas production, high analytic outlay, as a rule contracted out.	x				C	F
conductivity	DIN EN 27 888		x		x	w/m	C	Ba, P, F

once for each sample or batch; multiple determinations required in all cases.

a) d = daily; w = weekly; m = monthly

b) A = important, regular sampling; B = less important or less frequent sampling (eg. once weekly); C = only in seldom cases
For individual substrates weighting and frequency of analysis may differ.

c) Be = installation operation; Ba = plant construction; P = planning; F = research

Table 1. Data relating to predominant characteristic of starting substrate (input) (continued)

Measured variable	Measurement method	Practical experience, comments	Input		Output		Relevance	
			Collection	Frequency	Collection	Frequency ^{a)}	General ^{b)}	Specific ^{c)}
adsorbable organic halogen compounds in water (AOX)	DIN 38414-18	considerable measurement uncertainties still remain due to difficulties with this analysis	x	once for each sample or batch; multiple determinations required in all cases.			C	Be, Ba, P
gross calorific value, net calorific value	DIN 51900-1, calorimeters		x				C	Be, P, F
viscosity	rotation viscometer, tube viscometer	important for installation planners and constructors but frequently not measurable in the laboratory or incorrect results, adaptation to substrate characteristics required (rotation viscometer, for example, only for aqueous substances free of particles)	x		x	m	C	Ba, P
density, bulk density	aerometer, weighing, volumetry		x				C	P, F
particle size	screening (wet or dry), particle size measurement instrument (laser only in case of low solids contents)		x		x	m	C	P, F
odour	olfactometer, sensory perception	Important for large-scale installations, storage (input, output), utilisation (output)	x		x	m	C	Be, P, F

a) d = daily; w = weekly; m = monthly

b) A = important, regular sampling; B = less important or less frequent sampling (eg. once weekly); C = only in seldom cases
For individual substrates weighting and frequency of analysis may differ.

c) Be = installation operation; Ba = plant construction; P = planning; F = research

Tabelle 2. Daten zur vorwiegenden Charakteristik des flüssigen Gärprodukts (Gärgemisch Output)

Messgröße	Messverfahren	Erfahrungen, Anmerkungen	Input		Output		Relevanz	
			Erhebung	Häufigkeit	Erhebung	Häufigkeit ^{a)}	generell ^{b)}	spezifisch ^{c)}
pH-Wert	pH-Messkette	insbesondere bei flüssigen Substraten und als Kontrollparameter im flüssigen Gärrest	x	einmalig für jede Probe/Charge; Mehrfachbestimmungen sind grundsätzlich notwendig		d	A	Be, Ba, P, F
Temperatur	Thermometer				x	d	A	Be, Ba, P, F
Säurekapazität/Pufferkapazität/Alkalinität	DIN 38409-7 (H 7)				x	d/w	B	Be, F
Wasserdampfliche organische Säuren als Essigsäure-äquivalent ($H_{ac_{äq}}$)	DIN 38414-19 (S 19)	für den Input zur Ermittlung des Versäuerungsgrads ($(H_{ac_{äq}})/CSB_{\text{fllt}}$) sowie als Beurteilungskriterium für den Abbaugrad und die Prozessstabilität (Output); Die Umrechnung des Summenparameters „Organische Säuren“ (mmol/l) in Essigsäureäquivalent (mg/l) erfolgt durch Multiplikation mit 60 (g/mol), dem Molgewicht für Essigsäure.	x		x	d/w	B	Be, F
Säurespektrum	Gaschromatografie; Hochleistungschromatografie (HPLC) mit geeigneten Detektoren	für den Input vor allem bei vorversäuerten Substraten (z.B. Silagen); bezüglich des Outputs vor allem zur Beurteilung der Prozessstabilität	x		x	w/m	C	Be, F
FOS/TAC	Titration	zur Prozessbewertung, einfach zu ermittelnder Parameter			x	d/w	A	Be, F
Redoxpotenzial	DIN 38404-6 (C 6)				x	w/m	C	P, F
Filtrationswiderstand (r')	Korrespondenz Abwasser 10 [16]	zur Beurteilung der Entwässerbarkeit des flüssigen Gärprodukts, insbesondere für Anlagenplaner, -bauer und -betreiber			x	m	C	Be, P, F

a) d = täglich; w = wöchentlich; m = monatlich

b) A = wichtig, regelmäßige Probenahme; B = weniger wichtig oder längere Probenahmeintervalle (z.B. 1/Woche); C = nur in seltenen Fällen

Für einzelne Substrate können Gewichtung und Häufigkeit der Analytik unterschiedlich ausfallen!

c) Be = Anlagenbetrieb; Ba = Anlagenbau; P = Planung; F = Forschung

Tabelle 2. Data relating to predominant characteristic of liquid fermentation products (fermentation mixture) (output)

Measured variable	Measurement method	Practical experience, comments	Input		Output		Relevance	
			Collection	Frequency	Collection	Frequency ^{a)}	General ^{b)}	Specific ^{c)}
pH value	pH measuring cascade	Particularly with liquid substances and as control parameter in liquid digestate	x	once for each sample or batch; multiple determinations required in all cases		d	A	Be, Ba, P, F
temperature	thermometer				x	d	A	Be, Ba, P, F
acid capacity, buffering capacity, alkalinity	DIN 38409-7 (H 7)				x	d/w	B	Be, F
steam-volatile organic acids as acetic acid equivalent $H_{ac_{aq}}$	DIN 38414-19 (S 19)	for input for determining the degree of acidification ($H_{ac_{aq}}/CSB_{filt}$) (Haceqv/CSBfilt) and also as evaluation criterion for degree of degradation and process stability (output). conversion of the empirical parameter "organic acids" (mmol/l) in acetic acid equivalent (mg/l) done by multiplying by 60 (g/mole), the molecular weight of acetic acid	x		x	d/w	B	Be, F
range of acids	gas chromatography; high-performance liquid chromatography (HPLC) with the appropriate detectors	for input especially with pre-acidified substrates (e.g. silage); output especially for assessing process stability	x		x	w/m	C	Be, F
FOS/TAC	titration	for process evaluation, easily determined parameters			x	d/w	A	Be, F
redox potential	DIN 38404-6 (C 6)				x	w/m	C	P, F
filtration resistance (r')	Korrespondenz Abwasser 10 [16]	for assessing dewatering capability of liquid fermentation product, particularly for installation planners, constructors and operators			x	m	C	Be, P, F

a) d = daily; w = weekly; m = monthly

b) A = important, regular sampling; B = less important or less frequent sampling (eg. once weekly); C = only in seldom cases
For individual substrates weighting and frequency of analysis may differ.

c) Be = installation operation; Ba = plant construction; P = planning; F = research

Tabelle 3. Daten zur vorwiegenden Charakteristik des Biogases (Output)

Messgröße	Messverfahren (Auswahl)	Erfahrungen, Anmerkungen	Input		Output		Relevanz		
			Erhebung	Häufigkeit	Erhebung	Häufigkeit ^{a)}	generell ^{b)}	spezifisch ^{c)}	
Volumen	Eudiometer (bei Batch-Versuchen), Trommelgaszähler (bei quasikontinuierlichen Versuchen), Mikrogaszähler (Gas Mengen bis max. 8 l/h)	Aufgrund der (druckabhängigen) Wasserlöslichkeit von CO ₂ ist bei Batchversuchen zur Biogaserfassung eine saure Sperrflüssigkeit mit hoher Ionenstärke in den Eudiometern zu verwenden, z. B. Sperrflüssigkeit gemäß DIN 38414-8: 30 ml Schwefelsäure, H ₂ SO ₄ (ρ = 1,84 g/ml) werden zu 1 l destilliertem Wasser gegeben; in dieser Mischung werden unter leichtem Erwärmen 200 g Natriumsulfat-Decahydrat, Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O, gelöst. Die Lösung wird durch Zugabe einiger Tropfen Methylorange-Lösung (0,1 g Methylorange-Natriumsalz gelöst in 100 ml destilliertem Wasser) rotorange gefärbt. Die Sperrflüssigkeit ist bei Raumtemperatur aufzubewahren. Bei niedrigen Temperaturen kann Natriumsulfat auskristallisieren, das erst durch Erwärmen der Mischung wieder in Lösung gebracht werden muss. Bei Batchversuchen zur Erfassung von Methan wird eine alkalische Sperrflüssigkeit mit hoher Ionenstärke, z. B. 6 mol/l Natronlauge, empfohlen. Diese dient zur Absorption saurer Gase wie Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff.		einmalig für jede Probe/Charge; mehrfachbestimmungen sind grundsätzlich notwendig		d	A	Be, Ba, P, F	
Druck	Manometer (Batch-Versuche)				x	d	C	F	
Methan (CH ₄), Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	Gaschromatografie (bei Batch-Versuchen), Infrarotmessung (bei quasikontinuierlichen Versuchen), Wärmeleitfähigkeitsmessung (nur für orientierende Messungen), CH ₄ -Bestimmung durch alkalisches Auswaschen von CO ₂					x	d	A	Be, Ba, P, F
Wasserstoff (H ₂), Stickstoff (N ₂)	Gaschromatografie, elektrochemische H ₂ -Bestimmung (vor der Messung muss entschwefelt werden, da Querempfindlichkeit des Sensors zu H ₂ S)						w	B	Be, P, F
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	elektrochemisch, Gasmessröhrchen, nicht dispersive Ultraviolett-Absorption	Sensible Analytik, die Druckgrenze muss niedrig gehalten werden.					x	d	A

a) t = täglich; w = wöchentlich; m = monatlich

b) A = wichtig, regelmäßige Probenahme; B = weniger wichtig oder längere Probenahmeintervalle (z.B. 1/Woche); C = nur in seltenen Fällen

Für einzelne Substrate können Gewichtung und Häufigkeit der Analytik unterschiedlich ausfallen!

c) Be = Anlagenbetrieb; Ba = Anlagenbau; P = Planung; F = Forschung

Tabelle 3. Daten zur vorwiegenden Charakteristik des Biogases (Output) (Fortsetzung)

Messgröße	Messverfahren (Auswahl)	Erfahrungen, Anmerkungen	Input		Output		Relevanz	
			Erhebung	Häufigkeit	Erhebung	Häufigkeit ^{a)}	generell ^{b)}	spezifisch ^{c)}
Ammoniak (NH ₃)	Gasmessröhrchen	Wird NH ₃ als Ursache für Schäden an Motoren vermutet, sind häufigere Messungen durchzuführen. Messröhrchen sind halbquantitative Tests; bei ihrer Anwendung ist der Messbereich zu beachten und einzuhalten.		einmalig für jede Probe/Charge; mehrfachbestimmungen sind grundsätzlich notwendig	x	m	C	Be, F
Siloxane	Massenspektroskopie	sehr aufwendig und teuer, deshalb im Regelfall externe Vergabe, wichtig für Großanlagen Probenahme durch Adsorption an Aktivkohle; Analyse: Desorption von der Aktivkohle mit Toluol und Bestimmung durch Kopplung von Gaschromatografie und Massenspektrometrie			x	m	C	Be, Ba, P, F

a) t = täglich; w = wöchentlich; m = monatlich

b) A = wichtig, regelmäßige Probenahme; B = weniger wichtig oder längere Probenahmeintervalle (z.B. 1/Woche); C = nur in seltenen Fällen

Für einzelne Substrate können Gewichtung und Häufigkeit der Analytik unterschiedlich ausfallen!

c) Be = Anlagenbetrieb; Ba = Anlagenbau; P = Planung; F = Forschung

Table 3. Data relating to predominant characteristic of the biogas (output)

Measured variable	Measurement method (selection)	Practical experience, comments	Input		Output		Relevance	
			Collection	Frequency	Collection	Frequency ^{a)}	General ^{b)}	Specific ^{c)}
volume	eudiometer (with batch tests); drum-type gas meter (with quasi-continuous tests); micro gas meter (gas quantities up to maximum of 8 l/h)	Due to (pressure dependent) water solubility of CO ₂ , with batch tests 6N NaCl should be used as confining liquid in the eudiometers, e.g. confining liquid as per DIN 38414-8: 30 ml sulphuric acid, H ₂ SO ₄ (ρ = 1,84 g/ml), are added to 1 l distilled water; in this mixture, 200 g sodium sulphate decahydrate, Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O, are dissolved while gently warmed. The solution is dyed red-orange by adding a few drops of methyl orange solution (0,1 g methyl orange sodium salt dissolved in 100 ml distilled water). The confining liquid should be kept at room temperature. At low temperatures, sodium sulphate may crystallise out, which needs to be brought back into solution by heating the mixture. In batch tests for detecting methane, an alkaline confining liquid with high ionic strength is recommended, e.g. 6 mol/l caustic soda solution; it serves to absorb acid gases such as carbon dioxide and hydrogen sulphide.		once for each sample or batch; multiple determinations required in all cases		d	A	Be, Ba, P, F
Pressure	manometer (batch tests)				x	d	C	F

a) d = daily; w = weekly; m = monthly

b) A = important, regular sampling; B = less important or less frequent sampling (eg. once weekly); C = only in seldom cases
For individual substrates weighting and frequency of analysis may differ.

c) Be = installation operation; Ba = plant construction; P = planning; F = research

Table 3. Data relating to predominant characteristic of the biogas (output) (continued)

Measured variable	Measurement method (selection)	Practical experience, comments	Input		Output		Relevance		
			Collection	Frequency	Collection	Frequency ^{a)}	General ^{b)}	Specific ^{c)}	
methane (CH ₄), carbon dioxide (CO ₂)	gas chromatography (batch tests); infrared measurement (with quasi-continuous tests); thermal conductivity measurement (for orientational measurements only); CH ₄ determined by alkaline washing out of CO ₂			once for each sample or batch; multiple determinations required in all cases	x	d	A	Be, Ba, P, F	
hydrogen (H ₂), nitrogen (N ₂)	gas chromatography, sensory electrochemical determination of H ₂ (before measurement must be desulphurised since sensor is cross-sensitive to H ₂ S)					w	B	Be, P, F	
hydrogen sulphide (H ₂ S)	electrochemically, gas sample tube, non-dispersive ultraviolet absorption	sensitive type of analysis, so pressure limit must be kept low				x	d	A	Be, Ba, P, F
ammonia (NH ₃)	gas sample tube	If NH ₃ is suspected as cause of damage to engines, frequent measurements will need to be taken. Sample tubes are semi-quantitative tests; when used, the measurement range should be noted and complied with.				x	m	C	Be, F
siloxane	mass spectroscopy	very complex and expensive, therefore usually contracted out, important for large-scale installations; sampling via activated carbon absorption; analysis: desorption from activated carbon by means of toluene and determination by coupling gas chromatography and mass spectrometry				x	m	C	Be, Ba, P, F

a) d = daily; w = weekly; m = monthly

b) A = important, regular sampling; B = less important or less frequent sampling (eg. once weekly); C = only in seldom cases
For individual substrates weighting and frequency of analysis may differ.

c) Be = installation operation; Ba = plant construction; P = planning; F = research

Tabelle 4. Technische Regeln bezüglich Erhebung von Stoffdaten

Technische Regel	Erhobene Stoffdaten und/oder Verfahren
DIN EN 12880	Bestimmung des Trockenrückstands und des Wassergehalts
DIN EN 15935	Bestimmung des Glühverlusts der Trockenmasse
DIN 38414-8	Bestimmung des Faulverhaltens (S 8)
DIN 38414-9	Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) (S 9)
DIN 38414-18	Bestimmung von adsorbierten, organisch gebundenen Halogenen (AOX) (S 18)
DIN 38414-19	Bestimmung der wasserdampfflüchtigen organischen Säuren (S 19)
DIN EN 27888	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit
DIN 38406-5	Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5)
DIN EN 13650	Extraktion von in Königswasser löslichen Elementen
DIN EN ISO 11885	Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)
DIN EN ISO 17294-2	Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)-Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotopp
ISO 11261	Bestimmung von Gesamt-Stickstoff; modifiziertes Kjeldahl-Verfahren
DIN ISO 11349	gravimetrische Bestimmung von schwerflüchtigen lipophilen Stoffen nach Lösemittelextraktion (H 56)
DIN 38409-7	Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7)
DIN EN ISO 6878	Bestimmung von Phosphor; Photometrisches Verfahren mittels Ammonium-molybdat
DIN EN 1484	Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)
DIN EN 13137	Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten
DIN EN 25663	Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs; Verfahren nach Aufschluss mit Selen
DIN 51900-1	Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes
DIN 38404-6	Bestimmung der Redox-Spannung (C 6)
Methodenbuch VDLUFA Bd. VII; 2.1.3 [7]	mikrowellenbeheizter Druckaufschluss; Verbandsmethode

Table 4. Technical rules regarding collection of material data

Technical rules	Raised material data and/or methods
DIN EN 12880	determination of dry residue and water content
DIN EN 15935	determination of the loss on ignition of dry mass
DIN 38414-8	determination of the amenability to anaerobic digestion (S 8)
DIN 38414-9	determination of the chemical oxygen demand (COD) (S 9)
DIN 38414-18	determination of adsorbed organically bound halogens (AOX) (S 18)
DIN 38414-19	determination of the steam-volatile organic acids (S 19)
DIN EN 27888	determination of electrical conductivity
DIN 38406-5	determination of ammonia-nitrogen (E 5)
DIN EN 13650	extraction of aqua regia soluble elements
DIN EN ISO 11885	determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)
DIN EN ISO 17294-2	application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) determination of selected elements including uranium isotopes
ISO 11261	determination of total nitrogen – modified Kjeldahl method
DIN ISO 11349	gravimetric determination of low volatile lipophilic substances after solvent extraction (H 56)
DIN 38409-7	determination of acid and base-neutralizing capacities (H 7)
DIN EN ISO 6878	determination of phosphorus – ammonium molybdate spectrometric method
DIN EN 1484	determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)
DIN EN 13137	determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments
DIN EN 25663	determination of Kjeldahl nitrogen; method after mineralisation with selenium
DIN 51900-1	determination of gross calorific value by the bomb calorimeter and calculation of net calorific value
DIN 38404-6	determination of the oxidation reduction (redox) potential (C 6)
Methodology Handbook VDLUFA Bd. VII; 2.1.3 [7]	micro wave heated pressure decomposition, accosiation methodology

7 Gärtests – Batch-Verfahren

Nachfolgend wird die Durchführung von Gärtests nach dem Batch-Verfahren beschrieben. Das dargestellte Verfahren ist anwendbar auf alle organischen Feststoffe oder Flüssigkeiten, die als repräsentative Testsubstanz eingesetzt werden können.

Derartige Gärtests erlauben Aussagen

- zur grundsätzlichen Bewertung des möglichen Biogasertrags und der anaeroben biologischen Abbaubarkeit eines Stoffs oder Stoffgemischs,
- zur qualitativen Beurteilung der Geschwindigkeit des anaeroben Abbaus des untersuchten Stoffs und
- zur qualitativen Bewertung der Hemmwirkung des untersuchten Stoffs im untersuchten Konzentrationsbereich.

Gärtests erlauben keine Aussagen

- zur Prozessstabilität in Reaktoren, die mit dem untersuchten Stoff oder dem Stoffgemisch kontinuierlich beschickt werden,
- zur Biogasausbeute unter Praxisbedingungen, aufgrund möglicher negativer oder positiver Synergieeffekte,
- zur Monovergärbarkeit des Substrats unter Prozessbedingungen und
- über die Grenzen der organischen Raumbelastung.

Das Ergebnis eines Gärtests hängt vor allem ab von

- der mikrobiologischen Aktivität des verwendeten Inokulums (diese ist abhängig von den Milieubedingungen wie Temperatur und Verfügbarkeit des Substrats sowie von der Leistungsfähigkeit der verwendeten biologisch aktiven Masse) und
- der ordnungsgemäßen Erfassung und Auswertung der entstandenen Biogasmengen.

Um vergleichbare Ergebnisse in Gärtests zu erhalten, ist es notwendig, sowohl die Erstellung eines Gäransatzes als auch die Gaserfassung und ihre Auswertung möglichst genau zu definieren.

Das Ergebnis eines Gärtests zeigt die Biogas- oder Methanausbeute in ℓ_N je kg organischer Trockenmasse des eingesetzten Substrats unter den Bedingungen des Tests und der realisierten Versuchsdauer. Der hierbei ermittelte Ertrag entspricht in der Regel den bei Praxisbiogasanlagen erreichten Werten, wenn dort ausreichend lange hydraulische Verweilzeiten gefahren werden. Bei der Nutzung schwer abbaubarer Substrate (z.B. mit hohem Rohfaseranteil) kann der Zerkleinerungsgrad des Inputsubstrats eine di-

7 Fermentation tests – Batch procedures

We will now describe how the fermentation test using the batch procedure is carried out. The procedure described can be applied to all organic solids or liquids which can be used as representative test substances.

Fermentation tests of this kind provide information regarding

- fundamental evaluation of the possible biogas yield and of the anaerobic biological degradability of a material or mixture of materials,
- qualitative appraisal of the speed of anaerobic degradation of the material under investigation, and
- qualitative evaluation of the inhibitory effect of the material under investigation in the range of concentrations in the test.

Fermentation tests provide no information regarding:

- process stability in reactors which are continuously fed with the material or mixture of materials under investigation,
- biogas yield under practical conditions due to possible negative or positive synergistic effects,
- the mono-fermentability of the substrate under process conditions, and
- the limits of the organic loading rate per unit volume.

The result of a fermentation test depends primarily on

- the microbiological activity of the inoculum being used (this is dependent on milieu conditions such as temperature and availability of the substrate as also the efficiency of the biologically active mass used), and
- proper acquisition and evaluation of the biogas quantities created.

This means that if comparable results are to be obtained in fermentation tests, not only the creation of a fermentation batch but also gas data acquisition and its evaluation must be defined as precisely as possible.

The outcome of a fermentation test shows the biogas or methane yield in ℓ_N per kg organic dry mass of the input substrate under the test conditions and the realised test duration. The obtained yield usually equals the values achieved in practice in biogas plants when they maintain sufficiently long hydraulic residence times. When using difficult to degrade substrates (e.g. with high raw fibre content), the degree of the input substrate's size reduction can have a direct effect on the degradation kinetics, and thus on the bio-

rekte Auswirkung auf die Abbaukinetik – und damit den Biogasertrag – ausüben.

Für eine Bestimmung des maximalen Gasertrags können unter Annahme einer Kinetik (z.B. erster Ordnung) und einer Kurvenanpassung das Biogaspotenzial und die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Beides kann dann unter bestimmten Annahmen auf kontinuierliche Prozesse übertragen werden, und auf dieser Basis können Prognosen zur Biogasbildung in kontinuierlichen Prozessen getroffen werden. Diese Übertragung ist mit Unsicherheiten behaftet, da der Batch-Test unvermeidlich mit anderen Substratmassenanteilen als der kontinuierliche Versuch durchgeführt wird und das Verhältnis Substrat zu Inokulum Einfluss auf die Kinetik hat. Eine Beispielrechnung dazu befindet sich im Anhang H.

Grundsätzlich gilt, dass ausreichende Routine und praktische Erfahrung in der Durchführung und Ergebnisbewertung von Gärtests Voraussetzung für die Ermittlung belastbarer Ergebnisse aus der Nutzung von Gärtests für die Prozessmodellierung und -bilanzierung sind.

Tabelle 5 enthält eine Übersicht zu Einsatzbereichen und Belastbarkeit der Ergebnisse von Batch-Gärtests in Abhängigkeit von Versuchsziel und verfügbarer Probenqualität. Verfahrensdetails und Arbeitsvorschriften zu den eingesetzten Variationen des Batch-Tests werden in den anschließenden Abschnitten definiert.

7.1 Material und Methoden

7.1.1 Gärtestapparaturen

Die Gärtestapparatur kann gemäß DIN 38414-8 oder gemäß DIN EN ISO 11734 ausgeführt werden. Zunächst gilt es, bei der Auswahl der Gerätschaften und Materialien darauf zu achten, dass ein Luftsauerstoffeintrag oder ein unkontrollierter Biogasaustrag ausgeschlossen wird; das heißt alle verwendeten Gerätschaften sollten eine ausreichende Gasdichtigkeit aufweisen. Für alle Teile der Apparatur, die mit der Biogasatmosphäre in Kontakt sind, ist Glas der bevorzugte Werkstoff. Das gesamte System soll nach dem Aufbau einem Dichtigkeitstest unterzogen und regelmäßig vor jedem Neuansatz auf Dichtigkeit überprüft werden. Vor allem bei der Verwendung von Schläuchen ist die Dichtigkeit besonders sorgsam zu prüfen. Wie dieser Test im Einzelnen aussehen kann, ist abhängig vom jeweiligen Versuchsaufbau. Dichtigkeitsprüfungen mit Stickstoff oder Luft sind dabei nicht ausreichend, da verschiedene Werkstoffe unterschiedliche Permeabilitätsraten für die Hauptbestandteile des Biogases im Vergleich zu den Hauptbestandteilen der Luft haben. Sinnvollerweise werden die Dichtigkeitstests daher mit Biogas oder einer dem

gas yield.

In order to determine the maximum gas yield, the biogas potential and the velocity constant can be determined under an assumption regarding the kinetics (e.g. first order) and curve matching. Both results can then, under certain assumptions, be applied to continuous processes, and on this basis forecasts can be made about biogas formation in continuous processes. This application to continuous processes involves uncertainties, since the batch test is of necessity performed with different substrate mass fractions than the continuous test, and the substrate/inoculum ratio affects the kinetics. A sample calculation can be found in Annex H.

As a general principle, adequate routine and practical experience in conducting fermentation tests and evaluating their results are prerequisites for obtaining reliable results from the use of fermentation tests for process modelling and balancing.

Table 5 shows an overview of the ranges of application and reliability of the results of batch fermentation tests against the objective of the test and the available sample quality. Details of the methods and the process specifications for the variations used in the batch test are defined in the subsequent sections.

7.1 Material and methods

7.1.1 Fermentation test apparatus

Fermentation test apparatus may be as specified in DIN 38414-8 or in DIN EN ISO 11734. The first thing to pay attention to when selecting the equipment and materials is that introduction of atmospheric oxygen or unmonitored discharge of biogas is excluded; in other words, all equipment used should be adequately gastight. Glass is the preferred material for all parts of the apparatus which are in contact with the biogas atmosphere. Once it has been set up, the entire system should be tested to ensure it is leak-proof. Particularly when hoses are used, an extra careful check should be made for leaks. How this test may appear in a particular case can depend on the experimental set-up. Leak testing using nitrogen or air is inadequate in this situation, since different materials have different permeability rates for the main constituents of the biogas as compared with the main constituents of air. For this reason, leak tests are carried out with biogas or with a synthetic mixture of CH₄ and CO₂ which is comparable to the biogas.

Tabelle 5. Wahl der Versuchsparameter für verschiedene Einsatzbereiche und Belastbarkeit der Ergebnisse von Batch-Gärtests in der Übersicht

	Ermittlung von Stoffdaten	Ermittlung realitätsnaher Gasausbeuten für Biogasanlagen	Ermittlung des Restgaspotenzials
Probenahme	Erstellen repräsentativer Proben, siehe Abschnitt 5.2	Erstellen repräsentativer Mischproben aus dem Gärinput unter Betriebsbedingungen, siehe Abschnitt 5.2	Erstellen repräsentativer Mischproben aus dem Fermenter-/Nachgärerüberlauf, siehe Abschnitt 8.1
Proben-aufbereitung	Einsatz geringer Probenmengen und Verwendung homogener Substratsuspensionen mit geringer Partikelgröße für maximalen Stoffumsatz, siehe Abschnitt 5.4	Die Partikelgröße soll der Originalsuspension nahe kommen, um Verfälschungen in der Ausbeute durch mechanischen Voraufschluss zu reduzieren, siehe Abschnitt 5.4.	Homogene und repräsentative Probe, gegebenenfalls grobe Zerkleinerung, siehe Abschnitt 8.1
Temperatur	<p>Standardmäßig ist der Gärtest mesophil (37 °C) angelegt.</p> <p>Das in akkreditierten Umweltlabors vorgehaltene Inokulum wird in der Regel aus der mesophilen Klärschlammfäulung oder aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen kultiviert.</p> <p>Sollen Ergebnisse einer thermophilen Prozessführung verifiziert werden, ist die Bereitstellung eines thermophilen Inokulums erforderlich.</p> <p>Bei Einsatz mesophilen Inokulums kann der Abbau durch reduzierte Verfügbarkeit innerhalb der Gärtestzeit unvollständig sein (z. B. Umsatz höher schmelzender nativer Fette) oder gar nicht erfolgen (z. B. lignozellulosehaltige Strukturen mit verbessertem Zugang für die Enzyme zu den Zellulosemolekülen bei höheren Temperaturen).</p>		Die Testtemperatur ist den Betriebsbedingungen vor Ort bzw. der Fragestellung anzupassen. Dem Gärrest wird kein zusätzliches Inokulum zugesetzt, siehe Abschnitt 8.2.
Testsystem	Auswahl standardisierter und automatisierter Versuchstechnik für den Betrieb einer Vielzahl paralleler Versuchsansätze unter Einbeziehung von drei Wiederholungen je Variante, siehe Abschnitt 7.1	Die Größe des Batch-Ansatzes ist so zu wählen, dass qualitative Inhomogenitäten der Probe weitgehend kompensiert werden. Bei inhomogenem Ausgangsmaterial sollte die Zahl der Wiederholungen gesteigert werden, siehe Abschnitt 7.1.	
Inokulum	<p>Die Impfbiomasse muss im richtigen Verhältnis zur Substratmenge und zu der Substratverfügbarkeit für die bakteriell-enzymatische Hydrolyse stehen, um ausreichende Pufferkapazität (pH-Wert, Gleichgewicht zwischen Säureproduktion und -umsatz) während des Versuchs zu gewährleisten.</p> <p>Leicht hydrolysierbare Proben neigen zur Versäuerung und erfordern eine erhöhte Inokulummenge (und/oder eine reduzierte Substratmenge), siehe Abschnitt 7.1.2 und Abschnitt 7.1.3.</p>		<p>Bei Restgaspotenzialbestimmungen (Gärrestemissionen, Deponieablagekriterien) ist das Volumen des zu untersuchenden Gärrests so groß zu wählen, dass das geringe noch vorhandene Gasbildungspotenzial der Probe innerhalb der Versuchszeit zu auswertbaren Ergebnissen führt. siehe Abschnitt 8.2:</p> <p>Es empfiehlt sich eine Vergärung ohne Zusatz von Inokulum, da schon gärfähiges Material vorliegt. Bei der geringen Biogasausbeute würde das Inokulum etwa gleich viel Gas bringen, was die Genauigkeit des Ergebnisses verschlechtert.</p>
Homogenisierung während der Versuchsdauer	Für kleinere Testvolumina ist die Bewegung der gesamten Apparatur mit mehreren Testeinheiten zweckmäßig (rotierender Probenträger, Schütteltisch). Magnetrührereinsatz ist TR- und viskositätsabhängig möglich. Trockene Schwimm- und Sinkschichten sind zu vermeiden, siehe Abschnitt 7.2.	Größere Testflaschen sind individuell zu rühren mit Magnetrührern oder mit konventionellen Laborrührwerken. Bei strukturreichen, viskosen Medien ist darauf zu achten, dass eine sich bildende Schwimmschicht regelmäßig befeuchtet wird. Besonderes Augenmerk ist auf die Abdichtung der rotierenden Welle bei der Durchführung durch die Behälterwand zu richten, da Gasverluste zu großen Auswertefehlern führen können, siehe Abschnitt 7.2.	

Tabelle 5. Wahl der Versuchsparameter für verschiedene Einsatzbereiche und Belastbarkeit der Ergebnisse von Batch-Gärtests in der Übersicht (Fortsetzung)

	Ermittlung von Stoffdaten	Ermittlung realitätsnaher Gasausbeuten für Biogasanlagen	Ermittlung des Restgaspotenzials
Untersuchungsdauer	ca. 25 bis 60 Tage Abbruchkriterium für Test: < 0,5 % Neugasbildung/3 d, siehe Abschnitt 7.2		60 Tage siehe Abschnitt 7.2
Praxisrelevanz von Gärtests	<p>Batch-Gärtests arbeiten unter optimierten Bedingungen bezüglich Pufferkapazität, Nährstoffverfügbarkeit und Einfluss substratbedingter Hemmungen.</p> <p>Die im Batch-Ansatz gemessenen Gasausbeuten repräsentieren deshalb in der Regel die maximal erzielbaren Ausbeutegrenzwerte. Je homogener die Probe ist und je feiner die Feststoffpartikel in der Suspension sind, desto näher liegt die Gasausbeute am theoretisch möglichen Maximalwert.</p> <p>Substrate mit biologisch schwer abbaubaren Inhaltsstoffen können wegen notwendiger bakterieller Adaption zu verzögertem Anlauf der Gasproduktion führen bzw. erzeugen Plateaus in den aufgenommenen Gasausbeutekurven. Genauere Untersuchungen sind in solchem Fall erforderlich; gegebenenfalls hilft die Gewinnung eines besser adaptierten Inokulums aus dem vorhergehenden Batch-Ansatz.</p>		
Bewertung der Biogasqualität im Ergebnis von Gärtests	<p>Aufgrund der geringen Löslichkeit und der fehlenden chemischen Reaktivität ist die als Gasphase emittierte Methanmenge in guter Übereinstimmung mit dem aus der Stoffwechselstöchiometrie zu erwartenden Wert.</p> <p>Für Kohlenstoffdioxid gilt diese Voraussetzung nicht. Aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit und der häufig zu beobachtenden Löslichkeitsübersättigung bis zum Faktor 4 wird ein signifikanter Anteil an CO₂ physikalisch in der Flüssigkeit gespeichert.</p> <p>Ein weiterer Anteil wird pH-Wert- und temperaturabhängig als Karbonat in der Flüssigkeit festgelegt.</p> <p>Während im Gärtest infolge der geringen Volumina und vernachlässigbaren statischen Druckhöhen die CO₂-Bindung zum stöchiometrischen Gasertrag keine signifikanten Abweichungen verursacht, ist bei Abgleich von Ergebnissen aus Praxisanlagen mit Labortests zu beachten, dass in Abhängigkeit von hydraulischen Verhältnissen und Prozessbedingungen in der Größenordnung bis ca. 10 % des gebildeten CO₂ in der Flüssigphase fixiert werden können.</p> <p>Dieser Effekt macht sich insbesondere bei hohen Reaktoren mit bodennaher Flüssigkeitsentnahme, mesophilen Prozesstemperaturen und karbonatbildenden Substraten bemerkbar. Für Flachfermenter bei Vergärung kohlenhydratreicher Substrate ist der Effekt weniger bemerkbar (z. B. NawaRo-Vergärung).</p> <p>Gaserträge und -qualitäten bei Industrievergärungsanlagen können deshalb im Ertrag geringer und in der CH₄-Konzentration entsprechend höher sein als bezüglich Substrat und Prozesstemperatur vergleichbare Gärtests.</p> <p>Der gemessene CO₂-Anteil im Gas und die Gasausbeute sind somit immer geringer als stoffwechselfeitig von den Anaerobiern produziert.</p> <p>Zu beachten ist, dass Gase bei Normbedingungen (1,013 bar, 0 °C) per Definition nicht wasserfrei sind. Wasserfreies Gas ist als „trocken bei Normbedingungen“ zu deklarieren.</p>		

Table 5. Selection of test parameters for various ranges of application and reliability of the results of batch fermentation tests: overview

	Obtaining substance data	Obtaining realistic gas yields for biogas plants	Obtaining the residual gas potential
Sampling	preparing representative samples, see Section 5.2	preparing representative mixture samples from the fermentation input under operating conditions, see Section 5.2	preparing representative mixture samples from the fermenter/post-fermenter overflow, see Section 8.1
Sample preparation	using small sample quantities and homogeneous substrate suspensions with small particle size for maximum substance conversion, see Section 5.4	Particle size should approximate the original suspension, in order to minimise false yield results due to mechanical pre-pulping, see Section 5.4.	homogenous and representative sample, where necessary rough size reduction, see Section 8.1
Temperature	<p>The standard procedure is to run a mesophilic (37 °C) fermentation test.</p> <p>The inoculum made available by accredited environmental labs is usually cultivated from the mesophilic sewage sludge digestion or from agricultural biogas plants.</p> <p>If the results of a thermophilic process control are to be verified, it is necessary to prepare a thermophilic inoculum.</p> <p>When using mesophilic inoculum, degradation may be incomplete due to reduced availability within the fermentation test time (e.g. conversion of native fats with higher melting points) or not take place at all (e.g. lignocellulose-containing structures with improved access for the enzymes to the cellulose molecules at higher temperatures).</p>		The test temperature should match the operating conditions at the particular site and/or the problem being investigated. No additional inoculum is added to the digestate, see Section 8.2.

Table 5. Selection of test parameters for various ranges of application and reliability of the results of batch fermentation tests: overview (continued)

	Obtaining substance data	Obtaining realistic gas yields for biogas plants	Obtaining the residual gas potential
Test system	selection of standardised and automated test technique for operating a large number of parallel test batches, with three repetitions per variant, see Section 7.1	The size of the batch should be so chosen that qualitative inhomogeneities of the sample are largely compensated for. The number of repetitions should be increased for inhomogeneous starting material, see Section 7.1.	
Inoculum	<p>The seeding biomass must be in the correct ratio to the substrate quantity and to substrate availability for the bacterial enzymatic hydrolysis, in order to ensure adequate buffering capacity (pH value, equilibrium between acid production and conversion) during the test.</p> <p>Easily hydrolysed samples tend to acidify and require an increased quantity of inoculum (and/or a decreased quantity of substrate), see Section 7.1.2 and Section 7.1.3.</p>	<p>When determining the residual gas potential (digestate emissions, waste site deposit criteria), the volume of the investigated digestate should be selected to be of such a size that the small, still available gas formation potential of the sample leads within the test time to evaluable results.</p> <p>see Section 8.2:</p> <p>It is advisable to have fermentation without the addition of inoculum, since fermentable material is already present. Given the low biogas yield, inoculum would provide about the same amount of gas, which reduces the accuracy of the results.</p>	
Homogenisation during the test period	For smaller test volumes, movement of the entire apparatus with several test units is useful (rotating sample carrier, vibrating table). Depending on TR and viscosity, it is possible to use a magnetic stirrer attachment. Dry floating layers and settled material should be avoided, see Section 7.2.	<p>Larger test flasks should be stirred individually with magnetic or conventional lab agitators. In the case of highly structured viscous media, ensure that any floating layers that form are moistened regularly.</p> <p>Special attention should be paid to sealing the rotating shaft where it passes through the container's wall, since gas losses may lead to large errors in the results, see Section 7.2.</p>	
Test duration	ca. 25 to 60 days test termination criterion: < 0,5 % new gas formation/3 d, see Section 7.2	60 days see Section 7.2	
Practical relevance of fermentation tests	<p>Batch fermentation tests work under optimised conditions with regard to buffering capacity, nutrient availability and substrate-related inhibitory effects.</p> <p>The gas yields measured in batch tests, therefore, usually represent the maximum achievable yield limits. The more homogeneous the sample and the finer the solid particles in the suspension, the closer the gas yield to the theoretically possible maximum value.</p> <p>Substrates containing substances that are difficult to degrade biologically can, due to the necessary bacterial adaptation, lead to a delayed start-up of gas production and/or create plateaus in the recorded gas yield curves. In such cases, more precise investigations are required; it may be helpful to obtain a better adapted inoculum from the preceding batch.</p>		

Table 5. Selection of test parameters for various ranges of application and reliability of the results of batch fermentation tests: overview (continued)

	Obtaining substance data	Obtaining realistic gas yields for biogas plants	Obtaining the residual gas potential
<p>Evaluating biogas quality in the results of fermentation tests</p>	<p>Due to the low solubility and the absence of chemical reactivity, the methane emitted as a gas phase agrees well with the value to be expected from metabolic stoichiometry.</p> <p>This premise does not apply to carbon dioxide. Due to its high water solubility and the often observed solubility over-saturation up to a factor of 4, a significant fraction of CO₂ is stored physically in the liquid.</p> <p>A further fraction, which depends on the pH value and on the temperature, is fixed in the liquid in the form of carbonate.</p> <p>Whilst in fermentation tests, as a result of the low volumes involved and the negligible static pressures, CO₂ binding does not cause significant errors in the stoichiometric gas yield, when comparing results from industrial plants with those from lab tests it should be noted that depending on the hydraulic situation and process conditions, up to an order of magnitude of ca. 10 % of the formed CO₂ can be fixed in the liquid phase.</p> <p>This effect is noticeable especially in tall reactors with liquid extraction near the bottom, mesophilic process temperatures and carbonate-forming substrates. It is less noticeable in flat fermenters when fermenting carbohydrate-rich substrates (e.g. fermentation of renewable raw materials).</p> <p>Gas yields and qualities in industrial fermentation plants can, therefore, have lower yields and higher CH₄ concentrations than fermentation tests with similar substrates and process temperatures.</p> <p>The measured CO₂ fraction in the gas and the gas yield are, therefore, always lower than the metabolic anaerobic production.</p> <p>It should be noted that at standard conditions (1,013 bar, 0 °C), gases are not water-free by definition. Water-free gas should be stated as "Dry at standard conditions".</p>		

Biogas vergleichbaren synthetischen Mischung von CH₄ und CO₂ durchgeführt.

Die Inkubation der Ansätze erfolgt unter mesophilen (37 °C ± 2 °C) oder unter thermophilen Bedingungen (55 °C ± 1 °C). Zum Temperieren der Gäransätze können Klimakammern verwendet werden. Sie sind in der Regel nicht mit einem Umluftsystem ausgestattet und dann mit einem explosionsgeschützten Ventilator nachzurüsten, um eine homogene Temperaturkonstanz im gesamten Inkubatorraum zu sichern. Als alternative Wärmequelle können Wasserbäder zum Einsatz kommen; hier ist darauf zu achten, dass der Flüssigkeitspegel im Wasserbad stets oberhalb der Füllstände in den Gärgefäßen ist.

Eine Einrichtung zur mechanischen Durchmischung des Gäransatzes ist hilfreich; beispielsweise ist bei Substraten, die eine Schwimmschicht erzeugen, eine regelmäßige Durchmischung unbedingt notwendig. Eine einmalige vollständige Durchmischung an Werktagen ist dabei meistens ausreichend. Das Durchmischen dient vor allem dazu, die Ausgasung des gebildeten Biogases zu fördern und die Bildung von trockenen, inaktiven Flotatschichten zu verhindern.

Die Gärtestgefäße können Flaschen von 0,5 l, 1 l oder 2 l sein. Für besonders inhomogenes Substrat (z.B. Müll, Bioabfall) ist der Einsatz größerer Gärvolumina (10 l bis 20 l) zu präferieren, da dadurch das Erstellen repräsentativer Proben erleichtert wird. Wenn Probenaufbereitung und Aufgabenstellung es zulassen, kann auch mit noch kleineren Gefäßen gearbeitet werden, wie es z.B. beim Hohenheimer Biogastest

Feed materials are incubated under mesophilic conditions (37 °C ± 2 °C) or under thermophilic conditions (55 °C ± 1 °C). Climatic chambers can be used for temperature control of the fermentation batches. As a rule, these chambers are not equipped with a circulating air system. An explosion-protected fan should therefore be fitted, in order to ensure that the temperatures are kept constant within the entire volume of the incubator. Water baths can be used as an alternative heat source but here it should be ensured that the level of water in the bath is always higher than the fill levels in the fermentation vessels.

A device for mixing the fermentation batch thoroughly may be useful; for example, substrates that produce a floating layer or scum will certainly have to be mixed thoroughly on a regular basis. In most cases a single thorough mixing will suffice on workdays. The main reason for thorough mixing is to encourage degassing of the biogas which forms and to prevent the formation of dry and inactive layers of flotate.

The containers used for the fermentation test can be 0,5 l, 1 l or 2 l flasks. When a substrate is particularly inhomogeneous (refuse, biowaste, and so on), it may be better to have larger fermentation volumes (10 l to 20 l) as this makes it easier to obtain representative samples. If sample preparation and the test objectives permit, even smaller containers may be used such as was the case in the Hohenheim biogas test

[14] beschrieben ist. Je größer die Probeflaschen und damit auch die eingesetzte Substratmenge sind, desto größer muss auch die gasfassende Apparatur ausgelegt werden (Abschnitt 7.1.3). Dies trifft insbesondere bei der Vergärung energiereicher Rohsubstrate zu (z.B. Maissilage, Flotatfett, Speiseabfall), bei denen eine verhältnismäßig große Biogasausbeute zu erwarten ist.

Da der Systeminnendruck maßgeblich die Gasdichtigkeit der Apparatur und die Löslichkeit der Biogas-komponenten im Gärmedium beeinflusst, sind besonders niedrige Überdrücke im System vorteilhaft. Deshalb wird eine Apparatur gemäß Bild 3 nach DIN 38414-8, Bild 5, Bild 6 oder Bild 8 gegenüber Bild 4 nach DIN EN ISO 11734, präferiert, in der deutlich höhere Gasdrücke auftreten können. Niedrigste Systemüberdrücke werden durch den Verzicht auf eine Druckspeicherung des produzierten Biogases erzielt. Dies kann durch Verwendung von Folien-gasbeuteln, bei kleineren Biogasproduktionen von 1 l/h oder 8 l/h Volumen mit dem Einsatz eines Mikrogaszählers (z.B. analog Bergedorfer Biogas-test, siehe [12]) und bei höheren Biogasproduktionen mit einem Trommelgaszähler realisiert werden. Bei der Auswahl des Gaszählers ist die zu erwartende Biogasproduktion zu berücksichtigen.

Im Folgenden werden exemplarisch sechs Möglich-keiten beschrieben, um das Gas zu erfassen (Bild 3 bis Bild 9).

[14]. The larger the sample flasks are – and thus the amount of substrate used as well – the larger the apparatus detecting the gas must be dimensioned (see Section 7.1.3). This is particularly the case when energy-rich raw substrates are fermented. These include maize silage, fatty flotate or food waste from which a relatively high biogas yield is to be expected.

Since the system’s internal pressure exerts a decisive influence not only on the tightness of the apparatus against gas leaks but also on the solubility of the biogas components in the fermentation medium, especially low overpressures in the system are an advantage. For this reason, apparatus such as is specified in DIN 38414-8 (Figure 3), Figure 5, Figure 6 or Figure 8 should be preferred to DIN EN ISO 11734 (Figure 4) in which markedly higher gas pressures can occur. The lowest system overpressures are obtained by dispensing with storage of the produced biogas under pressure. This can be done by using plastic gas bags, employing a micro gas meter at lower levels of biogas production at volumes ranging between 1 l/h and 8 l/h (e.g. similar to the Bergedorf biogas test; see [12]), and employing a drum-type gas meter at higher biogas production volumes. The level of biogas production expected should be taken into consideration when selecting the gas meter.

In what follows we shall describe by way of example six possible methods of detecting the gas (Figure 3 to Figure 9).

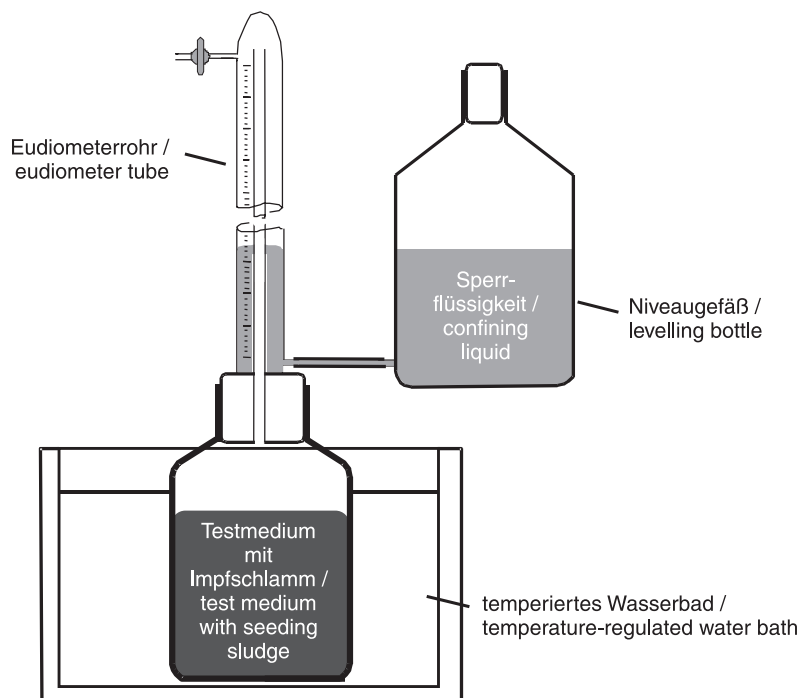


Bild 3. Versuchsapparatur nach DIN 38414-8 – Gasvolumenmessung mittels Eudiometerrohr

Figure 3. Test apparatus according to DIN 38414-8 – Gas volume measurement with the eudiometer tube

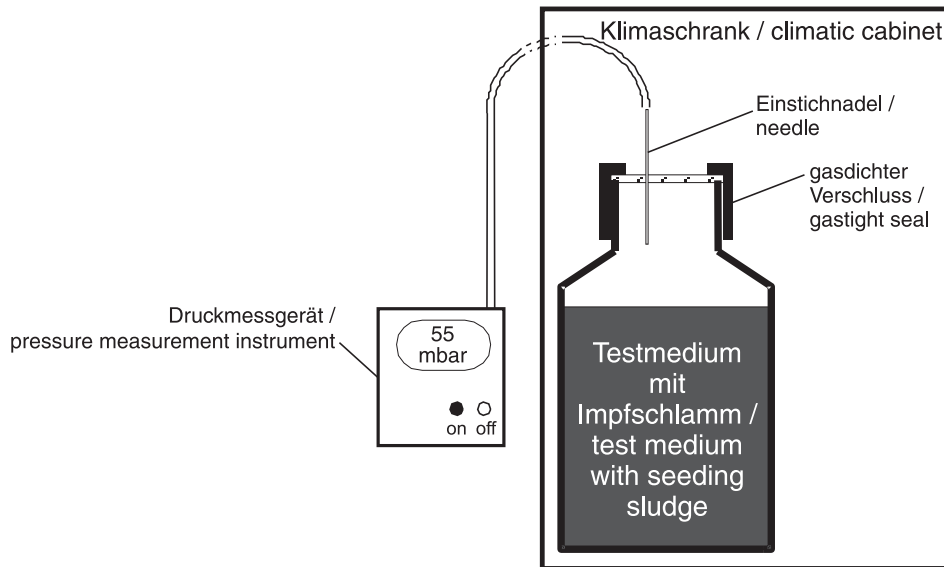


Bild 4. Versuchsapparatur nach DIN EN ISO 11734 – Gasvolumenmessung mittels Gasdruckmessgerät

Figure 4. Test apparatus according to DIN EN ISO 11734 – Gas volume measurement with a gas pressure measurement instrument

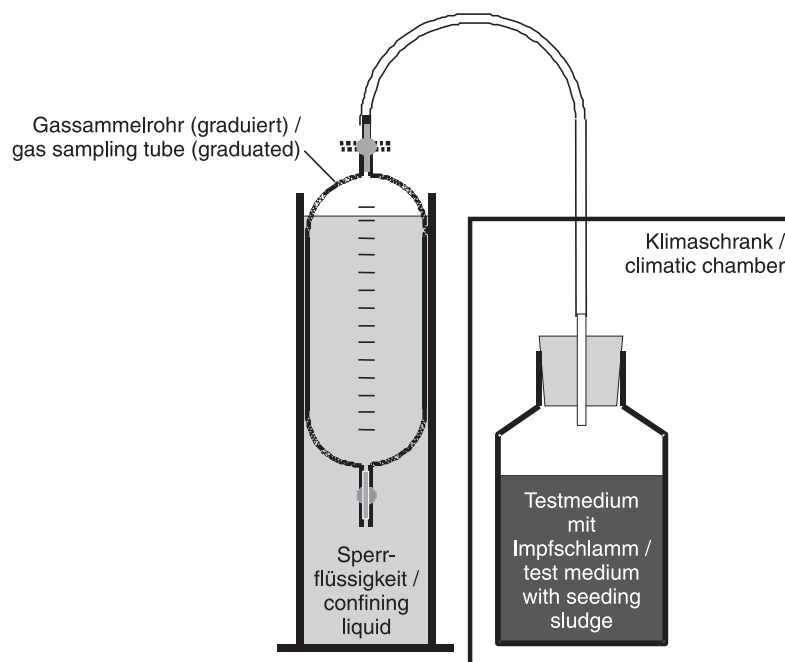


Bild 5. Versuchsapparatur – Gasvolumenmessung mittels Gassammelrohren

Figure 5. Test apparatus – Gas volume measurement with gas sampling tubes

Bei der Gaserfassung und -messung in Bild 3 nach DIN 38414-8 wird bei Niveaugleichheit der Sperrflüssigkeit im Eudiometerrohr und im Niveaugefäß das entwickelte Gasvolumen abgelesen. Wenn die Niveaugleichheit nicht hergestellt wird, kann die dann notwendige Volumenkorrektur rechnerisch erfolgen. Die Berechnungsmethode ist anzugeben.

Insbesondere ist darauf zu achten, dass keine Sperrflüssigkeit über das Innenrohr in das Inokulum über-

When detecting or measuring gas as specified in DIN 38414-8 (Figure 3), the gas volume produced is read off when the levels of the confining liquid in the eudiometer tube and in the levelling bottle are the same. Where equal levels are not achieved, the volume correction which then becomes necessary can be obtained mathematically. The calculation method should be stated.

Particular care should be taken to ensure that no confining liquid spills over the inner tube into the inocu-

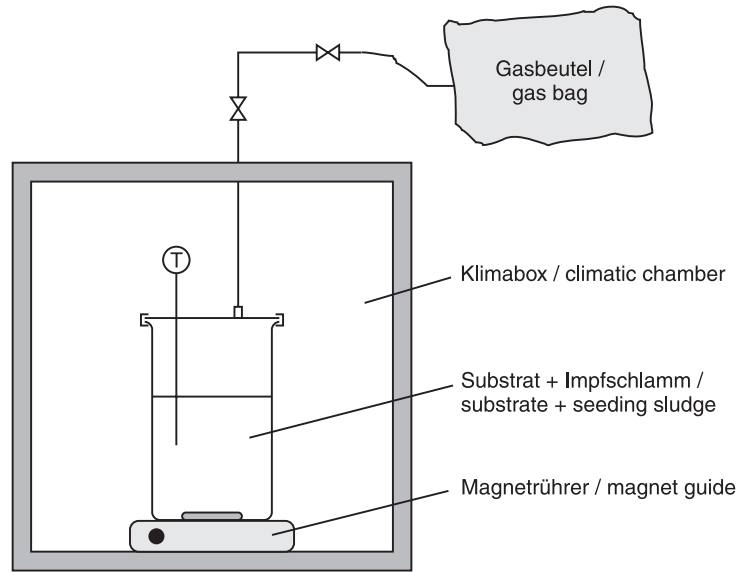


Bild 6. Gasvolumenmessung mittels Folienbeutel

Figure 6. Gas volume measurement using plastic bags

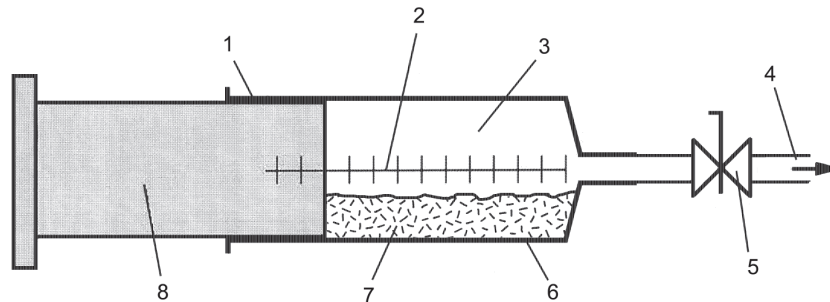


Bild 7. Schema des Hohenheimer Biogasertragstests – der Kolbenprober wird kontinuierlich gedreht

Figure 7. Schematic diagram of the Hohenheim biogas yield test – syringe sampler is rotated continuously

- 1 Gleit- und Dichtmittel
- 2 Graduierung 1/1 ml zur Gasvolumenbestimmung
- 3 Gasraum
- 4 Öffnung zur Gasanalyse
- 5 Schlauchklemme/Glashahn
- 6 Glasspritze
- 7 Gärmedium
- 8 Stopfen

- 1 sliding and sealing agent
- 2 graduation 1/1 ml for gas volume determination
- 3 gas chamber
- 4 aperture for gas analysis
- 5 hose clamp/glass tap
- 6 glass syringe
- 7 fermentation medium
- 8 bung

tritt. Zur Biogaserfassung wird eine saure Sperrflüssigkeit (z.B. nach DIN 38414-8) verwendet. Die Verwendung einer alkalischen Sperrflüssigkeit, die den Kohlenstoffdioxid- und Schwefelwasserstoffanteil des Biogases adsorbiert, ermöglicht die selektive Erfassung der produzierten Methanmenge.

lum. An acid confining fluid (e.g. in accordance with DIN 38414-8) is used for biogas capture. Using an alkaline confining fluid that adsorbs the carbon dioxide and hydrogen sulphide fraction of the biogas, allows selective capture of the produced methane.

Im Gegensatz zu DIN 38414-8 wird das Gasvolumen nach DIN EN ISO 11734 mit einem Druckmessgerät indirekt erfasst (Bild 4). Zur Berechnung des Gasvolumens werden der aufgenommene Gasdruck und die gemessene Gastemperatur herangezogen. Der Gasdruck soll einen Wert von 100 hPa nicht überschreiten.

In contrast to DIN 38414-8, with DIN EN ISO 11734 the gas volume is measured indirectly by means of a pressure measurement instrument (Figure 4). The gas volume is calculated from the gas pressure registered and the gas temperature measured. The gas pressure should not exceed a value of 100 hPa.

Das Druckmessgerät verfügt idealerweise über die Möglichkeit einer niedrigen Solldruckeinstellung mit automatischem Druckablass.

Ideally, the pressure gauge should have the option of a low target pressure setting with automated pressure release.

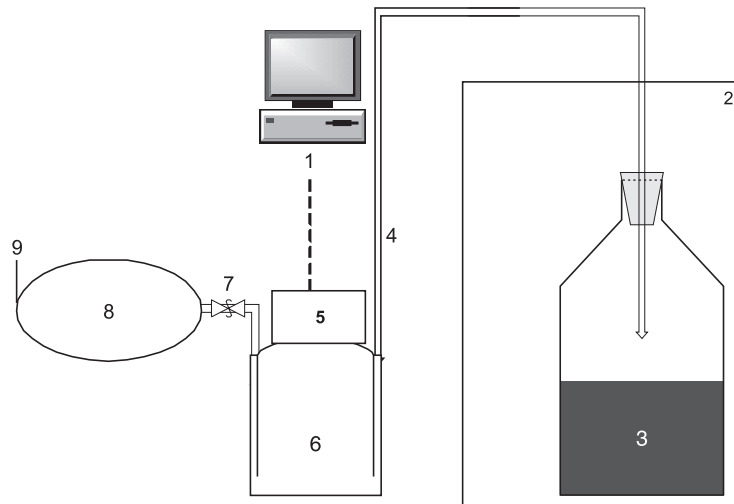


Bild 8. Gasvolumenmessung mittels Mikrogaszähler (Bergedorfer Gärtest)

- 1 PC-Auswerteeinheit (optional)
- 2 Trockenschrank zwangsbelüftet oder Wasserbad
- 3 Testmedium mit Inokulum
- 4 Gaseinlass
- 5 elektronischer Zähler
- 6 Mikrogaszählgerät (maximal 1 ml/h oder 8 ml/h)
- 7 Gasauslass
- 8 Gasbeutel
- 9 Kanüle

Figure 8. Gas volume measurement with the micro gas meter (Bergedorf fermentation test)

- 1 PC-evaluation unit (optional)
- 2 drying cabinet with forced-air ventilation or water bath
- 3 test medium with inoculum
- 4 gas inlet
- 5 electronic counter
- 6 micro gas meter (maximum 1 ml/h or 8 ml/h)
- 7 gas outlet
- 8 gas bag
- 9 tubule

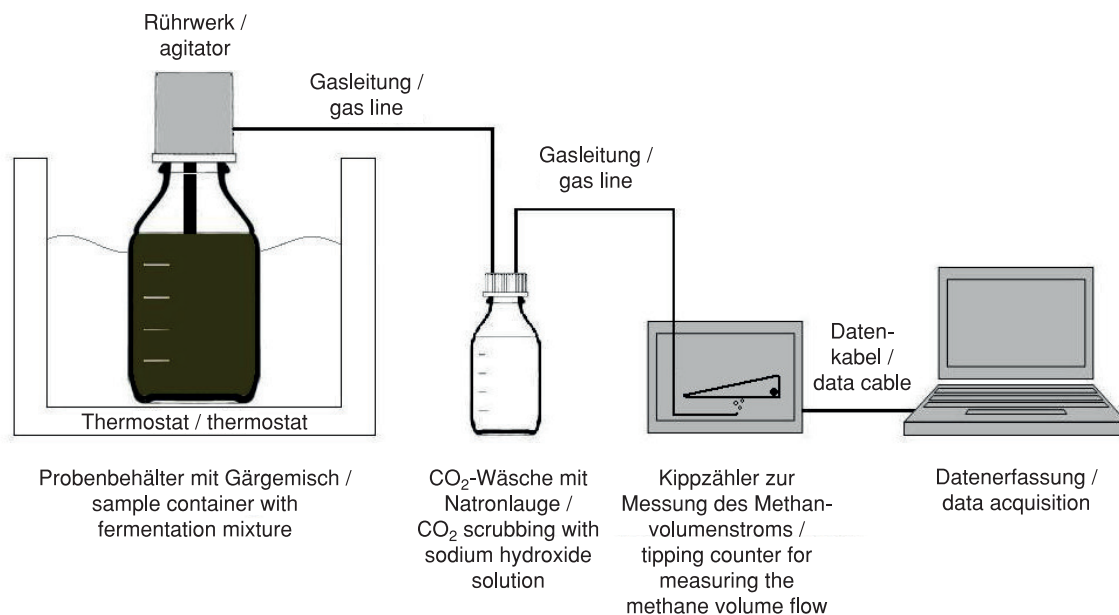


Bild 9. Gasvolumenmessung mittels Mikrogaszähler (Bioprozesskontrolle)

Figure 9. Gas volume measurement using a micro gas meter (bioprocess control)

Anstelle des Druckmessgeräts kann das Gas in Gassammelrohren, die üblicherweise in einen Standzylinder mit Sperrflüssigkeit eingebracht sind, aufgenommen werden (Bild 5). Die Verbindung zwischen Substratflasche und Gassammelrohr sollte möglichst aus Glasrohr sein. Die beweglichen Teile aus Kunststoff sollten so kurz wie möglich gehalten werden.

Instead of a pressure gauge being used, the gas can be collected in gas sampling tubes which are normally installed in a gas jar with confining liquid (Figure 5). The connection between the substrate flask and the gas sampling tube should, if possible, be a glass tube. The moving parts made of plastic should be kept as short as possible.

Bild 6 stellt einen Gärtestaufbau für größere Gärvolumina dar. Das Gärgefäß kann z. B. ein Volumen von 10 l haben und wird mittels eines Rührgeräts durchmischt. Das gebildete Biogas wird in einem Folienbeutel aufgefangen, der über einen Trommelgaszähler periodisch entleert wird.

Bild 7 zeigt schematisch den sogenannten Hohenheimer Biogasertragstests. Bei diesem Verfahren ist kein zusätzliches Gassammelrohr erforderlich. Die Sammlung des Biogases zwischen den Messzeiträumen erfolgt im Kolbenprober, der gleichzeitig als Gärraum dient. Gasverluste über Verbindungsschläuche zu einem Gassammelrohr werden dadurch vermieden. Dazu kann die nach der gängigen Aufbereitungsmethode für Futtermitteluntersuchungen [9] vorbereitete Probe (Trocknung bei < 60 °C, Mahlen mit 1-mm-Sieb) – trotz geringer Testsubstratmengen – repräsentativ eingewogen werden. Zur Durchmischung des Kolbeninhalts werden die Kolbenprober maschinell bewegt. Die kompakten, im Allgemeinen zur Standardausrüstung von Labors gehörenden Kolbenprober erlauben die gleichzeitige Untersuchung mehrerer Testsubstrate mit mehreren Wiederholungen.

Die unter Bild 3, Bild 5 und Bild 6 dargestellten Gasmengenerfassungssysteme können auch durch mechanische Systeme ersetzt werden. Für kleinere Gas-mengen kommen Mikro-gaszähler (maximal 1 ml/h oder 8 ml/h) und bei höheren Gasproduktionen Trommelgaszähler (ab 1 l/h) zum Einsatz. Diese mechanischen Systeme ermöglichen die automatische Erfassung der Biogasbildung.

Das entstandene Biogas wird beim Bergedorfer Gärtest einem Mikro-gaszähler zugeführt (Bild 8), der als Herzstück einen drehbaren Hohlkippwürfel mit einem definierten und kalibrierten Volumen aufweist (1 ml oder 8 ml).

Der durch die Kippbewegung entstehende elektronische Impuls wird entweder über eine Anzeige direkt in Milliliter transformiert, oder er erzeugt mittels PC und Messwerterfassungssoftware letztlich Gasbildungsdiagramme. Die Gaszusammensetzung kann beispielsweise direkt am Gasauslass des Geräts analysiert werden oder über einen Gasbeutel geschehen, der vorzugsweise am offenen Ende eine Kanüle trägt [11; 12].

In Bild 9 ist ein System dargestellt, das direkt die Methanproduktion ermittelt. Das Biogas wird über eine mit einer Base gefüllten Waschflasche geleitet, in der sich das Kohlenstoffdioxid löst. Somit wird in dem nachgelagerten Kippzähler ausschließlich das Methan gezählt. Wenn die Flasche vor Versuchsbeginn mit Inertgas gespült wird, ist die Methanproduktivität entsprechend zu korrigieren, da die gemessene

Figure 6 shows a fermentation test rig for larger fermentation volumes. The fermentation vessel may, for example, have a volume of 10 l and the contents mixed thoroughly by means of a stirrer. The biogas which forms is collected in a plastic bag which is emptied periodically via a drum-type gas meter.

Figure 7 shows schematically the Hohenheim biogas yield test. This method does not need an additional gas sampling tube. Between measurement periods the biogas is collected in the syringe sampler which also serves as the fermentation chamber. Gas losses via the connection hoses to a gas sampling tube are thus avoided. A representative sample prepared in accordance with the usual method for animal fodder analyses [9] (i.e. dried below 60 °C and ground with a 1-mm screen) can still be weighed in despite the small quantities of substrate involved. The syringe sampler is mechanically agitated to mix the syringe contents thoroughly. With these compact syringe samplers, usually part of a laboratory's standard equipment, several test substrates can be investigated simultaneously and with several repetitions.

The gas quantity measurement systems shown in Figure 3, Figure 5 and Figure 6 can also be replaced by mechanical systems. In the case of smaller quantities of gas, micro gas meters can be used (not exceeding 1 ml/h or 8 ml/h) and drum-type gas meters for greater volumes of gas production (1 l/h and more). These mechanical systems make it possible for biogas to be measured automatically.

In the Bergedorf fermentation test the biogas which forms is routed to a micro gas meter (Figure 8) whose central component is a rotatable hollow tilting cube of defined and calibrated volume (1 ml or 8 ml).

The electronic pulse created by the tilting movement is either converted directly into millilitres via a display, or it ultimately generates gas formation diagrams by means of a PC and measurement acquisition software. The composition of the gas can be analysed either directly at the gas outlet of the device, or via a gas bag which preferably has a tubule at the open end [11; 12].

Figure 9 shows a system that determines methane production directly. The biogas is fed through a scrubbing flask filled with an alkali, in which the carbon dioxide is dissolved. As a result, only the methane is counted in the subsequent tipping counter. If the flask is flushed with an inert gas before starting the test, the methane productivity should be corrected correspondingly, since the measured quantity of gas

Menge an Gas durch die Mischung von Inertgas und Methan, nicht nur durch die Bildung von Biogas entstanden ist.

Gaszähler, Kolbenprober und Folienbeutel haben gegenüber den anderen Messsystemen den Vorteil, dass mit niedrigen Drücken gearbeitet wird. Bei Systemen mit volumetrischer Gasfassung kann sich in Abhängigkeit von der Position des die Sperrflüssigkeit enthaltenden Niveaugefäßes aufgrund der Wassersäule (Bild 3 und Bild 5) ein Gegendruck aufbauen.

Versuchsapparaturen mit direkt an das Gärgefäß angeschlossenen Gasvolumenzählern (z. B. Mikrogaszähler, Trommelgaszähler) haben den Vorteil, dass das Messvolumen nicht begrenzt ist und das entstehende Gas nicht zwischenzeitlich abgelassen werden muss. Da jedoch die Methankonzentration im Biogas über den Versuchszeitraum nicht konstant ist, muss bei einem derartigen Versuchsaufbau das Gas zur Methanmessung entweder kontinuierlich einer Gasanalyse zugeführt oder mit einem Folienbeutel aufgefangen werden, oder es muss eine Methanmessung in ausreichend kurzen Zeitabständen wiederholt werden, um eine repräsentative Bestimmung der Methanproduktion zu ermöglichen.

Jede der exemplarisch beschriebenen Versuchsapparaturen hat ihre Stärken und Schwächen. Der Anwender muss unter Berücksichtigung und Bewertung z. B.

- seiner finanziellen und personellen Ressourcen,
- der Menge der Substrateinwaage,
- der geforderten Analysengenauigkeit, z. B. Gasdichtigkeit oder Repräsentativität der Substrateinwaage,

für sich selbst ermitteln, welche Art von Versuchsapparatur für ihn die richtige ist. Für den jeweiligen Anwendungsfall können auch andere Versuchsapparaturen zielführend sein.

7.1.2 Inokulum

Als Inokulum soll bevorzugt unbehandelter Faulschlamm aus einer kommunalen Kläranlage, der keiner offensichtlichen Hemmung unterlegen ist, eingesetzt werden. Derartige Schlämme kommen aufgrund ihrer Natur mit einer Vielzahl von Substanzen in Kontakt und bilden somit ein Inokulum, das eine vielseitige Biozönose enthält. Zu beachten sind hierbei besonders die Anforderungen an die Laborhygiene. Das Inokulum soll einen Glühverlust von über 50 % aufweisen.

Sollen landwirtschaftliche Substrate vergoren werden, kann auch ein Inokulum aus einer landwirtschaftlichen Biogasanlage eingesetzt werden, die den entsprechenden Rückstand, das jeweilige Nebenprodukt oder den entsprechenden Abfall ebenfalls ver-

through the mixture of inert gas and methane has been produced and not only through formation of biogas).

The advantage which gas meters, syringe samplers and plastic bags have over the other measurement systems is that they work with low pressures. In systems with volumetric gas capture, depending on the position of the levelling bottle containing the confining liquid, the head of water (Figure 3 and Figure 5) can create a back-pressure.

Test set-ups with gas volume meters, such as a micro gas meter or drum-type gas meter, for example, connected directly to the fermentation vessel have the advantage that the measurement volume is not restricted and the gas being produced does not have to be vented in the meantime. However, since the methane concentration in the biogas is not constant throughout the duration of the test, with a test set-up of this kind to measure the methane, the gas will either have to be fed through continuously to gas analysis or be collected in a plastic bag, or methane measurements will have to be repeated at intervals short enough to allow a representative figure for methane production to be obtained.

Each of the test set-ups described here as examples has its own strengths and weaknesses. The user must take into account and evaluate, for example,

- his financial and manpower resources,
- the quantity of the weighed portion of substrate,
- the analytical accuracy required precision such as gastightness, for example, or the representativeness of the weighed portion of substrate,

and determine for himself what type of test apparatus would be right for him. Depending on the individual application case, different test set-ups could be suitable.

7.1.2 Inoculum

The inoculum used should preferably be untreated digested sludge from a municipal sewage treatment works and one which is not obviously subject to inhibition. Due to their nature, sludges of this kind come into contact with a large variety of substances and thus constitute an inoculum which contains a diversified biocoenose. The requirements of lab hygiene should be strictly observed. The inoculum should have an ignition loss greater than 50 %.

If agricultural substrates are to be fermented, it is also possible to use inoculum from an agricultural biogas installation which also ferments the corresponding residue, by-product or waste (for example, fermentation test with maize silage: inoculum from a biogas

gärt (z.B. Gärtest mit Maissilage: Inokulum aus einer Biogasanlage, die Maissilage mitvergärt). Für thermophile Gärversuche muss das Inokulum entweder einer thermophil betriebenen Anlage entnommen oder vor Versuchsstart adaptiert werden.

Vor dem Einsatz im Gärtest ist frisches Inokulum aus Praxisanlagen bei Testtemperatur entsprechend der Aktivität des Inokulums zu lagern, um seine Eigen gasproduktion an den Versuch anzupassen. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Nährstoffversorgung und Pufferkapazität des Inokulums kann dieser nach DIN EN ISO 11 734 vorbereitet und im spezifizierten Testmedium resuspendiert werden. Ein Verfahren zur längeren Lagerung des Inokulums ist in DIN 38414-8 beschrieben.

Sind regelmäßige Untersuchungen vorgesehen, so bietet sich die Bereithaltung eines „gezüchteten“ Inokulums an, der sich aus dem Gärrest mehrerer Biogasanlagen zusammensetzt und der über mehrere Monate gleichmäßig mit einer geringen Raumbelastung von $0,25 \text{ kg oTM}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ bis $0,50 \text{ kg oTM}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ gefüttert wird. Das arbeitstäglich zu verabreichende Futter soll eine breite Nährstoffzusammensetzung aus Kohlenhydraten, Fetten und Eiweiß enthalten, um die Entwicklung einer breiten Mikroorganismenpopulation zu fördern. In monatlichen Abständen können bis zu einem Zehntel frische Gärreste aus aktiven Fermentern zugegeben werden.

Bei Substraten, die als schwer abbaubar einzuschätzen sind, kann eine vorgezogene Gärphase in Gegenwart der Prüfsubstanz durchgeführt werden, um eine Adaption des Inokulums an die Prüfsubstanz vor dem eigentlichen Gärtest zu erreichen (siehe auch DIN EN ISO 11 734).

Das Inokulum ist vor dem Einsatz von groben Verunreinigungen zu befreien (z.B. grob zu sieben) und gut zu durchmischen, um eine repräsentative Einwaage zu gewährleisten. Zur Klärung der Frage, ob eine weitergehende Adaption des Inokulums zum besseren anaeroben biologischen Abbau des Prüfsubstrats möglich ist, kann ein Batch-Gärrest mit dem Gärrest aus dem vorausgegangenen Test als Inokulum wiederholt werden.

Im Gäransatz sollte ein organischer Massenanteil von 1,5 % bis 2 % aus dem Inokulum vorliegen (nicht weniger und nicht mehr), um den Gärverlauf zu vereinheitlichen und eine vergleichbare Biomassekonzentration sicherzustellen (z.B. Gäransatz 500 ml benötigt 7,5 goTM bis 10 goTM aus dem Inokulum: also z.B. 400 ml Inokulum mit einem Trockenrückstand (TR) von 3,5 % und einem Glühverlust (GV) von 60 %).

plant which co-ferments maize silage). For thermophilic fermentation tests, the inoculum should be taken either from a thermophilic installation or adapted before starting the test.

Before it is used in the fermentation test, fresh inoculum from industrial installations should be stored at the test temperature in accordance with its activity, so as to reduce its own gas production to a level matching the test. To ensure an adequate supply of nutrients and buffering capacity of the inoculum, it can be prepared in accordance with DIN EN ISO 11 734 and resuspended in the specified test medium. A procedure for extended storage of the inoculum is described in DIN 38414-8.

If regular testing is envisaged, one may consider keeping at hand a “cultivated” inoculum consisting of the digestate of several biogas plants, fed evenly over several months at a low loading rate per unit volume of $0,25 \text{ kg oTM}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ to $0,50 \text{ kg oTM}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. The feed added per working day should contain a broad nutrient composition made up of carbohydrates, fats and protein, in order to promote the development of a broad microorganism population. Up to one tenth fresh digestate from active fermenters can be added at monthly intervals.

In the case of substrates which are estimated as degrading only with difficulty, a fermentation phase in the presence of the test substance can be incorporated upstream so as to cause the inoculum to adapt to the test substance before the actual fermentation test (see also DIN EN ISO 11 734).

The inoculum should be freed of coarse contaminating material (e.g. by coarse screening) before use, and mixed thoroughly to ensure that a representative weighed portion is obtained. To clarify the question as to whether it is possible to adapt the inoculum further for the purpose of better anaerobic biological degradation of the test substrate, a batch fermentation test can be repeated with the digestate from the preceding test used as inoculum.

The fermentation batch should contain 1,5 % to 2 % by weight of organic mass from the inoculum (no more and no less), in order to standardise the course of fermentation and ensure a comparable biomass concentration (for example, a fermentation batch of 500 ml requires 7,5 goTM to 10 goTM from the inoculum: i.e. for example 400 ml inoculum with dry residue (TR) of 3,5 % by weight and 60 % ignition loss).

7.1.3 Probenmenge

Bei der Festlegung, wie viel Substrat und Inokulum in einen Gäransatz eingewogen werden sollen, sind folgende Rahmenbedingungen einzuhalten:

- Um eine Hemmung im Gäransatz zu verhindern, soll das Substrat im Verhältnis zum Inokulum keinen zu großen Anteil haben. Es gilt die Ungleichung

$$\frac{oTM_{\text{Substrat}}}{oTM_{\text{Inokulum}}} \leq 0,5$$

Bei leicht abbaubaren und schlecht gepufferten Substraten (z.B. kohlenhydratreiche Substrate) kann es bei hoher Inokulumbelastung durch schnelle Fettsäurebildung und Überlastung des Puffersystems im Gäransatz zu einer Hemmung und zum Umkippen (das heißt einem Abbruch) des Versuchs kommen. Leicht hydrolysierbare Proben erfordern deshalb eine gegenüber dem oben genannten Wert reduzierte Substratmenge. Gegebenenfalls ist das optimale Verhältnis in einer Vortestreihe zu ermitteln.

- Die Gaserträge des Substrats sollen mehr als 80 % der Gesamtgasmenge einer Probe ausmachen.
- Der Trockenrückstand im Ansatz (Gemisch aus Inokulum und Testsubstrat) darf nicht mehr als 10 % betragen, um einen ausreichenden Stoffübergang sicherzustellen.

Die Gasproduktion darf die Kapazität der Gärtestapparatur nicht überschreiten. Es muss sicher verhindert werden,

- dass aus dem Gäransatz Gas entweicht, weil das entstandene Gas nicht rechtzeitig abgelassen werden konnte (gilt für Versuchsapparatur mit Eudiometer und Gassammelrohr oder Hohenheimer Gärtest) oder
- dass der Druck den maximal zulässigen Druck übersteigt, bevor das Gas abgelassen wurde (Versuchsapparatur mit Druckmessgerät, Folienbeutel).

Die maximal entstehende Gasmenge kann bei bekannter Zusammensetzung aus den in Tabelle 6 aufgeführten Werten hergeleitet werden oder über die Menge des CSB (Abschnitt 9.3) abgeschätzt werden.

Falls die Elementarzusammensetzung oder die chemische Formel des Ausgangssubstrats bekannt ist, dienen Gleichung (1) und Gleichung (2) als Grundlage für die Ermittlung der theoretischen Biogaspotenziale. Diese theoretischen Potenziale können nicht abbaubare organische Bestandteile nicht berücksichtigen.

Da sich die Strukturen verschiedener Kohlenhydrate, Fette und Proteine unterscheiden, kann sich bei der

7.1.3 Sample quantity

In determining how much substrate and inoculum should be weighed into a fermentation batch the following general constraints should be complied with:

- To prevent inhibition in the fermentation batch, the substrate should not be overlarge in proportion to the inoculum. The following inequality applies:

$$\frac{oTM_{\text{Substrat}}}{oTM_{\text{Inokulum}}} \leq 0,5$$

In the case of easily degraded and poorly buffered substrates (e.g. carbohydrate-rich substrates), high inoculum loading due to rapid fatty acid formation and overloading of the buffering system in the fermentation batch may cause inhibition and tipping over (i.e. termination) of the test. Easily hydrolysed samples, therefore, require a reduced amount of substrate compared with the figure quoted above. Where necessary, the optimum ratio should be determined by means of a series of preliminary tests.

- The gas yields from the substrate should make up more than 80 % of the total gas quantity of a sample.
- The dry residue in the batch (mixture of inoculum and test substrate) should not exceed 10 % if an adequate mass transfer is to be assured.

The amount of gas produced must not exceed the capacity of the fermentation test apparatus. The following should be reliably prevented:

- escape of gas from the fermentation batch due to it not being possible to vent the gas produced in good time (this applies to test setups with a eudiometer and gas sampling tube and to the Hohenheimer fermentation test) or
- the pressure exceeding the maximum permissible value before the gas is released (test apparatus with pressure gauge, plastic bags).

If the composition is known, the maximum quantity of gas arising can be derived from the values shown in Table 6 or estimated on the basis of the quantity of the CSB (see Section 9.3).

If the elemental composition or the chemical formula of the starting substrate is known, Equation (1) and Equation (2) serve as a basis for determining the theoretical biogas potentials. These theoretical potentials cannot take into account non-degradable organic ingredients.

Since the structures of carbohydrates, fats and proteins may be quite different, during fermentation the

Tabelle 6. Theoretische Gasausbeute und theoretische Gaszusammensetzung bei der Vergärung von Kohlenhydraten, Fetten und Proteinen (unter der theoretischen Annahme, dass das Substrat vollständig in Biogas umgesetzt wird – also ohne Berücksichtigung der Biomasseproduktion aus dem vergorenen Substrat) (errechnet nach *Buswell* [1] und *Boyle* [2] aus den durchschnittlichen Bruttosummenformeln der Substratklassen)

Substrattyp	Theoretische Biogasausbeute in l _N /kgoTM	Volumenanteil der theoretischen CH ₄ /CO ₂ -Zusammensetzung in %	
Kohlenhydrate	750	50 % CH ₄	50 % CO ₂
Fette	1390	72 % CH ₄	28 % CO ₂
Proteine	793	50 % CH ₄	50 % CO ₂

Table 6. Theoretical gas yield and theoretical gas composition during the fermentation of carbohydrates, fats and proteins (under the theoretical assumption that the substrate is fully converted into biogas – in other words, without taking into consideration the biomass production from the fermented substrate) (calculated according to *Buswell* [1] and *Boyle* [2] from the average gross sum formulas of substrate classes)

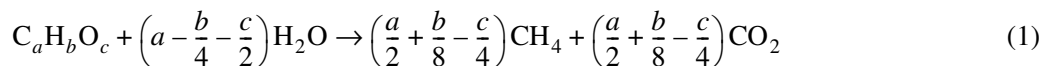
Substrate type	Theoretical biogas yield in l _N /kgoTM	Volume fraction of the theoretical CH ₄ /CO ₂ composition in %	
carbohydrate	750	50 % CH ₄	50 % CO ₂
fats	1390	72 % CH ₄	28 % CO ₂
proteins	793	50 % CH ₄	50 % CO ₂

Vergärung der Methangehalt des gebildeten Biogases unterscheiden. Auch wird neben Methan und Kohlenstoffdioxid bei der Umsetzung von Proteinen in relevanten Mengen Ammoniak und Schwefelwasserstoff freigesetzt, die nicht in Tabelle 6 berücksichtigt sind. Dies führt in der Praxis zu deutlich erhöhten Methankonzentrationen, da Kohlenstoffdioxid durch das entstehende Ammonium in der Flüssigphase gebunden wird.

methane content of the biogas produced can also differ. Moreover, in addition to methane and carbon dioxide, ammonia and hydrogen sulphide are also released when proteins are converted in the relevant amounts, and these are not taken into account in Table 6. In practice, this results in significantly elevated methane concentrations, since carbon dioxide is bound in the liquid phase due to the produced ammonia.

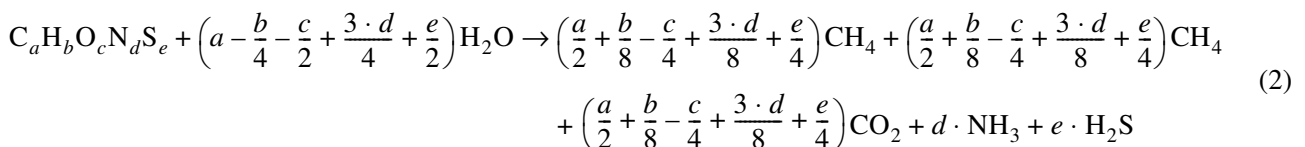
Gleichung (1) für die theoretische Biogaszusammensetzung nach *Buswell* und *Mueller* [1]:

Equation (1) for the theoretical biogas composition according to *Buswell* and *Mueller* [1]:



Gleichung (2) für die theoretische Biogaszusammensetzung unter Einbeziehung von Schwefel und Stickstoff (Gleichung nach *Boyle* [2]):

Equation for the theoretical biogas composition, including sulphur and nitrogen (according to *Boyle* [2]):



Diese Werte sind theoretisch, da es sich um das maximal erreichbare Biogaspotenzial handelt. Ein Teil des abgebauten Substrats von ca. 8 % (siehe Abschnitt 9.3) wird jedoch in Biomasse umgewandelt und steht somit für die Biogasbildung nicht zur Verfügung.

These values are theoretical, since we are concerned with the maximum biogas potential which can be achieved. Part of the decomposed substrate of ca. 8 % (see Section 9.3) is, however, converted into biomass and is thus not available for biogas formation.

Realistisch sind für tierische Fette und Kohlenhydrate Umsatzraten zu Biogas von ca. 85 % und für pflanzliche Fette und Proteine Umsatzraten von 50 % bis 70 %. Bei der Abschätzung einer täglichen Gasmenge ist auch zu berücksichtigen, dass der Umsatz von Kohlenhydraten sehr schnell gehen kann (wenige Tage), aber bei Proteinen und Fetten zum Teil über einen Zeitraum von mehreren Wochen hinausgeht.

Realistic for animal fats and carbohydrates are rates of about 85 % for conversion into biogas and rates of 50 % to 70 % for plant fats and proteins. When estimating a daily gas quantity you should bear in mind that conversion of carbohydrates can be very rapid (a few days) but proteins and fats may sometimes require several weeks.

Das Biogaspotenzial und die theoretische Biogaszusammensetzung kann auch auf Basis der Weender Futtermittelanalyse abgeschätzt werden. Bei diesem Standardanalyseverfahren werden die Substrate nach Rohasche (CA oder XA), Rohfaser (CF oder XF), Rohprotein (CP oder XP), Rohfett (CL oder XL) und stickstofffreien Extraktstoffen (NfE) analysiert und mit entsprechenden Verdauungsfaktoren (VQ) multipliziert. Es ergeben sich dann die folgenden Zusammenhänge:

- Glühverlust:
(1000-Rohasche (XA))/1000 in kg/kg TM
- verdauliches Eiweiß:
(Rohprotein (XP) · VQ_{XP})/1000 in kg/kg TM
- verdauliches Fett:
(Rohfett (XL) · VQ_{XL})/1000 in kg/kg TM
- verdauliche Kohlenhydrate:
((Rohfaser (XF) · VQ_{XF}) + (NfE · VQ_{NfE}))/1000
in kg/kg TM

Die Verdauungsfaktoren für die Berechnung des Biogaspotenzials, die hier angewandt werden, entstammen der Tierernährung [25] und bilden die Umsetzungs- und Abbauvorgänge im Rinderpansen ab, entstammen unterschiedlichsten Untersuchungen und berücksichtigen Ausscheidungen endogenen Ursprungs nicht.

Eine Übertragung dieser Werte auf die Umsetzungsvorgänge in der Biogasanlage ist deshalb zwingend fehlerbehaftet. Trotzdem können damit berechnete Biogasausbeuten und Methangehalte zur Orientierung dienen.

Tabelle 7 zeigt die vollständige Berechnung der verdaulichen Anteile beispielhaft für Maissilage und Grassilage. Multipliziert man die verdaulichen Anteile mit den jeweiligen theoretischen Gasausbeuten der Tabelle 6, so ergibt sich z.B. für die Maissilage eine Biogasausbeute von 0,595 m³/kg oTM bei einem Methangehalt von 55 %. Bei dieser Methode handelt es sich um eine konservative Abschätzung, die zwar nicht zwischen organischem und anorganisch gebundenem Stickstoff differenziert, aber doch einen ersten Anhaltspunkt für unbekannte Substrate liefern kann, sofern für diese Verdauungsfaktoren vorhanden sind.

Der Methangehalt sollte nicht berechnet, sondern gemessen werden. Da er sich im Verlauf der Zeit ändert, sollte eine Methanmengenkurve aufgenommen werden. Zumindest sollte der Methangehalt aber während des Gärtests nicht nur einmal bestimmt werden.

Im Versuch liegt der im Biogas gemessene CO₂-Gehalt immer unter dem theoretischen Wert, da im Gärmedium Kohlenstoffdioxid stärker absorbiert wird als Methan.

The biogas potential and the theoretical biogas composition can also be estimated based on the Weender feed value analysis. In this standard analytical method, the substrates are analysed by raw ash (CA or XA), raw fibre (CF or XF), raw protein (CP or XP), raw fat (CL or XL) and nitrogen-free extracts (NfE), and multiplied by appropriate digestion factors (VQ). This results in the following relationships:

- loss on ignition:
(1000-raw ash (XA))/1000, in kg/kg TM
- digestible protein:
(raw protein (XP) · VQ_{XP})/1000, in kg/kg TM
- digestible fat:
(raw fat (XL) · VQ_{XL})/1000, in kg/kg TM
- digestible carbohydrates:
((raw fibre (XF) · VQ_{XF}) + (NfE · VQ_{NfE}))/1000,
in kg/kg TM

The digestion factors used here for calculating the biogas potential, are derived from animal nutrition [25] and model the conversion and degradation processes in the bovine rumen, derive from a wide range of different investigations and do not take into account excretory products of endogenous origin.

Applying these values to conversion processes that take place in biogas plants is, therefore, necessarily prone to errors. Nevertheless, biogas yields and methane contents calculated in this way can serve as general guidance.

Table 7 shows the complete calculation of the digestible fractions, using the example of maize and grass silage. Multiplying the digestible fractions by the relevant theoretical gas yields listed in Table 6, results e.g. for maize silage in a biogas yield of 0,595 m³/kg oTM with a methane content of 55 %. This method offers a conservative estimate, which does not differentiate between organically and inorganically bound nitrogen but nevertheless can provide a first reference point for unknown substrates as long as digestion factors are available for them.

The methane content should not be calculated but measured. Since it changes over time, a methane quantity curve should be recorded. At the very least, however, the methane content should be determined more than just once during the fermentation test.

In the test the CO₂ content measured in the biogas is always below the theoretical value since in the fermentation medium carbon dioxide is more strongly absorbed than methane.

Tabelle 7. Verdauungsanteile von Mais- und Grassilage für die Berechnung des Biogaspotenzials /
Table 7. Digestion fractions of maize and grass silage for calculating the biogas potential

Parameter	Einheit / Unit	Substrate		
		Grassilage / Grass silage [19]	Maissilage 1 / maize silage 1 [19]	Maissilage 2 / Maize silage 2 [20]
TR	%	35	29	33
Rohasche (XA) / raw ash (XA)	g/kgTM	102	53	53
GV	% TM	89,8	94,7	94,7
Rohprotein (XP) / raw protein (XP)	g/kgTM	112	92	92
VQ _{XP}	%	62	57	57
verdauliches Protein / digestible protein	kg/kgoTM	0,0773	0,0553	0,0554
Rohfett (XL) / raw fat (XL)	g/kgTM	37	42	42
VQ _{XL}	%	69	82	87
verdauliches Fett / digestible fat	kg/kgoTM	0,0284	0,0364	0,0386
Rohfaser (XF) / raw fibre (XF)	g/kgTM	296	185	185
VQ _{XF}	%	75	63	63
NfE	g/kgTM	453	628	628
VQ _{NfE}	%	73	78	78
verdauliche Kohlenhydrate / digestible carbohydrates	kg/kgoTM	0,615	0,639	0,639

VQ_{XP} Verdaulichkeitsfaktoren von Rohprotein / digestibility factors of raw protein
 VQ_{XL} Verdaulichkeitsfaktoren von Rohfett / digestibility factors of raw fat
 VQ_{XF} Verdaulichkeitsfaktoren von Rohfaser / digestibility factors of raw fibre
 VQ_{NfE} Verdaulichkeitsfaktoren von stickstofffreien Extraktstoffen / digestibility factors of nitrogen-free extracts

7.1.4 Einsatz eines Referenzsubstrats

Um sicherzustellen, dass eine ausreichende biologische Aktivität des eingesetzten Inokulums vorhanden ist, soll in einem Ansatz mindestens ein Substrat mitvergoren werden, dessen Biogaspotenzial bekannt ist. Dieses Referenzsubstrat soll zum einen nicht zu schnell vergären und zum anderen aber vollständig abbaubar sein. Hier bietet sich beispielsweise mikrokristalline Zellulose an. Bei einem 100%igen Umsatz und unter Berücksichtigung der Biomasseneubildung würde daraus eine Gasmenge von im Mittel 745 ml_N/g_oTM (bei 50 % Methangehalt) entstehen. Dieser Wert sollte im Kontrollansatz um weniger als 10 % unter- oder überschritten werden. Dann kann davon ausgegangen werden, dass die biologisch aktive Masse eine ausreichend gute Leistungsfähigkeit besitzt. Der regelmäßige Einsatz von zusätzlichen laborinternen Referenzsubstraten, deren Methanausbeute bekannt ist, kann zur weiteren Absicherung der Daten dienen.

Bei der Untersuchung von gelösten Substraten kann als Referenzsubstrat auch Acetat eingesetzt werden, das zu 100 % anaerob abbaubar ist.

7.2 Versuchsdurchführung

Batch-Gärtests sollen als Dreifachbestimmungen (ausnahmsweise mindestens als Doppelbestimmung

7.1.4 Use of a reference sample

In order to ensure that adequate biological activity is taking place in the inoculum being used, at least one substrate whose biogas potential is known should also be fermented in one batch. This reference substrate should, on the one hand, not ferment too quickly, and on the other, should be completely degradable. One possible candidate here is microcrystalline cellulose. With 100 % conversion and taking the new formation of biomass into consideration, this would produce on average a gas quantity of 745 ml_N/g_oTM (at 50 % methane content). The deviation from this value in the control batch should not exceed 10 %. It could then be assumed that the biologically active mass possesses an adequate level of potential performance. Regular use of additional reference substrates whose methane yield is known, chosen by the lab, can serve to render the data even more reliable.

Even acetate can be used as a reference substrate when dissolved substrates are tested since it is 100 % anaerobically degradable.

7.2 Test procedure

Batch fermentation tests should be conducted at least as triple determinations (or exceptionally, as double

gen) durchgeführt werden. Dies gilt auch für das Referenz- und die Nullprobe.

Das Substrat wird mit in das Gärgefäß eingewogen, falls erforderlich mit Wasser vermischt und anschließend mit Inokulum vorsichtig auf das gewünschte Volumen aufgefüllt. Ein Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre, wie in DIN EN ISO 11734 beschrieben, ist bei diesem Arbeitsschritt nicht notwendig. Ein allzu intensiver Austausch mit der Umgebungsluft sollte aber vermieden werden.

Bei Fermentern mit Kopfraumvolumen ist vor dem Verschließen der Gärtestgefäße die Gasphase mit Inertgas zu spülen, um den restlichen Sauerstoff aus der Gasphase zu entfernen. Sauerstoff würde durch aerobe Abbauprozesse die Biogasausbeute negativ beeinflussen.

Während der Versuchsdurchführung ist auf eine ausreichende Durchmischung des Gärguts zu achten. Ein kontinuierliches Mischen (z. B. mit Magnetrührer) ist anzustreben. Bei Substraten, die keine Schwimmschichten bilden, ist ein periodisches Mischen (wie tägliches Schütteln) zum vollständigen Resuspendieren der Sedimente meist ausreichend.

Die entstehende Biogasmenge soll so häufig abgelesen werden, dass der Verlauf der Gasbildung einwandfrei zu erkennen ist. Dafür muss zu Beginn der Messungen täglich abgelesen werden. Sinkt die tägliche Gasproduktion, kann alle zwei bis drei Tage abgelesen werden. In regelmäßigen Abständen (z. B. bei jedem Ablassen von Biogas) soll der Methangehalt im Biogas bestimmt werden. Eine einmalige Methanbestimmung über den gesamten Versuchszeitraum reicht nicht aus, da sich der Methangehalt im Verlauf des Gärtests stark ändert.

Der Versuch wird so lange fortgeführt, bis nur noch ein geringes Biogasvolumen gebildet wird. Die Mindestversuchsdauer sollte 25 Tage betragen. Als Abbruchkriterium für den Versuch gilt, dass die tägliche Biogasrate an drei aufeinanderfolgenden Tagen unter 0,5 % des bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Biogasesamtvolumens beträgt. Es werden alle Parallelversuche gleichzeitig abgebrochen und das Kriterium gilt als erreicht, wenn alle Ansätze das Kriterium erfüllen. Sollte sich nach mehr als 25 Tagen Versuchslaufzeit rechnerisch durch den Abzug der Gasproduktion des Inokulums ein negativer Anstieg der Gassummenkurve des Testsubstrats ergeben, ist der Versuch ebenso abzubrechen.

Die Hauptmenge an Biogas wird üblicherweise innerhalb der ersten Woche des Gärversuchs gebildet. Häufig ist der biologische Abbau nach 25 Tagen weitgehend abgeschlossen und nach etwa 40 Tagen wird meistens nur noch eine sehr geringe Biogasproduktion beobachtet.

determinations). The same applies to the reference substrate and zero samples also.

The substrate is also weighed into the fermentation vessel, mixed if necessary with water, and the vessel then carefully filled with inoculum to the desired volume. In this operational step it is not necessary to work in a nitrogen atmosphere, as described in DIN EN ISO 11734. However, over-intensive exchange with the ambient air should be avoided.

In fermenters with headroom, the gas phase should be flushed with an inert gas before closing the test vessel in order to remove the residual oxygen. Due to aerobic degradation processes, oxygen would have a negative effect on the biogas yield.

During the course of the test, care should be taken that the fermentation material is sufficiently mixed. Continuous mixing (e.g. with a magnetic stirrer) should be aimed at. In the case of substrates that do not form scum layers, periodic mixing (such as daily shaking) is mostly sufficient for completely re-suspending the sediments.

The biogas quantity should be read off as frequently as is necessary to make the course of gas formation fully recognizable. This calls for daily readings at the beginning of the measurements. Once the daily gas production falls, readings can be made every two or three days. The methane content of the biogas should be determined at regular intervals (e.g. every time biogas is vented). It is not sufficient to determine the methane content just once during the entire test period, since it varies markedly over this time.

The test is continued until only a small volume of biogas forms. The minimum test duration should be 25 days. The criterion for terminating the test is when the daily biogas rate on three consecutive days is below 0,5 % of the total volume of biogas produced up to that time. All parallel tests are terminated simultaneously, and the criterion is regarded as met when all batches have met it. If after more than 25 days of test duration, the result of mathematically subtracting the inoculum's gas production shows a negative rise in the test substrate's cumulative frequency curve for the gas, the test should also be terminated.

Usually, the majority of the biogas is formed within the first week of the fermentation test. Often, biological degradation is largely completed within 25 days, and mostly after about 40 days only a very small level of biogas production is observed.

Bei der Bestimmung des Restgaspotenzials von Gärrestproben erfolgt nur eine sehr langsame Biogasbildung, da es sich um bereits abgebautes Substrat handelt. Es empfiehlt sich daher, hierbei eine Gärdauer von mindestens 60 Tagen einzuhalten.

Bei Versuchsapparaturen muss auf den Gasraum oberhalb des Flüssigkeitsstands geachtet werden. Insbesondere bei der Versuchsapparatur gemäß Bild 4 ist dies notwendig, da der freie Gasraum zur Umrechnung des gemessenen Drucks in ein Gasvolumen benötigt wird.

Nach Beendigung des Versuchs ist der pH-Wert des Materials im Gärtestgefäß zu bestimmen und zu protokollieren.

7.3 Auswertung

Die folgenden Abschnitte geben Hinweise zur erforderlichen Datenerhebung und quantitativen Auswertung von Gärtests und zur qualitativen Beurteilung des gemessenen Verlaufs der Biogasbildung.

7.3.1 Quantitative Auswertung

Zunächst ist das Normvolumen des in den einzelnen Zeitabschnitten entwickelten Biogases zu berechnen. Dazu wird der Wasserdampfgehalt des Biogases herausgerechnet und so das trockene Gasvolumen ermittelt, siehe Gleichung (3).

$$V_{tr,N} = V \cdot \frac{(p - p_w) \cdot T_N}{p_N \cdot T} \quad (3)$$

Dabei ist

- $V_{tr,N}$ Volumen des trockenen Gases im Normzustand in ml_N
- V abgelesenes Volumen des Gases in ml
- p Druck der Gasphase zum Zeitpunkt der Ableseung in hPa
- p_w Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raums in hPa
- T_N Normtemperatur; $T_N = 273 \text{ K}$
- p_N Normdruck; $p_N = 1013 \text{ hPa}$
- T Temperatur des Biogases oder des umgebenden Raums in K

Wird der Versuch im thermostatisierten Raum ausgeführt, ist als T dessen Temperatur einzusetzen. Befindet sich nur die Standflasche mit dem Schlamm im Thermostat, gilt für das Biogas die Raumtemperatur.

Wird der Methangehalt im feuchten anstatt im trockenen Gas gemessen, kann der Methangehalt des trockenen Gases nach Gleichung (4) berechnet werden:

When determining the residual gas potential of digestate samples, there is only very slow biogas formation since the substrates involved are already degraded. It is advisable, therefore, to work with a fermentation period of at least 60 days.

In the test apparatus, attention must be paid to the gas space above the level of the liquid. This is especially necessary with the test set-up shown in Figure 4 since the free gas space is required for converting the measured pressure into a gas volume.

At the end of the test the pH value of the material in the fermentation test vessel should be determined and recorded.

7.3 Evaluation

The sections which follow provide information on the required data acquisition and quantitative evaluation of fermentation tests, and on the qualitative assessment of the measured course of biogas formation.

7.3.1 Quantitative evaluation

The first step is to calculate the normal volume of the fermentation gas developed during the periods between readings. The water vapour content of the biogas is calculated, and from this the dry gas volume obtained, see (Equation (3)):

$$V_{tr,N} = V \cdot \frac{(p - p_w) \cdot T_N}{p_N \cdot T} \quad (3)$$

where

- $V_{tr,N}$ volume of the dry gas in the normal state, in ml_N
- V volume of the gas as read off, in ml
- p pressure of the gas phase at the time of reading, in hPa
- p_w vapour pressure of the water as a function of the temperature of the ambient space, in hPa
- T_N normal temperature; $T_N = 273 \text{ K}$
- p_N normal pressure; $p_N = 1013 \text{ hPa}$
- T temperature of the fermentation gas or of the ambient space, in K

If the test is carried out in a thermostat-controlled room, the temperature in this room should be used as T . If only the jar with the sludge is in the constant-temperature bath, the room temperature will apply to the fermentation gas.

If the methane content is measured in the humid gas instead of the dry gas, the methane content of the dry gas can be calculated as follows (Equation (4)):

$$C_{\text{CH}_4,\text{tr}} = C_{\text{CH}_4,\text{f}} \cdot \frac{p}{p - p_w} \quad (4)$$

Dabei ist

- $C_{\text{CH}_4,\text{tr}}$ Volumenanteil Methan im trockenen Gas in %
 $C_{\text{CH}_4,\text{f}}$ Volumenanteil Methan im feuchten Gas in %
 p Druck der Gasphase zum Zeitpunkt der Ablesung in hPa

Zur Korrektur des Wasserdampfdrucks sollte bevorzugt in Annahme der Sättigung des Biogases mit Wasserdampf mit der Magnus-Formel gerechnet werden (Gleichung (5)) [21]:

$$p_w = 6,11231 \cdot e^{(17,5043 \cdot T_c / 241,2 + T_c)} \quad (5)$$

Dabei ist

- T_c Temperatur des Gases am Volumenmessgerät in °C
 p_w Dampfdruck des Wassers, in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raums, in hPa (der Dampfdruck bei 37 °C beträgt 66 hPa, für andere Temperaturen siehe Anhang D)

Hat das Gasvolumen in der Gärtestapparatur zum Beginn des Gärtests (Kopfraum) eine relevante Größe im Vergleich zum gebildeten Biogasvolumen, müssen die gemessenen Volumenanteile der Biogaskomponenten einer Kopfraumkorrektur unterzogen werden, da das zu Beginn des Gärtests im Kopfraum vorliegende Inertgas eine Verdünnung der Biogaskomponenten bewirkt. Die korrigierten Volumenanteile können mit Gleichung (6) berechnet werden:

$$C_{\text{tr,korr}} = C_{\text{tr},t_2} + (C_{\text{tr},t_2} - C_{\text{tr},t_1}) \cdot \frac{V_K}{V_{\text{BG}}} \quad (6)$$

Dabei ist

- $C_{\text{tr,korr}}$ korrigierter Volumenanteil der Biogaskomponente im trockenen Gas in %
 C_{tr} gemessene Konzentration der Biogaskomponente im trockenen Gas in Vol.-%
 V_K Kopfraumvolumen in ml
 V_{BG} Volumen des produzierten Biogases in ml
 t Messzeitpunkt ($t_2 > t_1$)

Werden die Volumenanteile von Methan und Kohlenstoffdioxid (das heißt die beiden Hauptkomponenten des produzierten Biogases) zeitgleich analysiert, kann die Zusammensetzung des trockenen Biogases nach Gleichung (7) ohne Feuchte- und Kopfraumkorrektur berechnet werden. Dabei wird jeder der beiden Messwerte mit dem gleichen Faktor multipliziert, so-

$$C_{\text{CH}_4,\text{tr}} = C_{\text{CH}_4,\text{f}} \cdot \frac{p}{p - p_w} \quad (4)$$

where

- $C_{\text{CH}_4,\text{tr}}$ methane volume fraction in the dry gas, in %
 $C_{\text{CH}_4,\text{f}}$ methane volume fraction in the moist gas, in %
 p pressure of the gas phase at the time of reading, in hPa

The Magnus formula (Equation (5)) [21] should preferably be used to correct the water vapour pressure, assuming saturation of the biogas with water vapour:

$$p_w = 6,11231 \cdot e^{(17,5043 \cdot T_c / 241,2 + T_c)} \quad (5)$$

where

- T_c temperature of the gas at the volume meter, in °C
 p_w vapour pressure of the water as a function of the temperature of the ambient space, in hPa (the vapour pressure at 37 °C is 66 hPa – for other temperatures, see Annex D)

If the gas volume in the fermentation test apparatus at the beginning of the fermentation test (headspace) has a relevant magnitude in comparison with the volume of biogas formed, the measured concentrations of the biogas components will need to be subjected to headspace correction since inert gas in the headspace at the beginning of the fermentation test causes a dilution of the biogas components. The corrected concentrations can be calculated by means of the following Equation (6).

$$C_{\text{tr,korr}} = C_{\text{tr},t_2} + (C_{\text{tr},t_2} - C_{\text{tr},t_1}) \cdot \frac{V_K}{V_{\text{BG}}} \quad (6)$$

where

- $C_{\text{tr,korr}}$ corrected concentration of the biogas components in the dry gas, in %
 C_{tr} measured concentration of biogas components in the dry gas, in %
 V_K the headspace volume, in ml
 V_{BG} volume of the biogas produced, in ml
 t time of measurement ($t_2 > t_1$)

If the volume fractions of methane and carbon dioxide (the two principal components of the biogas produced) are analysed simultaneously, the composition of the dry biogas can be calculated according to Equation (7) without moisture or headroom correction: each of the two measurements is multiplied by the same factor so that the two corrected measure-

dass die Summe der beiden korrigierten Messwerte 100 % ergibt.

$$C_{\text{tr,korr}} = C_{\text{CH}_4(\text{CO}_2)} \cdot \frac{100}{C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2}} \quad (7)$$

Dabei ist

- $C_{\text{tr,korr}}$ korrigierter Volumenanteil der Biogas-komponente im trockenen Gas in %
- $C_{\text{CH}_4(\text{CO}_2)}$ gemessener Volumenanteil an Methan (oder Kohlenstoffdioxid) im Gas in %
- C_{CH_4} gemessener Volumenanteil an Methan im Gas in %
- C_{CO_2} gemessener Volumenanteil an Kohlenstoffdioxid im Gas in %

Die Ansätze mit ausschließlich Inokulum (Blindwert, Gasmenge der Nullprobe in Normliter) werden genauso ausgewertet. Jedoch sind die Intervalle zwischen den Messungen wegen der geringeren Gasbildung in der Regel länger.

Für jede angesetzte Mischung aus Substrat, Referenzsubstrat und Inokulum wird das Versuchsprotokoll getrennt geführt. Das bei jedem Versuch angefallene Biogasvolumen wird schrittweise in der Reihenfolge der Ablesungen summiert. Änderungen des Totvolumens, die sich infolge veränderter Temperatur- und Druckverhältnisse zwischen den Ablesungen ergeben, sind unerheblich und können deshalb vernachlässigt werden.

Für die Ansätze der Mischung des Substrats oder des Referenzsubstrats wird der Anteil der Gasproduktion des Inokulums im Versuch nach Gleichung (8) errechnet:

$$V_{\text{IS(korr.)}} = \frac{\sum V_{\text{IS}} \cdot m_{\text{IS}}}{m_{\text{M}}} \quad (8)$$

Dabei ist

- $V_{\text{IS(korr.)}}$ Gasvolumen, das aus dem Inokulum entwickelt wurde, in ℓ_{N}
- $\sum V_{\text{IS}}$ Summe der Gasvolumina des Versuchs mit Inokulum während der betrachteten Versuchsdauer in ml_{N}
- m_{IS} Masse des für die Mischung benutzen Inokulums in g
- m_{M} Masse des im Kontrollversuch benutzen Inokulums in g

Das Netto-Gas-Normvolumen des Substrats oder des Referenzsubstrats im Versuch ergibt sich für die gleichen Versuchszeiten als Differenz von Normvolumen des trockenen Gases im Versuch minus Normvolumen des trockenen Gases aus dem Inokulum. Die spezifische Biogasproduktion V_{s} von Substrat oder Referenzsubstrat in Abhängigkeit von der Versuchs-

ments add up to 100 %.

$$C_{\text{tr,korr}} = C_{\text{CH}_4(\text{CO}_2)} \cdot \frac{100}{C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2}} \quad (7)$$

where

- $C_{\text{tr,korr}}$ corrected concentration of the biogas components in the dry gas, in %
- $C_{\text{CH}_4(\text{CO}_2)}$ measured concentration of methane (or carbon dioxide) in the gas, in %
- C_{CH_4} measured methane concentration in the gas, in %
- C_{CO_2} measured carbon dioxide concentration in the gas, in %

The batches containing only inoculum (blind value, gas quantity of the zero sample in standard litres) are evaluated in the same way. Due to the lower gas formation, however, usually the intervals between the measurements are longer.

A separate test record is maintained for each mixture of substrate, reference substrate and inoculum used. The volume of biogas occurring with each test is added cumulatively in the order in which the readings were taken. Changes in the dead volume occurring as the result of changes in temperature and pressure between readings are minor and can therefore be ignored.

For the batches with the mixture of the substrate or of the reference substrate, the proportion of gas production from the inoculum in the test is calculated by means of the following Equation (8):

$$V_{\text{IS(korr.)}} = \frac{\sum V_{\text{IS}} \cdot m_{\text{IS}}}{m_{\text{M}}} \quad (8)$$

where

- $V_{\text{IS(korr.)}}$ gas volume which was released from the inoculum, in ℓ_{N}
- $\sum V_{\text{IS}}$ total of the gas volumes in the test with inoculum for the test duration under consideration, in ml_{N}
- m_{IS} mass of the inoculum used for the mixture, in g
- m_{M} mass of the inoculum used in the control test, in g

The net gas normal volume of the substrate or of the reference substrate in the test is obtained for the same test times as the difference between the normal volume of the dry gas in the test less the normal volume of the dry gas from the inoculum. The specific fermentation gas production V_{s} from the substrate or reference substrate as a function of the test duration can

dauer kann von Ablesung zu Ablesung schrittweise nach Gleichung (9) berechnet werden.

$$V_s = \frac{\sum V_n \cdot 10^4}{m \cdot TR \cdot GV} \quad (9)$$

Dabei ist

V_s	spezifische, auf die organische Trockenmasse bezogene Biogasproduktion während der Versuchszeit in $\ell_N/\text{kg oTM}$
$\sum V_n$	Nettogasvolumen des Substrats oder des Referenzsubstrats während der betrachteten Versuchsdauer in ml_N
m	Masse des eingewogenen Substrats oder des Referenzsubstrats in g
TR	Trockenrückstand der Probe oder des Inokulums in %
GV	Glühverlust der Probe oder des Vergleichschlammes in %

Das Netto-Methan-Normvolumen des Substrats oder des Referenzsubstrats im Versuch ergibt sich für die gleichen Versuchszeiten als Differenz von Methan-Normvolumen im Versuch minus Methan-Normvolumen aus dem Inokulum. Das Methan-Normvolumen wird durch Multiplikation des Normvolumens des trockenen Gases mit dem Methangehalt des trockenen Gases errechnet. Steht statt des Methangehalts nur der Kohlenstoffdioxidgehalt des trockenen Gases zur Verfügung, wird der Methangehalt unter der Annahme berechnet, dass sich das trockene Gas nur aus Methan und Kohlenstoffdioxid zusammensetzt.

Analog zur spezifischen Biogasproduktion wird die spezifische Methanproduktion von Substrat oder Referenzsubstrat bestimmt.

Die Werte der spezifischen Biogasproduktion und der spezifischen Methanproduktion von Substrat oder Referenzsubstrat werden als Summenkurven – bezogen auf die organische Trockenmasse zu Versuchsbeginn – aufgetragen. Sollte die Ausgangssubstanz flüchtige Bestandteile enthalten, ist die organische Trockenmasse entsprechend zu korrigieren.

Bei der Ermittlung der Biogas- bzw. Methanausbeute, ausgedrückt in $\ell_N/\text{kg oTM}$, ist zu berücksichtigen, dass bei Substraten mit einem hohen Anteil leicht flüchtiger Substanzen (z.B. bei Silagen, Rübenmus, Schlempen) die im Trockenschrank und Muffelofen bestimmte oTM eine verfälschte Bezugsgröße hinsichtlich des ermittelten Biogaspotenzials darstellt; es ergibt sich ein erhöhter Wert für die Methanausbeute [9]. Wird im Gärversuch frisches (das heißt nicht getrocknetes) Substrat eingesetzt, ist die ermittelte spezifische Gasausbeute auf die um die flüchtigen Bestandteile korrigierte oTM zu beziehen.

be calculated stepwise from reading to reading in accordance with Equation (9):

$$V_s = \frac{\sum V_n \cdot 10^4}{m \cdot TR \cdot GV} \quad (9)$$

where

V_s	specific fermentation gas production relative to the organic dry mass during the test period, in $\ell_N/\text{kg oTM}$
$\sum V_n$	net gas volume of the substrate or of the reference substrate during the test period of interest, in ml_N
m	mass of the weighed-in substrate or of the reference substrate, in g
TR	dry residue of the sample or of the inoculum, in %
GV	loss on ignition of the sample or of the reference sludge, in %

The net methane normal volume of the substrate or of the reference substrate in the test is obtained for the same test times as the difference between the normal volume of the methane in the test less the normal volume of the methane from the inoculum. The methane normal volume is calculated by multiplying the normal volume of the dry gas by the methane content of the dry gas. If only the carbon dioxide content of the dry gas is available rather than the methane content, the methane content is calculated under the assumption that the dry gas is composed only of methane and carbon dioxide.

The specific methane production of the substrate or reference substrate is determined in a manner analogous to the specific biogas production.

The values for the specific biogas production and for the specific methane production from the substrate or reference substrate are plotted as cumulative frequency curves with respect to the organic dry mass at the start of the test. If the starting substance contains volatile components, the organic dry mass should be corrected accordingly.

When determining biogas or methane yields, expressed in $\ell_N/\text{kg oTM}$, it should be borne in mind that in the case of substrates with a high fraction of highly volatile substances (e.g. silage, turnip pulp, stillage), the oTM obtained in drying ovens and muffle furnaces constitutes a falsified reference variable with regard to the determined biogas potential; this results in a higher value for the methane yield [9]. If fresh (i.e. non-dried) substrate is used in a fermentation test, the obtained specific gas yield should refer to the oTM corrected for the volatile components.

Um diesen Wert zu korrigieren, müssen entsprechend der DIN 38414-19 die im Wasserdampf flüchtigen Säuren, Milchsäure und Alkohole bestimmt und der oTM hinzugerechnet werden. Eine Konzentration von 10000 mg/l Essigsäureäquivalenten bedeutet eine Erhöhung des oTM-Gehalts bezogen auf die Frischmasse um 1 % absolut. Bei Prüfung von Silagen im Gärversuch kann die Korrektur des Trockenrückstands (TR) und Glühverlusts (GV) um flüchtige organische Säuren und Alkohole nach *Weißbach* und *Strubelt* [21 bis 23] erfolgen:

- Korrektur von Mais- und Zuckerrübensilagen

$$TR_{\text{korr}} = TR_n + 0,95 \cdot NFS + 0,08 \cdot MS + 0,77 \cdot PD + 1,00 \cdot AA \quad (10)$$

- Korrektur von Grassilagen

$$TR_{\text{korr}} = TR_n + (1,05 - 0,059 \cdot pH) \cdot NFS + 0,08 \cdot MS + 0,77 \cdot PD + 0,87 \cdot BD + 1,00 \cdot AA \quad (11)$$

<i>TR_{korr}</i>	korrigierter Trockenrückstand in g/kg
<i>TR_n</i>	gemessener Trockenrückstand in g/kg
<i>NFS</i>	Summe der Gehalte an niederen Fettsäuren (C ₂ bis C ₆) in g/kgFM
<i>MS</i>	Gehalt an Milchsäure in g/kgFM
<i>PD</i>	Gehalt an 1,2-Propanediol in g/kgFM
<i>AA</i>	Summe der Gehalte an anderen Alkoholen (C ₂ bis C ₄ ; bei Mais inklusive 2,3-Butandiol; bei Zuckerrüben inklusive Methanol) in g/kgFM
<i>pH</i>	pH-Wert der Silage
<i>BD</i>	Gehalt an 2,3-Butandiol in g/kgFM

In order to correct this value, in accordance with DIN 38414-19 the volatile acids, lactic acid and alcohols in the water vapour need to be determined and added to the oTM. A concentration of 10000 mg/l acetic acid equivalent means an increase in the oTM content relative to the fresh mass by 1 % absolute. When testing silage in the fermentation test, correcting the dry residue (TR) and ignition loss (GV) for volatile organic acids and alcohols can proceed as described by *Weissbach* and *Strubelt* [21 to 23]:

- correction for maize and sugar beet silage

- correction for grass silage

<i>TR_{korr}</i>	corrected dry residue, in g/kg
<i>TR_n</i>	measured dry residue, in g/kg
<i>NFS</i>	sum of low fatty acids contents (C ₂ to C ₆), in g/kgFM
<i>MS</i>	lactic acid content, in g/kgFM
<i>PD</i>	1,2-propanediol content, in g/kgFM
<i>AA</i>	sum of contents of other alcohols (C ₂ to C ₄ ; for maize, including 2,3-butanediol; for sugar beet, including methanol), in g/kgFM
<i>pH</i>	pH value of the silage
<i>BD</i>	2,3-butanediol content, in g/kgFM

In speziellen Gärtestapparaturen werden die Biogas- bzw. Methanausbeuten gegebenenfalls von dem vorab getrockneten Substrat bestimmt. In diesem Fall sind wasserdampf-flüchtige Bestandteile bereits bei Zugabe zum Gärversuch nicht mehr im Substrat enthalten und dürfen der organischen Trockenmasse oTM daher nicht hinzugerechnet werden. Die Bestimmung der spezifischen Gasausbeute von getrocknetem Material bzw. die durchgeführte Trockenmasskorrektur bei frischen Substraten sind im Untersuchungsbericht explizit zu protokollieren.

7.3.2 Qualitative Auswertung

Teilweise ist es schwierig, Störungen der Vergärung von anderen Eigenschaften zu unterscheiden. Störungen treten auf, wenn die Biologie nicht in der Lage ist, die zu verarbeitende Substratmenge sofort umzusetzen. Die Hemmung ist manchmal zeitlich begrenzt oder führt nur zu einem verlangsamten Abbau.

Bild 10 zeigt typische Verläufe von Gasbildungskurven. Die hier abgebildete Nettobiogasproduktion ist die Differenz von Biogasproduktion aus dem Substrat im Versuch minus Biogasproduktion aus dem Inokulum.

In special fermentation test apparatus, the biogas and/or methane yields may be obtained from the previously dried substrate. In this case, volatile water vapour components are no longer contained in the substrate when added to the fermentation test, and should therefore not be added to the organic dry mass oTM. Determining the specific gas yield of dried material and the performed dry mass correction of fresh substrates should be recorded explicitly in the test report.

7.3.2 Qualitative evaluation

In some cases, it is difficult to distinguish problems with the fermentation from other properties. Problems will occur when the biology is not capable of converting immediately the quantity of substrate which is to be processed. Inhibition is frequently time-limited or only results in a decelerated degradation process.

Figure 10 shows some typical shapes of gas formation curves. The net biogas production in the diagram is the difference between the biogas production from the substrate in the test less the biogas production from the inoculum.

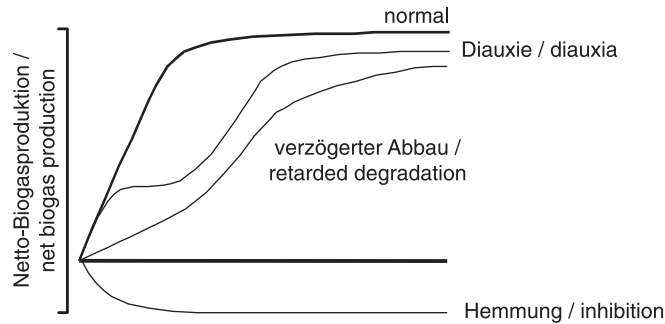


Bild 10. Typische Verläufe von Gasbildungskurven

Figure 10. Typical shapes of gas formation curves

Leicht umsetzbare Substanzen werden schnell zu Biogas umgesetzt; der Kurvenverlauf ist dann gekennzeichnet durch einen raschen Anstieg der akkumulierten Biogasmenge. Schwer abbaubare Substanzen (z.B. ligninhaltige Stoffe, einige Fette) zeigen eine verzögerte Gasbildungskurve. Dieser Kurvenverlauf kann aber auch auf eine leichte Hemmung zurückzuführen sein. Erfolgt der Abbau in zwei Schritten (Treppenverlauf), kann dies auf eine zweiphasige Umsetzung zurückgeführt werden (Diauxie). Eine starke oder vollständige Hemmung führt zu einer negativen Biogasnettoproduktion (das heißt, die Gasbildung liegt unterhalb des Ansatzes der Nullprobe). Neben diesen Kurvenverläufen gibt es eine Vielzahl von Mischformen.

Bei Kurvenverläufen, die nicht dem normalen Abbau entsprechen und am Ende des Versuchs einen pH-Wert von weniger als 6,8 aufweisen, sind die Fettsäurekonzentrationen zu messen. Beträgt das Essigsäureäquivalent mehr als 200 mg/l, ist die Messung zu verwerfen.

7.3.3 Gültigkeit der Messung

Bei drei Wiederholungen an einer identischen homogenen Probe (Abschnitt 4.3 bis Abschnitt 4.5) darf die absolute Differenz zwischen den Untersuchungsergebnissen maximal 15 % des Mittelwerts paarweise betragen. Sollte eine Wiederholung eine größere Abweichung von den anderen beiden Proben aufweisen, muss die Probe verworfen werden. Zeigen keine zwei Wiederholungen einer Probe paarweise kleinere Abweichungen als 15 %, wird die Untersuchung wiederholt. Für heterogene Proben (z.B. Festmist oder Restabfälle) gilt eine maximale Abweichung von 20 %.

Die Gasausbeute/Methanausbeute des hausinternen Referenzsubstrats darf vom laboreigenen Sollwert (bestimmt als Mittelwert über einen längeren Zeitraum) um nicht mehr als 5 % abweichen. Ist die Abweichung größer, wird der gesamte Ansatz wiederholt.

Easily convertible substances are converted rapidly into biogas and the corresponding curve is characterised by a steep increase in the accumulated biogas quantity. Substances which degrade with difficulty (such as substances containing lignin, a few fats) exhibit a retarded gas formation curve. The shape of this curve can also be due to slight inhibition. If degradation takes place in two stages (the curve resembles stairway steps), this may be due to a two-phase decomposition (diauxia). Strong or complete inhibition results in a negative net biogas production – in other words, gas formation is less than the batch from the zero sample. In addition to the curve shapes shown here there is a large number of mixed forms.

If the shape of the curve does not correspond to normal degradation and at the end of the test exhibits a pH value below 6,8, the fatty acid concentration should be measured. If the acetic acid equivalent exceeds 200 mg/l, the measurement should be discarded.

7.3.3 Measurement validity

In three repetitions with an identical homogeneous sample (Section 4.3 to Section 4.5), the maximum permissible absolute difference between the test results is 15 % of the pairwise mean. If a repetition exhibits a greater deviation from the other two samples, the sample should be discarded. If no two repetitions of a sample show pairwise smaller deviations than 15 %, the testing is repeated. The maximum deviation for heterogeneous samples (e.g. solid manure or residual waste) is 20 %.

The gas/methane yield of the lab's internal reference substrate must not differ from the lab's own target value (obtained as the mean over a lengthy period) by more than 5 %. If the difference exceeds that value, the whole batch should be repeated.

7.4 Untersuchungsbericht und Versuchsprotokoll

Im Anhang befinden sich beispielhafte Formblätter zur Dokumentation der Versuchsergebnisse (Anhang E) und der Versuchsauswertung (Anhang F). Insgesamt sollte sichergestellt werden, dass die folgenden Punkte dokumentiert werden:

- Beschreibung des Substrats,
- Beschreibung des Inokulums,
- Beschreibung des Gärtestansatzes,
- Dokumentation der Temperatur des Gärversuchs sowie des verwendeten Inokulums (mesophil/thermophil),
- Dokumentation der Biogasbildung und
- qualitative Beschreibung des Gärverlaufs mit Angabe des pH-Werts des Gäransatzes bei Beendigung des Gärtests.

8 Bestimmung des Restgaspotenzials

Besonders bei Biogasanlagen, bei denen nachwachsende Rohstoffe als Substrat verwendet werden, wird eine möglichst hohe Ausnutzung der im Substrat enthaltenen Energie erwartet. Praxisbiogasanlagen sind je nach verwendetem Substrat, gewähltem Gärverfahren und nach Planer bzw. Hersteller sehr unterschiedlich aufgebaut und sind mit verschiedenen hydraulischen Verweilzeiten und Raumbelastungen ausgelegt. Aus der Summe dieser Parameter ergeben sich unterschiedliche Ausnutzungsgrade des eingebrachten Substrats.

Durch die Bestimmung des Restgaspotenzials des Gärrests einer Biogasanlage können folgende Fragen beantwortet werden:

- Welche Biogas- oder Methanmenge geht nach dem Verlassen des gasdichten Teils der Biogasanlage verloren?
- Wie groß ist das Emissionspotenzial? Siehe hierzu auch Richtlinie VDI 3475 Blatt 4.

Für die Bestimmung des Restgaspotenzials können die gleichen Gärtestapparaturen verwendet werden wie für die Bestimmung der Methanausbeute (Abschnitt 7).

Die Inkubation der Ansätze erfolgt hierbei bevorzugt bei unterschiedlichen Temperaturstufen:

- Für die Ermittlung des möglicherweise noch energetisch ausnutzbaren Potenzials bietet sich die Vergärung des Gärrests bei mittlerer mesophiler Temperatur ($37\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$) oder mittlerer thermophiler Temperatur ($55\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$) an. Es sollte möglichst der Temperaturbereich gewählt werden,

7.4 Analysis report and test record

In the annex will be found examples of forms for documenting the test results (Annex E) and for test evaluation (Annex F). Efforts should be made to ensure that the following points are documented:

- description of the substrate
- description of the inoculum
- description of the fermentation test batch
- documentation of the fermentation test's temperature and of the inoculum used (mesophilic/thermophilic)
- documentation of biogas formation
- qualitative description of the course of fermentation and quoting the pH value of the fermentation batch when the fermentation test ended

8 Determining the residual gas potential

Maximum utilisation of the energy contained in the substrate is expected especially in biogas plants in which renewable raw materials are used as substrate. The construction of industrial biogas plants varies widely, depending on the substrate used, the chosen fermentation method and their planners and manufacturers. They are designed to have different hydraulic residence times and loading rates per unit volume. All these parameters taken together result in different utilisations of the introduced substrates.

Determining the residual gas potential of the digestate of a biogas plant can answer the following questions:

- What quantity of biogas or methane is lost after leaving the gas-tight part of the biogas plant?
- How large is the emission potential? See also VDI 3475 Part 4.

The same fermentation test apparatus can be used to determine the residual gas potential as for determining the methane yield (Section 7).

Batch incubation takes place preferably at a number of different temperature stages:

- One option for determining the remaining utilisable potential for obtaining energy, is fermenting the digestate at an average mesophilic ($37\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$) or average thermophilic temperature ($55\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$). If at all possible, the chosen temperature range should be the one to which the

dem der Fermenter, aus dem die Probe entnommen wurde, zuzuordnen ist. Hierbei erfolgt eine schnelle Ausgasung, die vergleichbar mit der Ausgasung des Substrats in einem beheizten Nachgärfermenter ist.

Für die Untersuchung des Restgaspotenzials bei reduzierten Temperaturen kann eine Bestimmung bei Raumtemperatur, also psychrophilen Bedingungen (mittlere Temperatur $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$) nach VDI 3475 Blatt 4 durchgeführt werden.

8.1 Probenahme aus der Biogasanlage und Datenerfassung

Da für die Bestimmung des Restmethanpotenzials Substratproben von der Biogasanlage gesammelt werden müssen, ist hier besondere Sorgfalt erforderlich und es sollte folgendes Vorgehen beachtet werden, um möglichst repräsentative Substratproben für die betrachtete Biogasanlage zu erhalten.

Der Gärrest, der die letzte Fermenterstufe bzw. das in Reihe letzte gasdicht abgedeckte Gärrestlager verlässt, kann je nach Betriebsweise und eingesetztem Substrat noch inhomogen sein und auch über die Zeit variieren. Daher sollte die Probenahme nicht nur zu einem Zeitpunkt, sondern mindestens mehrmals pro Tag (z. B. dreimal) oder noch besser an mehreren Tagen im Verlauf einer Woche erfolgen. Sollte es aus technischen Gründen nicht möglich sein, die Probe zu mehreren Zeitpunkten zu entnehmen, ist das Gärgemisch im Fermenter vor dessen Entnahme gründlich zu homogenisieren. Es kann auch der Gärrest aus Feststofffermentierungsanlagen und der frisch separierte Feststoff aus Flüssigfermentern untersucht werden. Bei letzteren sind allerdings die Substratströme genau zu erfassen, um eine Aussage über das Gärrestpotenzial der Biogasanlage treffen zu können.

Die Teilprobe muss umgehend nach deren Entnahme auf eine Temperatur von ca. 4 °C gekühlt werden, um den weiteren anaeroben Abbau schnell zu stoppen. Aus den gekühlten Teilproben wird eine Sammelprobe erstellt. Sollte sie Faserbestandteile enthalten, kann eine grobe Zerkleinerung dafür sorgen, dass für den Gärtest eine homogene und repräsentative Probe zur Verfügung steht.

Da das Restgaspotenzial in der Regel auf die an der Biogasanlage in dem jeweiligen Betriebszustand täglich gebildete Biogasmenge (als Mittelwert von mindestens 3 Monaten) bezogen wird, sind auch die Werte zur Biogas-/Methanausbeute der Biogasanlage über den Verlauf mehrerer Monate (3 bis 12) zu erfassen. Außerdem ist es erforderlich, einige verfahrenstechnische Daten zur Biogasanlage zu erheben (siehe hierzu die Beispieltabelle in Anhang I).

fermenter from which the sample was taken is to be allocated. Rapid degassing takes place here, which is comparable to the degassing of the substrate in a heated post-fermenter.

When investigating the residual gas potential at reduced temperatures, this procedure can be carried out at room temperature, i.e. psychrophilic conditions (average temperature $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$) in accordance with VDI 3475 Part 4.

8.1 Sampling from the biogas plant and data acquisition

Since substrate samples need to be collected from the biogas plant in order to determine the residual methane potential, special care is required here and the following procedure should be followed in order to obtain the most representative substrate samples possible for the relevant biogas plant.

The digestate that leaves the last fermenter stage or the last digestate storage tank in the series that is covered so as to be gas-tight, may still be inhomogeneous (depending on the method of operation and on the substrate used) and also vary over time. Therefore, sampling should be done not only at one point in time, but at least several times a day (e.g. three times) or even better on several days during the course of a week. If for technical reasons it is not possible to take a sample at several points in time, the fermentation mixture in the fermenter should be thoroughly homogenised before sampling. The digestate from solid fermentation plants and the freshly separated solids from liquid fermenters can also be investigated. In the latter, however, the substrate flows should be captured accurately in order to be able to obtain useful information about the digestate potential of the biogas plant.

The sub-sample must, immediately after it is taken, be cooled down to a temperature of ca. 4 °C , in order to stop quickly any further anaerobic degradation. A cumulative sample is produced from the cooled sub-samples. If she contains fibrous components, coarse size-reduction can ensure that a homogeneous and representative sample is available for the fermentation test.

Since normally the residual gas potential is based on the biogas quantity formed daily at the biogas plant in the relevant operational state (as a mean over at least 3 months), the biogas/methane yield of the biogas plant should also be recorded over the course of several months (3 to 12). In addition, it is necessary to gather some technical data concerning the biogas plant (see example in the table in Annex I).

8.2 Gäransatz

Die repräsentative Substratprobe wird auf den Gehalt an Trockenmasse und organischer Trockenmasse untersucht. Außerdem sind der pH-Wert und der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren zu bestimmen. Das Substrat wird in mindestens drei Wiederholungen den Gärtestapparaturen ohne die Zugabe von Inokulum in der erforderlichen Menge zugegeben. In begründeten Ausnahmefällen kann auf zwei Wiederholungen abgewichen werden. Falls Gärrest aus Feststofffermentierungsanlagen und Feststoff nach Separierung hinsichtlich des energetisch nutzbaren Restgaspotenzials untersucht werden soll, so ist dessen Vermischung mit Wasser oder ein Gäransatz mit Inokulum erforderlich, um in der Mischung einen Trockenrückstand (*TR*) von weniger als 10 % zu erhalten. Die Flüssigkeitszugabe ist nötig, um ein optimal gär- und rührfähiges Gemisch in der Gärtestapparatur zu erhalten. Die Gärtestapparatur wird auf das angestrebte Temperaturniveau erwärmt, und die Biogasbildung setzt ein. Es sind bei der Durchführung bezüglich Temperaturkonstanz und Homogenisierung die gleichen Bedingungen wie beim Batch-Gärtestverfahren zu beachten. Bei jeder Gasentnahme muss neben der Gasmenge auch der Methangehalt erfasst werden, um eine Aussage über die zeitliche Entwicklung der Gasbildung zu ermöglichen. Das beim Batch-Gärtest festgelegte Abbruchkriterium ist bei der Bestimmung des Restgaspotenzials – besonders bei gut ausgefaultem Substrat – nicht praktikabel. Daher sollte der Gärtest für die Bestimmung des Restgaspotenzials über eine festgelegte Dauer von 60 Tagen erfolgen (siehe VDI 3475 Blatt 4).

8.3 Auswertung

Die Datenauswertung kann analog zum Batch-Gärtest erfolgen (Abschnitt 7.3). Sie vereinfacht sich dadurch, dass kein Inokulum verwendet wird. Es sollte eine Gasbildungskurve erstellt werden, auf der der Verlauf der spezifischen Biogas-/Methanbildung über die Versuchszeit erkennbar ist.

Als Ergebnis wird die Methanausbeute aus dem Gärrest in l_N/kg_oTM angegeben, der wesentlich niedrigere Werte einnimmt als die Methanausbeute im Rohsubstrat.

Ein Bezug auf die täglich gebildete Methanmenge der Praxisbiogasanlage, aus der die Gärrestprobe stammt, vervollständigt die Auswertung. Da nicht bei allen Biogasanlagen ein zuverlässig funktionierendes System für die Bestimmung von Gasmenge und -qualität vorhanden ist, kann für die Abschätzung der an der Biogasanlage entstehenden Methanmenge die durchschnittlich gebildete Strommenge pro Tag herangezogen werden (Mittelwert der zuvor liegenden drei bis

8.2 Fermentation batch

The representative substrate sample is examined to ascertain its dry mass and organic dry mass contents. The pH value and the volatile fatty acid contents are also determined. The substrate, in the required amount, is added to the fermentation test apparatus without the addition of inoculum. This is repeated at least three times. In justified exceptional cases, two repetitions may be sufficient. If digestate from solid fermentation plants and solids after separation are to be investigated for their residual gas potential in terms of utilisable energy, it is necessary to mix them with water or a fermentation batch with inoculum, in order to obtain in the mixture a dry residue (*TR*) below 10 %. Liquid addition is necessary in order to obtain in the fermentation test apparatus an optimal mixture that can be fermented and agitated. The test apparatus is heated to the required temperature, and biogas formation begins. The same conditions as in the batch fermentation test method should be maintained, in terms of constant temperature and homogenisation. Each time a gas sample is taken, in addition to the gas quantity it is necessary to record the methane content also, in order to allow information to be obtained about the formation of gas over time. The terminating criterion used in batch fermentation tests is impractical when determining the residual gas potential, especially with well-digested substrates; therefore, this should be done over a fixed period of 60 days (see VDI 3475 Part 4).

8.3 Evaluation

Data evaluation can take place in analogy with the batch fermentation test (Section 7.3). It is simplified by the fact that no inoculum is used. A gas formation curve should be prepared, on which the course of the specific biogas/methane formation over the test period can be identified.

The result is the methane yield from the digestate, quoted in l_N/kg_oTM , which exhibits significantly lower values than the methane yield in the raw substrate.

The evaluation is completed by relating the results to the methane quantity formed daily at the industrial biogas plant from which the residual fermentation sample originates. Since not all biogas plants have a reliably functioning system for determining gas quantity and quality, estimating the methane quantity produced at the biogas plant can be based on the average power produced per day (mean of the preceding three to twelve months). It needs to be multiplied by

zwölf Monate). Sie muss mit dem Wirkungsgrad des BHKW verrechnet werden, um die täglich gebildete Methanmenge zu erhalten. Bei Gasaufbereitungsanlagen kann die täglich erzeugte Methanmenge aus dem Volumen der Methaneinspeisung ins Erdgasnetz unter Berücksichtigung des gemessenen Methanschlupfs abgeschätzt werden. Alle messbaren Verluste sollten berücksichtigt werden. Dazu sind folgende Daten der untersuchten Biogasanlage zu ermitteln:

- Zur Abschätzung der Methanmenge kann die tägliche Stromproduktion in kWh/d erfasst werden. Ihre Verrechnung mit dem elektrischen Wirkungsgrad des BHKW (und eventuell gegebener Verluste) und dem tatsächlichen Methangehalt des entstehenden Biogases ergibt den täglichen Methanertrag in m³/d.
- Zusätzlich kann der Biogas-/Methanertrag (CH₄) der Praxisbiogasanlage messtechnisch erfasst werden. Dies erfolgt durch Datenerfassung an der Biogasanlage in m³/d.
- täglicher Ausfluss an Gärrest m_{GR} und sein Trockenrückstand (TR) und Glühverlust (GV) aus dem jeweils letzten gasdicht abgedeckten Fermenter/Gärrestlager in t Gärrest oTM
Dieser kann über die Masse des Substratinputs (flüssige und feste Substrate) abzüglich der Masse des täglich produzierten Biogases nach Gleichung (12) abgeschätzt werden:

$$m_{GR} = m_{Substrat} - m_{BG} \text{ in kg/d} \quad (12)$$

Dabei ist

- m_{GR} Masse des anfallenden Gärrests pro Tag in kg/d
- $m_{Substrat}$ Masse des täglichen Substratinputs in kg/d
- m_{BG} Masse des täglich entstehenden Biogases in kg/d (errechnet sich aus $V_{BG} \cdot \rho_{BG}$; unter Berücksichtigung der Biogaszusammensetzung unter Normbedingungen)

Diese Daten werden mit der Methanausbeute aus der Restgasuntersuchung in m³/kg oTM in Beziehung gesetzt, der im Gärtest ermittelt wird. Dabei wird nach Gleichung (13) das Restgaspotenzial der Biogasanlage bestimmt:

$$V_{RG} = V_{SRG} \cdot oTM_{RG} \quad (13)$$

Dabei ist

- V_{RG} tägliches Methanpotenzial im Gärrest der Biogasanlage in m³/d
- V_{SRG} Methanausbeute aus der Restgasuntersuchung in m³/kg oTM
- oTM_{RG} organische Trockenmasse, die täglich den letzten gasdichten Behälter der Biogasanlage verlässt, in kg/d

the efficiency of the cogeneration plant in order to obtain the daily formed methane quantity. In gas treatment plants, the daily methane quantity produced can be estimated from the volume of the methane input into the natural gas mains grid, taking into account the measured methane slippage. All measurable losses should be taken into consideration. This requires the following data to be obtained about the investigated biogas plant:

- In order to estimate the methane quantity, the daily power production in kWh/d can be calculated. Multiplying it by the electrical efficiency of the cogeneration plant (and taking any losses into account) and the actual methane content in the biogas produced gives the daily methane yield in m³/d.
- In addition, the biogas/methane yield (CH₄) of the industrial biogas plant can be obtain by measurement, and the data expressed as m³/d.
- daily outflow of digestate m_{GR} and its dry residue (TR) and ignition loss (GV) from the last gas-tight fermenter/digestate storage facility in t digestate oTM
This can be estimated via the mass of the substrate input (liquid and solid substrates) less the mass of the daily produced biogas, using Equation (12):

$$m_{GR} = m_{Substrat} - m_{BG} \text{ in kg/d} \quad (12)$$

where

- m_{GR} mass of the accumulating digestate per day, in kg/d
- $m_{Substrat}$ mass of the daily substrate input, in kg/d
- m_{BG} mass of the daily produced biogas, in kg/d (calculated from $V_{BG} \cdot \rho_{BG}$; taking into account the biogas composition under standard conditions)

These data are then related to the methane yield from the residual gas investigation in m³/kg oTM which is obtained in the fermentation test. The residual gas potential of the biogas plant is determined according to Equation (13):

$$V_{RG} = V_{SRG} \cdot oTM_{RG} \quad (13)$$

where

- V_{RG} daily methane potential in the digestate of the biogas plant, in m³/d
- V_{SRG} methane yield from the residual gas investigation, in m³/kg oTM
- oTM_{RG} organic dry mass which leaves the last gas-tight container of the biogas plant per day, in kg/d

Daraus errechnet sich das Restgaspotenzial RGP in % nach Gleichung (14):

$$RG P = \frac{V_{RG}}{V_{BGA}} \cdot 100 \text{ in \%} \quad (14)$$

Dabei ist

V_{BGA} tägliche Methanproduktion der Biogasanlage in m^3/d

The residual gas potential RGP in % is calculated from the above according to Equation (14):

$$RG P = \frac{V_{RG}}{V_{BGA}} \cdot 100 \text{ in \%} \quad (14)$$

where

V_{BGA} daily methane production of the biogas plant, in m^3/d

9 Gärversuche – Kontinuierliche Verfahren

Die apparativen Anforderungen und der Betreuungsaufwand bei kontinuierlichen Gärtestversuchen sind im Vergleich zum Batch-Test wesentlich höher. Deshalb erfordert die Entscheidung zu Installation und Betrieb einer kontinuierlichen Gärversuchsanlage eine sorgfältige Aufwand-Nutzen-Analyse.

Eine Reihe versuchstechnischer Zielsetzungen lässt sich aber nur mit kontinuierlicher Prozessführung erreichen. Dazu gehören unter anderem:

- Grundlagenuntersuchungen zum anaeroben Prozess bezüglich organischer Raumbelastung, mittlerer Verweilzeit und Biomasseverweilzeit, mehrphasiger Prozessführung, Bildung und Akkumulation von Stoffwechselzwischenprodukten und ihr Einfluss auf die Prozessstabilität, Effizienz, Kinetik von Substraten, Bewertung von Schockbelastungen und qualitativen Schwankungen der Substratzusammensetzung sowie Hemmungen und Limitierungen (z.B. Spurenelementemangel) im Dauerbetrieb
- Versuchsprogramme, die über den Versuchszeitraum umfangreiche Messungen einer Vielzahl von Parametern in der Gas- und Flüssigphase erfordern und dadurch die Bereitstellung von größeren Probenmengen bedingen, da bei den üblicherweise verwendeten Testvolumina für Batch-Tests in der Regel nur Start- und Endproben verfügbar sind. Außerdem verhindern die geringen Abmessungen und die Geometrie der Gärtestflaschen die Installation der meisten handelsüblichen Messsonden für Onlinemessungen im Versuch.
- Untersuchungen zu optimierter Substratzufuhr, Steuer- und Regelungsstrategien, Anfahrregime, Stressfaktoren, Reaktorkonzepten (kontinuierlich durchmischter Reaktor; Pfropfenstromreaktor) und Viskositätseinflüssen
- weiterführende Untersuchungen an den Gärprodukten (das heißt Gärrest, Biogas), die nur im kontinuierlichen Betrieb in solcher Menge gesammelt werden können, dass belastbare Ergebnisse aus Folgetests erzielbar sind

9 Fermentation tests – Continuous procedures

The apparatus requirements and amount of necessary supervision are considerably greater with continuous fermentation test trials than with the batch test. For this reason, any decision to install and operate a continuous fermentation test installation requires careful cost/benefit analysis.

There is a, however, a range of test objectives which cannot be achieved without the use of continuous process control. These include, inter alia:

- fundamental investigations into the anaerobic process as regards organic loading rate per unit volume, mean residence time and biomass residence time, multiphase process control, formation and accumulation of metabolic intermediates and their influence on process stability or efficiency, substrate kinetics, evaluation of shock loads, qualitative fluctuations in the substrate composition, and inhibitions and limitations (e.g. trace element deficiency) in continuous operation
- test programmes which over the test period call for extensive measurements of a large number of parameters in the gas and liquid phases and thus require the supply of larger sample quantities, since as a rule only starting and final samples are available with the test volumes normally used for batch tests. Furthermore the small sizes and the shape of fermentation test flasks rule out the installation of most proprietary measuring probes for on-line measurements during the test.
- investigations into optimized substrate feed, open and closed-loop control strategies, start-up operation, stress factors, reactor designs (continuously mixing reactor; plug-flow reactor), and into viscosity effects
- more advanced investigations into the fermentation products (i.e. digestate, biogas) which can only be collected under continuous operation in the quantities which permit usable results to be obtained from subsequent tests

- Einsatz von Substratqualitäten, die nach erfolgter Vorbehandlung des Roh-Inputs dem großtechnisch eingesetzten Gärzulauf nahe kommen, um bezüglich Partikelgröße u.Ä. vergleichbare Bedingungen zu erhalten
- Elimination des Inokuluminflusses auf den Versuch durch Nutzung einer adaptierten Biozönose im Langzeitversuch sowie Ausschluss von Verfälschungen (wie beim Batch-Test infolge der hohen Ansatzverdünnung)

Nicht sinnvoll oder nicht geeignet oder nicht durchführbar sind kontinuierliche Gärtests, wenn

- keine ausreichenden Probenmengen verfügbar sind,
- Risikomaterial untersucht werden soll,
- die umweltgerechte Entsorgung größerer Mengen an Versuchsrückständen Schwierigkeiten bereitet oder unmöglich ist,
- der verfügbare Zeitrahmen eine kontinuierliche Testreihe nicht gestattet,
- die Erlangung prinzipieller Aussagen zur Gärfähigkeit den Aufwand kontinuierlicher Versuche nicht rechtfertigt und auch im Batch-Test möglich ist.

Für breit angelegte Versuchsprogramme ist die Kombination von Batch-Tests und kontinuierlichen Untersuchungen zu prüfen, wobei der kontinuierliche Versuch die langzeitlichen Prozessbedingungen simuliert, während mit einer Vielzahl paralleler Batch-Tests prinzipielle Ergebnisse zum Einfluss relevanter Parametervariationen gewonnen werden. Hierbei kann der Batch-Test auch zur Vorselektion von Verfahrensvarianten für den anschließenden kontinuierlichen Versuch genutzt werden.

9.1 Methodik

Ziel der Gärversuche muss es unter den definierten Notwendigkeiten zur Durchführung kontinuierlicher Untersuchungen sein, verlässliche langzeitliche Daten über die Gasausbeute und die stoffliche Zusammensetzung des Gases zu erhalten und ein möglichst umfassendes Bild über den Abbau der Organik, den Gärverlauf und eventuell auftretende Störungen des Abbauprozesses zu gewinnen (Tabelle 8).

Mithilfe kontinuierlicher Gärversuche kann zusätzlich ermittelt werden, wie sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substrate auf den Gärprozess auswirken und welche Prozessbedingungen eingestellt werden müssen, um einen optimalen Abbau und Gasertrag zu erzielen. Derartige Gärversuche liefern somit bereits erste Aussagen über die Leistungsfähigkeit und die Belastungsgrenzen des Prozesses,

- use of substrate qualities which following pre-treatment of the raw input material come close to the industrial-scale fermentation feedstocks so as to produce comparable conditions with regard to particle size and the like
- elimination of the influence of inoculum on the test, by the use of an adapted biocoenose in the long-term test as well as the exclusion of falsifications (as in the batch test) arising from high dilution of the batch

Continuous fermentation tests do not make sense, are not appropriate or are not conductible if

- no adequate sample quantities are available,
- hazardous material is to be investigated,
- it is difficult or impossible to dispose of larger quantities of test residues in an environmentally friendly manner,
- the time frame available does not permit a continuous test series,
- obtaining general conclusions about fermentability does not justify the expense of continuous tests and is possible even in the batch test.

For broadly designed test programmes, the combination of batch tests and continuous tests should be reviewed: the continuous test simulates long-term process conditions, whereas a large number of batch tests running in parallel provide results relating to the effects of relevant parameter variations. The batch test can also be used for the pre-selection of process variants for the subsequent continuous test.

9.1 Methodology

The objective of the fermentation tests, under the defined necessities, must be to carry out continuous investigations, to obtain reliable long-timebase data about the gas yield and the material composition of the gas, and to build up the most comprehensive picture possible regarding the degradation of the organic material, the course of fermentation and any problems in the degradation process which may occur (Table 8).

With the help of continuous fermentation tests, moreover, it will be possible to determine how the physicochemical properties of the substrates affect the fermentation process and what process conditions must be put in place in order to achieve an optimum degradation and gas yield. Continuous fermentation tests thus deliver the first useful informations about the capabilities and the loading limits of the process which

Tabelle 8. Einstell- und Bestimmungsgrößen kontinuierlicher Gärversuche

Einstellgrößen	Einheit
Temperatur	°C, K
Substratzusammensetzung • Trockenrückstand (TR) • Glühverlust (GV)	g TM/kg oder % der Gesamtmenge g/kg TM oder % der Trockenmasse
Partikelgröße des Substrats	mm
Raumbelastung	g oTM/(ℓ · d)
hydraulische Verweilzeit	d
Messgrößen	Einheit
pH-Wert	–
Redox-Potenzial	mV
Biogasrate	ℓ/d
Biogasausbeute	$\ell_{BG}/\text{kg FM}_{\text{zugef.}}$; $\ell_{BG}/\text{kg oTM}_{\text{zugef.}}$
Methanausbeute	$\ell_{CH_4}/\text{kg FM}_{\text{zugef.}}$; $\ell_{CH_4}/\text{kg oTM}_{\text{zugef.}}$
Biogasproduktivität	$\ell_{BG}/(\ell_{\text{Reaktorvol.}} \cdot d)$
Methanproduktivität	$\ell_{CH_4}/(\ell_{\text{Reaktorvol.}} \cdot d)$
Gaszusammensetzung (Volumenanteile) • CH ₄ , CO ₂ • H ₂ S	% ppm
Abbaugrad	%
Zusammensetzung des Gärrückstands • Trockenrückstand (TR) • Glühverlust (GV)	g TM/kg oder % der Gesamtmenge g/kg TM oder % der Trockenmasse

Table 8. Settings and output variables in continuous fermentation tests

Settings	Unit
temperature	°C, K
substrate composition • dry residue (TR) • ignition loss (GV)	g TM/kg or % of the total amount g/kg TM or % of the dry mass
substrate particle size	mm
loading rate per unit volume	g oTM/(ℓ · d)
hydraulic residence time	d
Measured variables	Unit
pH value	–
redox potential	mV
biogas rate	ℓ/d
biogas yield	$\ell_{BG}/\text{kg FM}_{\text{zugef.}}$; $\ell_{BG}/\text{kg oTM}_{\text{zugef.}}$
methane yield	$\ell_{CH_4}/\text{kg FM}_{\text{zugef.}}$; $\ell_{CH_4}/\text{kg oTM}_{\text{zugef.}}$
biogas productiveness	$\ell_{BG}/(\ell_{\text{Reaktorvol.}} \cdot d)$
methane productiveness	$\ell_{CH_4}/(\ell_{\text{Reaktorvol.}} \cdot d)$
gas composition (volume fractions) CH ₄ , CO ₂ H ₂ S	% ppm
degree of degradation	%
composition of the digestate • dry residue (TR) • ignition loss (GV)	g TM/kg or % of the total amount g/kg TM or % of the dry mass

die zur Anlagenauslegung und für den Anlagenbetrieb benötigt werden.

Die Versuchsergebnisse kontinuierlicher Gärtests können dazu genutzt werden, die Eignung einzelner potenzieller Gärsubstrate für eine anaerobe Behandlung zu bestimmen, Störungen des Gärprozesses aufgrund von Mangelstoffen (z. B. Spurennährstoffmangel) zu erkennen und die Handhabungs-, Verwertungs- oder Entsorgungsbedingungen für die Gärrückstände zu beurteilen.

Damit ermöglichen kontinuierliche Gärtests im Labor auch die Prüfung kritischer Betriebszustände der Fermenter, bei denen es zum Totalausfall der Prozessbiologie durch „Umkippen“ kommen kann, ohne dass damit ein erheblicher finanzieller Schaden wie bei Versuchen im Praxismaßstab verbunden wäre.

Da nur die Abarbeitung einer komplexen Aufgabenstellung den Aufwand eines kontinuierlichen Gärver-

is needed for designing and running the installation.

Test results from continuous fermentation tests can be used to determine the suitability of individual potential fermentation substrates for anaerobic treatment, for detecting problems in the fermentation process arising from deficient substances (e.g. trace element deficiency), and for assessing the handling, recycling or disposal conditions for the digestates.

Continuous fermentation tests in the lab, therefore, also make it possible to examine critical fermenter operational conditions, in which total breakdown of process biology may occur due to “tipping over”, without the considerable financial losses that would arise in tests conducted on an industrial scale.

Since it is only the execution of a complex task which makes the outlay involved in a continuous fermenta-

suchs vertretbar macht, sollten das Arbeitsvolumen und die Geometrie des Versuchsreaktors, der eine derartige kontinuierliche Versuchsdurchführung ermöglicht, die wartungsfreundliche Installation einer Vielzahl von Messsonden und Probenahmemöglichkeiten gestatten. Außerdem muss die Prozessregelung (Mischung, Temperierung, Zu- und Ablauf des Gärguts etc.) integrierbar sein. Zudem ist für das Handhaben von quasi-originalen Substraten die Einhaltung von Mindestquerschnitten erforderlich, um die Gefahr von Verstopfungen zu minimieren.

Dem entgegen steht der zunehmende Aufwand für Transport, Konditionierung, Lagerung, Dosierung und letztendlich Entsorgung des Versuchsmaterials, um die gewünschte hydraulische Verweilzeit im Reaktor zu gewährleisten. Außerdem wächst der Aufwand für die Reaktordurchmischung und die Beheizung. Als Kompromiss findet man im praktischen Einsatz kontinuierlich arbeitende Labor- und Versuchsfeldreaktoren zwischen 5 l und 2 m³.

Für die Versuchsplanung ist das Verweilzeitverhalten des bevorzugt eingesetzten, vollständig durchmischten Reaktors zu beachten. Bei einer Änderung des Eingangssubstrats sind im Reaktor erst nach Ablauf von drei bis fünf hydraulischen Verweilzeiten wieder konstante Verteilungen auf einem neuen Niveau zu erwarten (Bild 11).

Eine hydraulische Verweilzeit von mehr als 100 Tagen, wie sie in der Praxis bei Biogasanlagen, die nachwachsende Rohstoffe vergären, üblich ist, würde nahezu jeden Versuchsrahmen sprengen.

tion test run acceptable, the working capacity and the geometry of the test reactor which makes such continuous tests possible should allow straightforward installation and maintenance of a large number of measurement sensors and sampling devices. In addition, it must be possible to integrate closed-loop process control (mixing, temperature control, intake and discharge of the fermentation material, etc.). As regards the handling of quasi-original substrates, it is also important that minimum cross-section requirements are observed so as to minimise the risk of clogging and blockages.

This is, however, opposed by the increasing costs of transportation, conditioning, storage, metered dispensing and ultimately the disposal of the test materials in order to ensure the desired hydraulic residence time in the reactor. There is also the increased outlay on achieving a thorough mixing of the reactor contents and on heating. What is found as a compromise in practical service are continuously operating laboratory and pilot-scale reactors with capacities between 5 l and 2 m³.

Attention should be paid in test planning to the residence time behaviour of the preferred thoroughly-mixed reactor. If the input substrate is changed, it is only after the expiry of three to five hydraulic residence times that constant distributions, at some new level, should again be expected in the reactor (Figure 11).

A hydraulic residence time of more than 100 days, as is common in industrial biogas plants that ferment renewable raw materials, would be impractical in nearly all test situations.

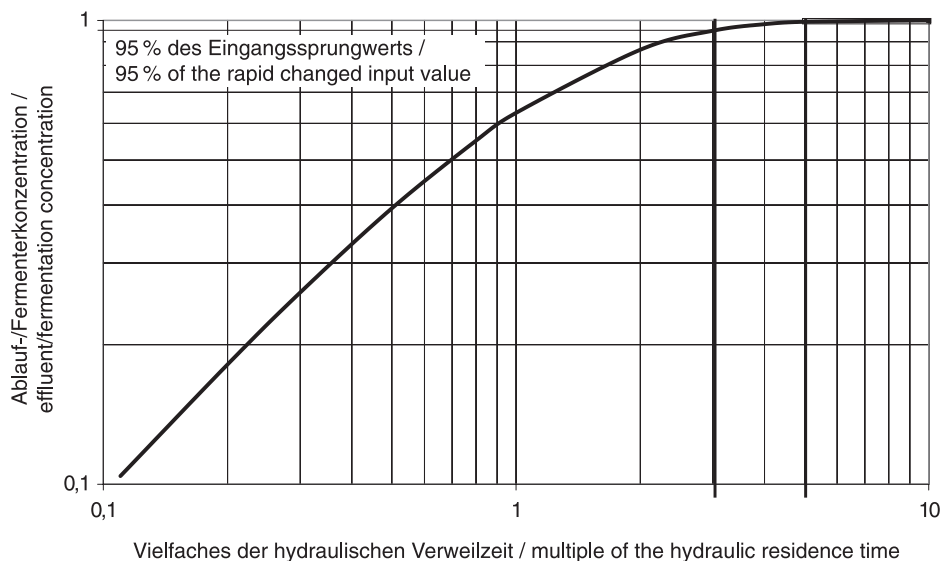


Bild 11. Theoretischer Verlauf des Verweilzeitverhaltens eines kontinuierlich durchgemischten Reaktors in Abhängigkeit einer sprunghaften Änderung der Eingangskonzentration zu der Zeit $t = 0$

Figure 11. Theoretical curve for residence time behaviour of a continuously mixed reactor as a function of a rapid change in the input concentration at time $t = 0$

Um bei derartigen Versuchen einen vertretbaren Aufwand und eine überschaubare Versuchsdauer zu erreichen, kann die hydraulische Verweilzeit je nach Fragestellung z.B. durch Zugabe von Wasser in Grenzen reduziert werden. Dabei muss allerdings in Kauf genommen werden, dass sich die vorhandenen Konzentrationen im System (Substrat, Nährstoffe und Spurenelemente) gegenüber der unverdünnten Variante deutlich verändern. Beim Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen als Gärsubstrat kann mit hydraulischen Verweilzeiten von 30 Tagen gearbeitet werden.

In Abhängigkeit von den geplanten Testreihen ist damit die notwendige Gesamtversuchszeit abzuschätzen und dafür die Substratbereitstellung zu sichern. Wird eine konstante Substratqualität für den gesamten geplanten Zeitraum gefordert, so ist das Substrat stabilisiert (gekühlt, unter Luftabschluss oder eingefroren) einzulagern oder bei wenig veränderter Zusammensetzung am Anfallort in Intervallen frisch abzufassen.

Bei biologisch leicht abbaubaren Substraten empfiehlt sich ein Einfrieren von Tageschargen bei ca. -18 °C , die erst kurz vor der Reaktorbeschickung aufgetaut werden. Je geringer die Substratverfügbarkeit und je aufwendiger die erforderliche Konditionierung vor der Vergärung ist, desto kleiner muss das nutzbare Gärvolumen angesetzt werden. Zum Erreichen einer guten Homogenität des zu vergärenden Rohsubstrats und eines störungsfreien Fermenterbetriebs kann das Gärsubstrat in Grenzen vorzerkleinert werden. Diese Vorzerkleinerung ist in Abhängigkeit von der Dimension der Versuchsfermenter so zu wählen, dass kein wesentlicher Einfluss auf die Abbaubarkeit des Substrats erfolgt; dies ist vor allem bei der Verwendung von lignozellulosehaltigem Material von besonderer Bedeutung.

Der Versuchsaufbau muss so gestaltet sein, dass ein Luftsauerstoffeintrag oder ein Biogasaustrag ausgeschlossen ist. Die gesamte Versuchsanordnung muss daher vor Versuchsbeginn auf Dichtigkeit überprüft werden; vor allem bei Verwendung von Rührreinrichtungen und Schlauchverbindungen ist eine besonders sorgfältige Überprüfung erforderlich.

Problematisch beim kontinuierlich betriebenen Versuchsreaktor ist die Bilanzierung der Biogasausbeute auf der Basis von Zu- und Ablauf. Da der Ablauf immer anteilig die Zulaufänderungen der letzten drei bis fünf Verweilzeiten widerspiegelt, sind belastbare Ergebnisse nur zu erwarten, wenn die Zulaufqualität während dieses Zeitraums annähernd konstant bleibt.

Außerdem dürfen keine Anreicherungen (in Schwimm- und Sinkschichten) im Reaktor erfolgen. Inkohärenzen lassen sich durch eine statistisch abge-

In order to achieve acceptable costs and reasonable test durations in such tests, the hydraulic residence time can be reduced within certain limits, depending on the purpose of the investigation, e.g. by adding water. It should be borne in mind, however, that the concentrations present in the system (substrate, nutrients and trace elements) would change significantly compared with the undiluted variant. When using renewable raw materials as fermentation substrate, it is possible to work with hydraulic residence times of 30 days.

The total required testing time will depend on the planned test series, and the substrate needed should be secured. If a constant quality of substrate is required for the entire scheduled time, it will need to be stored in a stabilised form (chilled, with all air excluded or frozen) or, where the composition is slightly changed, made up freshly at the place of origin at regular intervals.

In the case of easily biodegraded substrates, it is advisable to freeze daily batches at ca. -18 °C and thaw them out just before loading into the reactor. The lower the availability of the substrate and the greater the investment of resources in the conditioning it requires before fermentation, the smaller the defined usable fermentation volume. In order to achieve good homogeneity of the raw substrate to be fermented and undisturbed fermenter operation, the fermentation substrate can, within certain limits, undergo preliminary size reduction. This size reduction should be so chosen, as a function of the fermenter's dimension, that it does not significantly affect the degradability of the substrate; this is especially important when using material that contains lignocellulose.

The test set-up must be designed such that entry of atmospheric oxygen or escape of biogas is excluded. For this reason the complete test apparatus must be tested for leaks before testing commences. Particularly when pipe fittings or hose connections are used, an especially careful check should be made.

What is problematic with continuously operating test reactors is balancing the biogas yield on the basis of inflows and outflows. Since the outflow always proportionally reflects inflow changes of the last three to five residence times, usable results can only be expected when the inflow quality remains more or less constant during this time period.

In addition, no enrichments (in scum or settled material) should occur in the reactor. Incoherences can be neutralised by means of statistically well-founded av-

sicherte Mittelung der Ergebnisse über verlängerte Versuchszeiträume ausgleichen.

Da bei biologischen Systemen immer mit gleitenden Veränderungen zu rechnen ist, sollten zur Absicherung der Ergebnisse für jede Versuchsvariante mindestens zwei (eventuell auch drei) Wiederholungen gefahren werden.

9.2 Untersuchungsmethode

Die Untersuchungsmethode hängt davon ab, ob mit dem kontinuierlichen Gärtest eine prinzipielle Aussage zur Abbaubarkeit und zum Gasertrag eines Gärsubstrats ermittelt werden soll, oder ob prozessspezifische Informationen zu bestimmen sind, die dann nur für das erprobte Verfahren Gültigkeit haben.

Für den kontinuierlichen anaeroben Abbau existieren derzeit noch keine normierten Testverfahren, weshalb im Folgenden bewährte kontinuierliche Versuchstechniken aus der Forschung als Entscheidungshilfe für Aufbau und Betrieb solcher Apparaturen vorgestellt und diskutiert werden.

9.2.1 Einfacher kontinuierlicher Gärtest

Ein Testsystem für kontinuierliche anaerobe Versuche besteht aus einem gastichten und thermostatisierten Reaktor mit Zu- und Ablauf, einem Gasentnahmestutzen zum Auffangen des gebildeten Biogases, einem Probenahmestutzen sowie Messeinrichtungen zur Überwachung der Temperatur und im Bedarfsfall zur Regelung des pH-Werts (Bild 12). Die

eraging of the results over extended testing time periods.

Since biological systems can always exhibit changes over time, at least two (or even three, where relevant) repeats are necessary for every test variant in order to ensure the reliability of the results.

9.2 Experimental methods

The experimental method applied will depend on whether a general statement is to be made regarding degradability and the gas yield of a fermentation substrate on the basis of the continuous fermentation test or whether process-specific information is to be obtained which will then be used solely for the tried and tested procedure.

Currently no standardised test procedures exist for continuous anaerobic degradation. For this reason we must confine ourselves in what follows to describing and discussing some tried and tested continuous testing techniques from the research field as decision-making aids for designing and operating apparatus of this kind.

9.2.1 Simple continuous fermentation test

A test system for continuous anaerobic tests basically consists of a gastight and thermostated reactor with infeed and outlet, a gas offtake connection for collecting the biogas which forms, a sampling connection and also measurement devices for monitoring the temperature and if need be for regulating the pH value (Figure 12). The working volume selected

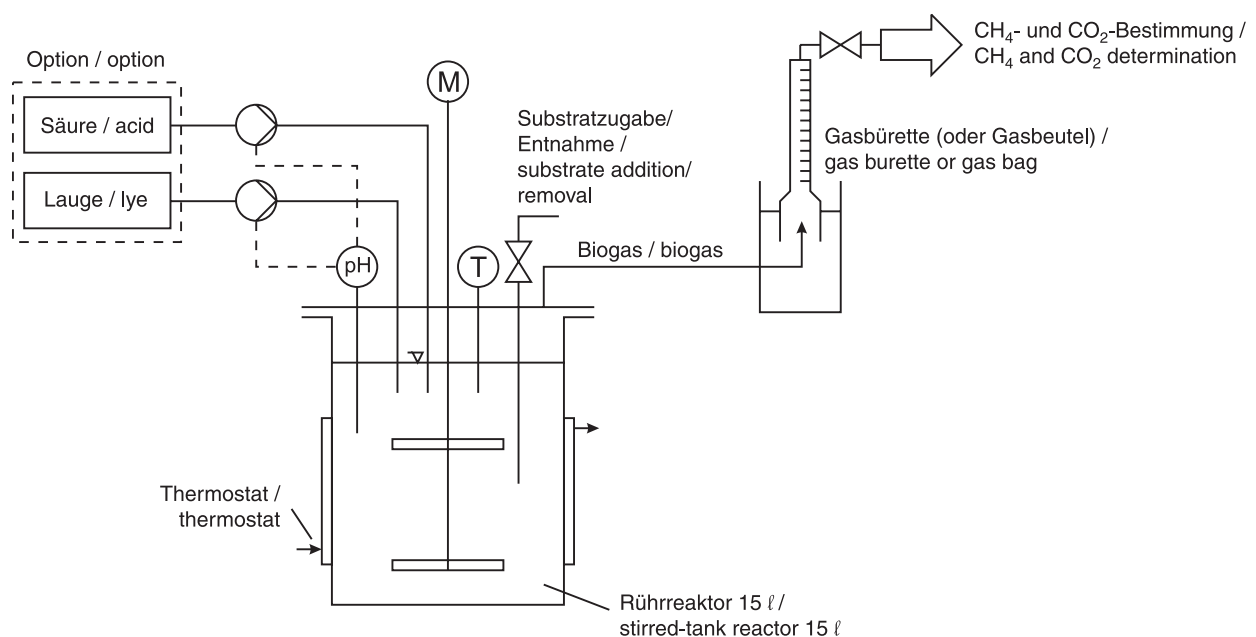


Bild 12. Prinzipieller Aufbau einer kontinuierlichen/semi-kontinuierlichen Gärtesteinheit

Figure 12. Basic structure of a continuous/semi-continuous fermentation test unit

Größe des gewählten Arbeitsvolumens wird durch die Inhomogenität und die Stückigkeit der Substrate bestimmt.

Die Zugabe des Gärsubstrats kann aufgrund der eingesetzten Partikelgröße nur im Ausnahmefall durch Pumpen oder Presskolben erfolgen. Eine zuverlässige Dosierung ist im Labormaßstab daher meist nur durch externe Wägung und händische Substratzugabe möglich, die aus arbeitstechnischen Gründen allgemein nur ein- bis zweimal pro Tag durchgeführt wird. Die Zugabe muss auch an Wochenendtagen erfolgen. Das Substrat wird über ein kopfseitig angeordnetes Tauchrohr zugegeben; eine adäquate Menge an Gärrest wird vorher entnommen oder wird nach dem Prinzip von kommunizierenden Röhren am Fermenter verdrängt. Falls notwendig, können auftretende Druckunterschiede über einen mit Biogas gefüllten Gassack, der zeitweise an den Behälter angeschlossen wird, ausgeglichen werden. Es ist sicherzustellen, dass das Füllvolumen des Fermenters konstant bleibt.

Vor der Reaktorbeschickung wird das Gärsubstrat allgemein mit einer geringen Menge Gärrückstand vermengt, um die Substratzugabe zu erleichtern und eine schnelle Vermischung mit dem Reaktorinhalt zu erreichen. Sofern das Substrat einen hohen biologisch nicht abbaubaren Feststoffanteil enthält, muss das Substrat zur Einhaltung eines konstanten Trockenmassegehalts im Reaktor vorher mit Wasser oder abgetrennter Prozessflüssigkeit verdünnt werden. Die bei Verdünnung mit Wasser erzielten Daten geben dabei Auskunft über das reine Abbau- und Gärverhalten des Substrats. Hingegen werden bei der Rückführung von Gärflüssigkeit die durch eine Anreicherung von Nährstoffen und anderen gelösten Komponenten möglicherweise verursachten Hemmeffekte mit erfasst, die für das Abbau- und Gärverhalten unter Praxisbedingungen bestimmend sein können.

Für eine ausreichende Vermischung und Entgasung genügt allgemein ein Rühren bei niedrigen Drehzahlen von 30 min^{-1} bis 100 min^{-1} . Sofern das Substrat nicht zur Entmischung neigt, ist ein kurzzeitiges Rühren von wenigen Minuten pro Stunde ausreichend. In der Regel kann auf eine pH-Regelung verzichtet werden, da sich selbst bei Einsatz von Substraten mit sehr niedrigem pH-Wert ein stabiler Wert von $\text{pH} > 7$ einstellt, sofern ein ausgewogenes C/N-Verhältnis vorliegt und der Prozess nicht biologisch überlastet wird. Die täglich produzierte Gasmenge wird in einer Gasburette oder mittels Gasbeutel aufgefangen und anschließend einer Gasmessstrecke zur Bestimmung der Hauptbestandteile zugeführt (Bild 13), sofern die Gasmessung nicht in die Versuchsanlage online integriert ist (Abschnitt 9.2.2, Bild 15).

will be determined by the inhomogeneity and the chunkiness of the substrates.

Due to the particle sizes used, only in exceptional cases can the fermentation substrate be added by means of pumps or feed rams. For this reason, reliable metered dispensing at the laboratory scale is usually only possible when the substrate is weighed externally and added by hand, which for practical work-related reasons can, in general, only be done once or twice daily (and should also be done at weekends). Substrate is added via a dip tube located at the head end; a sufficient quantity of digestate is first removed, or is expelled from the fermenter according to the principle of communicating vessels. Where necessary, pressure differentials can be equalised via a bag filled with biogas, which is connected to the container from time to time. It is important to ensure that the filled volume of the fermenter remains constant.

The fermentation substrate is generally mixed with a small quantity of digestate before being fed into the reactor in order to make adding substrate easier and ensure rapid mixing with the reactor contents. If the substrate has a high biologically non-degradable solids content, the substrate will need to be diluted first with water or extracted process liquid in order to ensure the dry matter content in the reactor is kept constant. The data obtained when there is dilution with water will provide information about the pure degradation and fermentation behaviour of the substrate. In contrast, when fermentation liquid is fed back in, the inhibitory effects that may be caused by enrichment with nutrients and other dissolved components will also be recorded, and these can be of decisive importance to degradation and fermentation behaviour on the industrial scale.

In general stirring at low speeds between 30 min^{-1} and 100 min^{-1} will suffice to ensure adequate mixing and degassing. If the substrate does not tend to unmix, a short period of stirring of just a few minutes each hour will be sufficient. As a rule it is possible to dispense with pH regulation, since a stable pH above 7 will establish itself automatically when substrates with very low pH values are used, provided there is a balanced C/N ratio and the process is not biologically overloaded. The quantity of gas produced each day is collected in a gas burette or gas bags and then sent to a gas measurement section to determine the main components (Figure 13) unless on-line gas measurement is integrated into the test apparatus (Section 9.2.2, Figure 15).

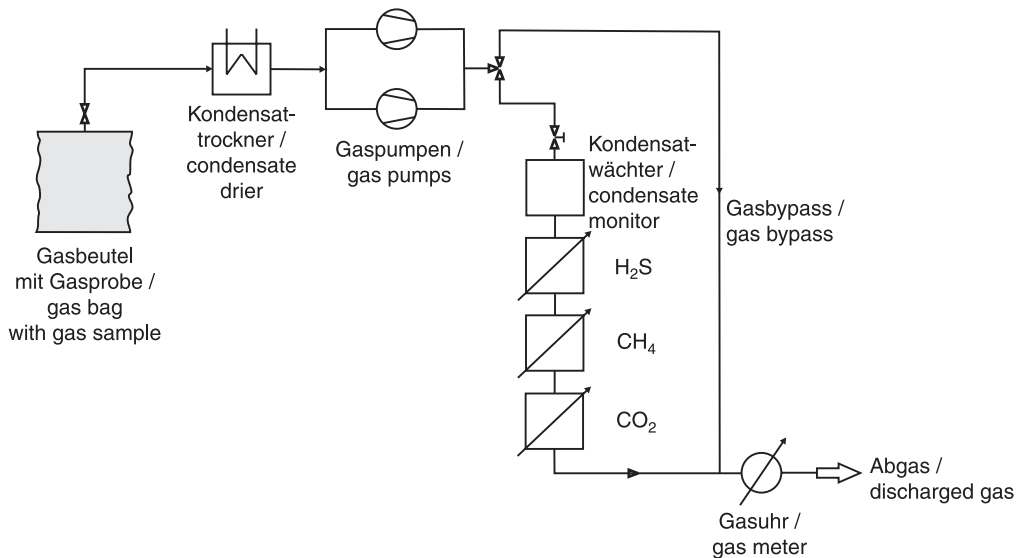


Bild 13. Messstrecke zur Gasqualitäts- und Volumenbestimmung

Figure 13. Measurement section for determining gas quality and volume

Hierzu ist das Gas zunächst zu trocknen und mittels Gaspumpen den Analysatoren für Methan, Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff zuzuführen. Zur Ermittlung des Gasvolumens wird das Gas anschließend über einen Präzisionsgaszähler abgeführt. Hierbei sind auch die Gastemperatur und der Luftdruck zu erfassen, um das Gasvolumen auf Normbedingungen umrechnen zu können.

First, the gas should be dried and then fed via gas pumps to the analysers for methane, carbon dioxide and hydrogen sulphide. The gas is then taken off via a precision gas meter in order to determine the gas volume. The gas temperature and the air pressure should also be recorded, in order to be able to convert the gas volume to standard conditions.

Kontinuierliche Gärversuche können unterschiedliche Ziele haben und die Durchführung muss dem Versuchsziel angepasst werden. Im Folgenden wird die Anfahrphase zum Versuchsbeginn bis zur Einstellung der Zielparameter eines Versuchs beschrieben.

Continuous fermentation tests can have a variety of objectives, and they should be conducted in accordance with each particular one. Below we describe the start-up phase from the beginning of a test until the target parameters have been set.

Zu Versuchsbeginn wird der Fermenter in der Regel mit einem Inokulum befüllt, der – wenn möglich – aus einer Praxisbiogasanlage stammt, die bei einer Raumbelastung, die der Zielraumbelastung gleicht, betrieben wird und möglichst eine ähnliche Zusammensetzung der zu untersuchenden Substrate aufweist. Beim Betreiber der Praxisbiogasanlage sollte in Erfahrung gebracht werden, ob Zuschlagstoffe (z.B. Spurenelemente) verwendet werden. Falls ja, sind sie auch im Versuch einzusetzen. Dieses Inokulum ist schnellstmöglich in den Fermenter einzubringen und zu temperieren. Der Fermenter sollte mit Stickstoff gespült werden, um anaerobe Verhältnisse herzustellen.

At the beginning of the test the fermenter is usually filled with inoculum, which – if possible – comes from an industrial biogas plant run with a loading rate per unit volume equal to the target one, and as far as possible has a similar composition to that of the substrates being investigated. Information should be sought from the operator of the industrial biogas plant as to whether additives (e.g. trace elements) are being used. If so, they should also be used in the test. This inoculum should be introduced into the fermenter as quickly as possible and the temperature controlled. The fermenter should be flushed with nitrogen, in order to create anaerobic conditions.

Die Fütterung beginnt nach nicht mehr als ein bis zwei Tagen Ruhe. Bei hohen Raumbelastungen (größer 4) der Praxisbiogasanlage sollte die Startraumbelastung im Versuch ca. 20 % kleiner gewählt werden; in allen anderen Fällen kann sofort mit der Raumbelastung der Praxisanlage begonnen werden. Die Fütterung erfolgt dann mit der gewünschten Substrat-

Feeding starts after no more than a day or two of rest. Where the loading rate per unit volume at the industrial biogas plant is high (over 4), the starting rate in the test should be chosen to be ca. 20 % lower; in all other cases, the test can start immediately with the loading rate of the industrial plant. Feeding then proceeds with the chosen substrate mixture at a constant

mischung bei konstanter Raumbelastung, bis sich über mindestens sechs bis acht Tage konstante Prozessparameter einstellen. Als Parameter zur Bewertung der Prozessstabilität eignen sich besonders der FOS/TAC-Wert oder die Konzentration an flüchtigen organischen Säuren. Wenn über zehn Tage konstante Messwerte vorliegen, kann die Raumbelastung für mindestens 14 Tage um 0,5 Einheiten erhöht werden (Bild 14). Dies wird so lange wiederholt, bis der Zielzustand erreicht ist. Bei einem anhaltenden Ansteigen der Säurenkonzentration oder des FOS/TAC-Werts sollte die Beschickungsmenge reduziert werden, um eine allzu starke Versäuerung zu vermeiden. Wenn zusätzlich zu der Versäuerung der pH-Wert unter 6,8 oder die Methanproduktion fallen, ist die Beschickung einzustellen, bis die Säuren abgebaut sind. Stehen FOS/TAC oder Konzentration an organischen Säuren nicht zur Verfügung, kann der Zustand des biologischen Prozesses über eine kontinuierliche Messung der täglichen Methanproduktion P_{CH_4} und Biogaszusammensetzung überwacht werden. Es empfiehlt sich, hierbei auch den pH-Wert im Fermenter zu überwachen. Auch hier sind konstante Messwerte und eine Methankonzentration größer 50 % ein Zeichen für einen stabilen Betrieb. Langsame Anreicherungen von Säuren können auf diesem Wege allerdings nicht detektiert werden.

Muss bei der verwendeten Startkultur eine Umstellung des Substrats erfolgen, ist die neue Substratmischung während mindestens einer Verweilzeit konstant zu füttern.

In den meisten Fällen kann alle 14 Tage eine Erhöhung der Raumbelastung vorgenommen werden. Soll die Grenzbelastung des Prozesses ermittelt werden, wird die Steigerung der Raumbelastung so lange fortgeführt, bis die spezifische Gasproduktivität bei Er-

loading rate, until constant process parameters have been reached over at least six to eight days. The parameters especially suitable for evaluating process stability are the FOS/TAC and the concentration of volatile organic acids. Once constant measurements have been obtained over ten days, the loading rate can be increased by 0,5 units for at least 14 days (Figure 14). This is repeated until the target status has been reached. Where there is an ongoing rise in acid concentration or FOS/TAC, the feed quantity should be reduced in order to avoid excessive acidification. If in addition to acidification, the pH value falls below 6,8 or methane production decreases, feeding should be stopped until the acids have been degraded. If the FOS/TAC or concentration of organic acids are not available, the status of the biological process can be monitored by means of continuous measurement of the daily methane production P_{CH_4} and the biogas composition. It is then advisable also to monitor the fermenter's pH value. Here too, constant measurements and a methane concentration above 50 % are a sign of stable operation. Slow enrichment of acids, however, cannot be detected in this way.

If the substrate needs to be changed over with the starting culture being used, the new substrate mixture should be fed constantly for at least one residence time.

In most cases, the loading rate can be increased every 14 days. If the maximum loading rate of the process needs to be found, increasing the loading rate is continued until the specific gas productivity no longer increases, or even drops, when the loading rate is in-

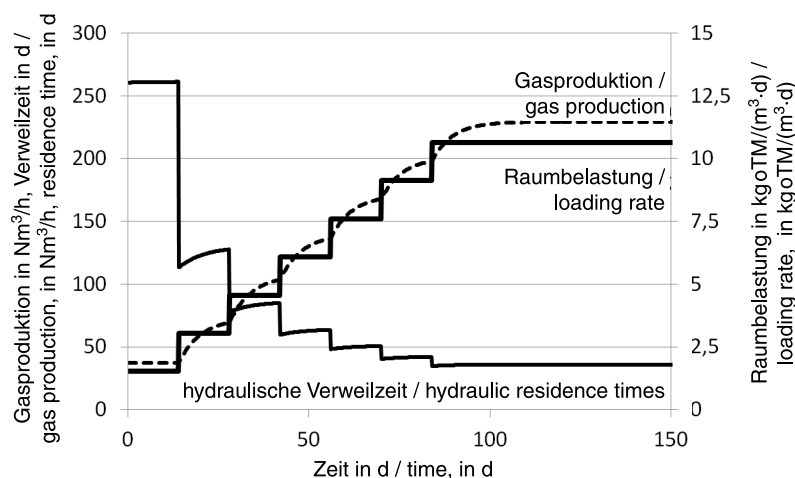


Bild 14. Zeitlicher Verlauf eines kontinuierlichen Gärversuchs – Darstellung des zeitlichen Verlaufs eines Gärversuchs zur Ermittlung der maximal erreichbaren organischen Raumbelastung anhand der gemessenen spezifischen Biogasproduktion

Figure 14. Time plot of a continuous fermentation test – the progress of a fermentation test to determine the maximum achievable organic loading rate per unit volume using the measured specific biogas production

höhung der Raumbelastung nicht weiter zunimmt oder sogar abnimmt oder bis der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren und der FOS/TAC-Wert irreversibel ansteigen. Als Stabilitätsgrenzwerte wird bei Essigsäure eine Konzentration von maximal 3000 mg/l und bei Propionsäure von maximal 1000 mg/l angegeben. Bei Erreichen der Belastungsgrenze ist mit einem sehr schnellen Anstieg der Säurekonzentration zu rechnen.

Solange die Gasproduktivität mit steigender Raumbelastung zunimmt und solange kein deutlicher Anstieg der Fettsäurekonzentration im Gärmedium festgestellt wird, ist die Abbaukapazität des Systems größer als die zugeführte Fracht, sodass aus den gewonnenen Gasertragsdaten der erzielbare Abbaugrad errechnet werden kann. Dabei ist zu beachten, dass sich die Substrateigenschaften im Reaktor zum Zeitpunkt der Erhöhung der Raumbelastung nicht im stationären Gleichgewicht befinden, da dieser Zustand erst nach Ablauf von mindestens drei hydraulischen Verweilzeiten erreicht ist. Die Berechnung des Abbaugrads über eine Massebilanzierung des Zu- und Ablaufs ist daher erst bei Erreichen des stationären Zustands möglich.

Auch für die Beprobung des Reaktorablaufs müssen mindestens drei hydraulische Verweilzeiten abgewartet werden, wodurch sich der Zeitaufwand für die kontinuierlichen Gärversuche unverhältnismäßig stark erhöht. Daher wird in der Regel auf eine Berechnung des Abbaugrads über die Bilanzierung der Substratphase verzichtet.

In Abhängigkeit vom Untersuchungsziel werden die Reaktoren im mesophilen oder thermophilen Temperaturbereich betrieben. Sofern überprüft werden soll, ob der Abbau durch einen Mangel an Nährstoffen oder Spurenelementen limitiert wird, kann zusätzlich eine Spurenelement-/Nährstofflösung kontinuierlich zudosiert werden. Auch die Wirkung anderer Prozesshilfsstoffe (z.B. Enzyme) kann mit diesem System getestet werden.

9.2.2 Komplexer kontinuierlicher Gärtest

Das Verfahrensfließbild eines komplexen anaeroben Gärtests in Bild 15 zeigt exemplarisch die versuchstechnischen Möglichkeiten zur experimentellen Untersuchung auch komplizierter prozesstechnischer Zusammenhänge. Dargestellt ist der Versuchsaufbau für die Untersuchungen eines Zweiphasenprozesses mit getrennter Hydrolyse und Methanisierung. Dazu wird das Substrat zuerst in der Hydrolysestufe unter definierten Prozessbedingungen mikrobiell verflüssigt und versäuert. Dieses Hydrolysat wird dann der Methanisierungsstufe als eigentlichem Methanbildungsprozess zugeführt. Diese Prozessführung ist

creased, or until the volatile fatty acids content or the FOS/TAC rise irreversibly. A maximum concentration of 3000 mg/l is quoted as the stability limit for acetic acid, and 1000 mg/l for propionic acid. A very rapid rise in acid concentration should be expected when the loading limit is reached.

As long as gas productivity increases with increasing loading rate per unit volume, and as long as no significant rise in fatty acid concentration in the fermentation medium has been detected, the system's degradation capacity will exceed the supplied feed and it will be possible to calculate the achievable level of degradation from the obtained gas yield data. It should be borne in mind that the substrate properties in the reactor at the time the loading rate was increased are not in steady-state equilibrium since this state is reached only once at least three hydraulic residence times have elapsed. Calculating the level of degradation by balancing the input and output masses, therefore, is possible only once the steady state has been reached.

Also, before sampling activity in the reactor, it is necessary to wait at least three hydraulic residence times; this means a disproportionately marked increase in the time required for continuous fermentation tests. Accordingly the degree of degradation is not usually calculated by means of balancing of the substrate phase.

Depending on the purpose of testing, the reactors are run either in the mesophilic or in the thermophilic temperature range. If a check is to be made to see whether degradation is being limited by a lack of nutrients or trace elements, a solution of trace elements or nutrients can also be added on a continuous basis. Also the effect of other process aids (e.g. enzymes) can be tested with this system.

9.2.2 Complex continuous fermentation test

The process flow chart of a complex anaerobic fermentation test in Figure 15 shows by way of example the test possibilities available for experimental investigation of contexts which are complex from the process-engineering point of view. The diagram shows a test set-up for investigating a two-phase process with separate hydrolysis and methanation. The substrate is first microbially liquefied and acidified in the hydrolysis stage under defined process conditions. This hydrolysate is passed on to the methanation stage as the actual methane formation process. This type of process control is problem-specific

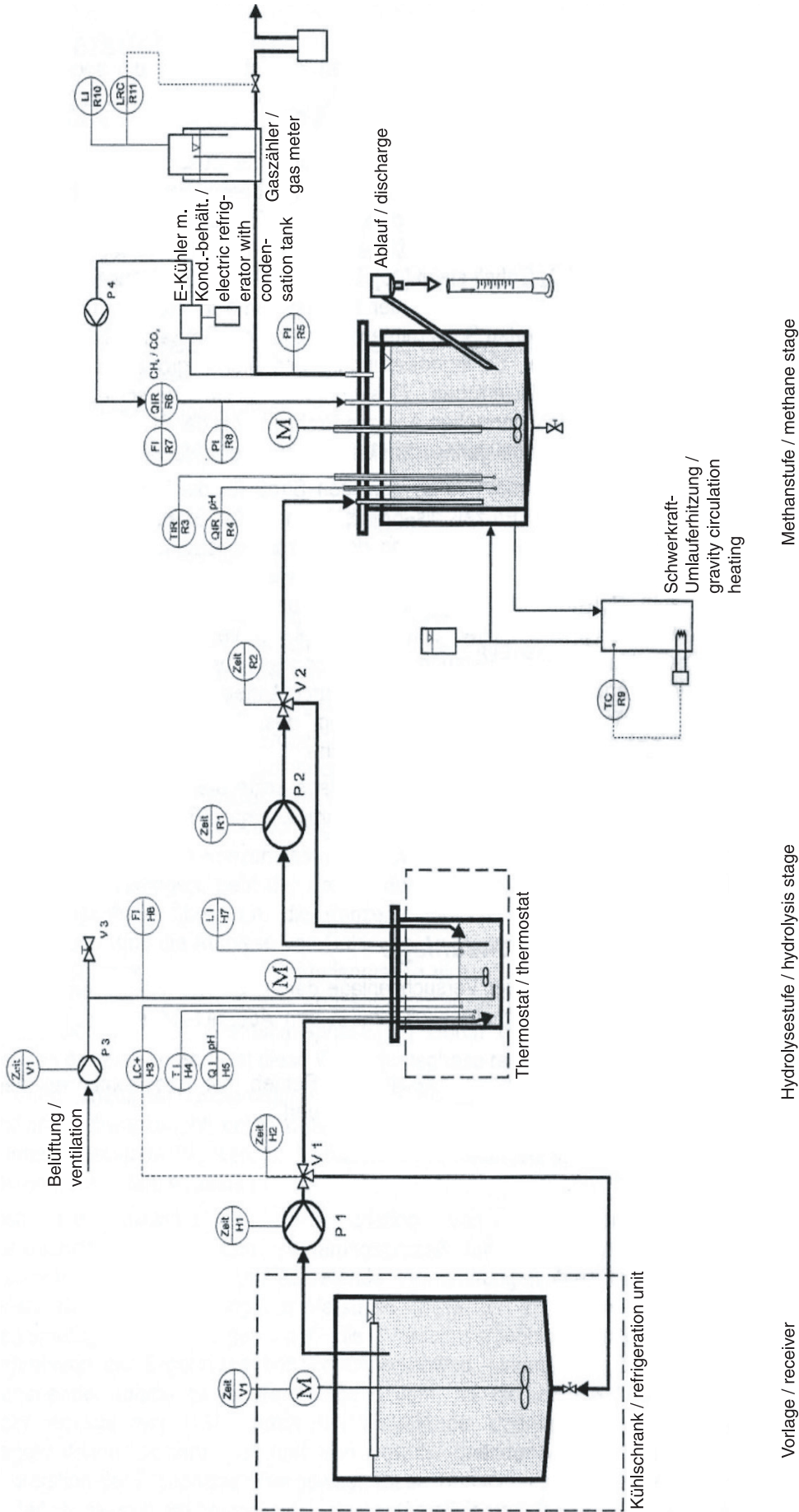


Bild 15. Beispiel eines komplexen Versuchsstands zur zweistufigen Vergärung /
Figure 15. Example of a complex test rig for two-stage fermentation

problemspezifisch und nicht zwingend. Bei einer Substratdosierung direkt in den Methanisierungsreaktor wird dieser als Mischgärung mit simultaner Hydrolyse und Methanisierung betrieben.

Der Substratdurchlauf ist automatisiert, ebenso die Temperierung der Gärstufe. Online gemessen werden Temperaturen und pH-Werte sowie Gasmenge und -zusammensetzung (CH_4 , CO_2 ; weitere Komponenten sind möglich wie H_2S , NH_3 , O_2 , N_2 , CO , H_2).

Mit labortechnischen Mitteln ist das Versuchsmaterial so aufzubereiten, dass es in der verfügbaren Versuchsanlage einsetzbar ist. Rohzustand, Aufbereitung und Gär suspension sind zu dokumentieren, um die späteren Ergebnisse bezüglich ihrer Praxisrelevanz bewerten zu können.

Die Beschickung des Reaktors bzw. die Entnahme aus dem Reaktor erfolgt in der Regel in Intervallen (quasikontinuierlich), da bei den geringen Absolutmengen eine kontinuierliche Förderung kaum realisierbar ist. Während bei einfachen Versuchsanlagen die Dosierung meist von Hand (Abschnitt 9.2.1) ein- oder mehrmals tagsüber erfolgt, haben komfortablere Anlagen eine Automatikdosierung mit frei programmierbaren Dosierintervallen.

Auch kontinuierliche Messungen in der Gasphase sind wegen der geringen anfallenden Gasmengen mit handelsüblichen Gasanalytoren nur schwer möglich. Hier kann man sich helfen, indem eine größere Gasmenge über den Reaktorkopf im Kreislauf gefördert wird. In diesem Gasstrom arbeiten dann die Detektoren. Dieser Gasstrom muss jedoch kontinuierlich gekühlt werden (z.B. Peltier-Gaskühler), um Feuchtigkeit auszukondensieren und für die Messung ein trockenes Gas bereitzustellen. Das Kondensat kann in den Reaktor zurückgeführt werden oder die entfernte Wassermenge muss in der Massenbilanz berücksichtigt werden. Alternativ können hier auch semikontinuierliche Messungen durchgeführt werden, wenn das gebildete Gas in Zwischenspeichern (z.B. Gassäcken) gesammelt wird.

Während physikalische Messgrößen alternativ an der Versuchsanlage oder aus gezogenen Proben im Labor gemessen werden können, ist die chemische und chromatografische Messung in der Regel an die Probenauswertung im Labor gebunden. Je nach Versuchsziel kann eine Vielzahl von Einzelanalysen erforderlich werden.

- gerätetechnisch online oder offline ermittelbare Messgrößen:
 - Füllstände, Temperaturen, pH-Werte, Dosiermengen und Mischzeiten sowie momentane und kumulative Gasmengen

and not mandatory. When substrate is dispensed directly into the methanation reactor, it will be operated as a mixed fermenter with simultaneous hydrolysis and methanation.

Passage of the substrate is automated, as is temperature control of the fermentation stage. Temperatures and pH values are measured on-line as are gas quantity and composition (CH_4 , CO_2 ; further components are possible such as H_2S , NH_3 , O_2 , N_2 , CO , H_2).

The test material should be prepared using laboratory equipment such that it can be used in the test installation which is available. Raw state, preparation and fermentation suspension must be documented to permit evaluation of subsequent results with regard to their practical relevance.

The reactor is usually loaded and unloaded at intervals (quasi-continuously), since continuous passage through the reactor is hardly feasible with the small absolute quantities involved. Whereas simple test installations are usually loaded manually (see Section 9.2.1) once or several times a day, installations which are easier to run are equipped with automatic dispensers with programmable dosing intervals.

Continuous measurements in the gas phase are also very difficult to implement in practice with proprietary gas analysis units, due to the small gas quantities involved. One remedy is to put a larger quantity of gas into circulation via the reactor head. The detectors will work within this gas flow; it will, however, need to be cooled continuously (e.g. with a Peltier gas cooler) to condense out moisture and to make a dry gas available for measurement. The condensate can be returned to the reactor or the amount of the water removed must be taken into account in the mass balance. Alternatively, here too it is possible to conduct semi-continuous measurements, when the formed gas is collected in intermediate containers (e.g. bags).

While physical measured variables can be measured either in the test installation or from samples in the laboratory, chemical and chromatographic measurement usually has to be carried out by evaluating samples in the laboratory. Depending on the test's objective, a large number of individual analyses may be required:

- measured variables which can be obtained via instruments online or offline:
 - fill levels, temperatures, pH values, metered quantities and mixing times as well as instantaneous and cumulative gas quantities

- kontinuierliche Messung der Gasmenge und -zusammensetzung (CH₄, CO₂)
- chromatografische Onlinemessungen des Spektrums organischer Säuren oder von Spurengaskomponenten sowie der Einsatz von Flüssigphasen-Elementaranalysatoren und CSB-, TOC-, KN-Titrationsautomaten
- Probenanalytik im Labor:
(Hier ist das gesamte analytische Spektrum der Wasserchemie einsetzbar, wobei die hohen Feststoffgehalte der Gärproben Modifikationen der Standardanalysevorschriften erfordern.)
 - Trockenrückstand (*TR*) und Glühverlust (*GV*) einer Probe stellen das Minimum der analytischen Probenbeschreibung dar; zusätzlich können – je nach Substrat und Versuchsziel – weitere zu analysierende Größen hinzukommen.
 - fotometrisch messbare Stoffkonzentrationen unter Einsatz konfektionierter Test-Kits (CSB, KN, NH₄-N und weitere Stoffe)
Durch hohen partikulären Feststoffanteil und Eigenfärbung der Probe können aber Messabweichungen auftreten.
 - Organische Säuren werden als Summe wasserdampf-flüchtiger Säuren aus der Probe überdestilliert oder sind als aussagekräftigeres chromatografisches Säurespektrum ermittelbar.
 - Schwermetallgehalte werden mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) oder optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) bestimmt.
- Mikrobiologische Untersuchungen können nur in darauf spezialisierten Labors erfolgen. Die Ermittlung biokinetischer Konstanten wie Wachstumsraten, Ausbeutekoeffizienten, Hemmkonstanten nach den gängigen Modellbeziehungen der Mikrobiologie ist für anaerob behandelte Organikschlämme problematisch, da die analytische Differenzierung der organischen Trockenmasse in Substratanteil und Bakterienbiomasse nur unvollkommen möglich ist.
- Verdaulichkeitsanalysen
Die Klassifizierung der feststoffreichen Gärsubstrate analog der Weender- oder Van-Soest-Analyse erfordert darauf spezialisierte Labors. Rohfaser-, Rohprotein- und Fettbestimmungen nach Standardanalytik können Anhaltswerte zu Verwertbarkeit und energetischem Potenzial liefern.
- elementaranalytische Untersuchungen
Massenanteile C, H, O, N, S, P des organischen Anteils eines Substrats zur Aufstellung der Brutosummenformel sind ermittelbar. Daraus lassen
 - continuous measurement of the gas quantity and composition (CH₄, CO₂)
 - chromatographic on-line measurements of the spectrum of organic acids or of trace-gas components as well as the use of liquid-phase elemental analysers and CSB, TOC, KN automatic titrators
- sample analysis in the laboratory:
(The entire analytic spectrum of hydrochemistry can be used here although the high solids contents of the fermentation samples mean that revision of the standard analysis regulations will be necessary.)
 - Dry residue (*TR*) and ignition loss (*GV*) in a sample are the minimum level of analytic sample description; in addition, depending on the substrate and the objective of the test, other variables may also need to be analysed.
 - photometrically measurable substance concentrations with the use of prepared test kits (CSB, KN, NH₄ N, and other substances)
Measuring variations may occur due to a high particular solids content and the inherent coloration of the sample.
 - Organic acids are overdistilled as the total of steam-volatile acids from the sample or can be determined as a chromatographic acids spectrum with a higher informational content.
 - Heavy-metal contents are determined by means of atomic absorption spectrometry (AAS), or mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) or optical emission spectrometry (ICP-OES).
- Microbiological investigations can only be carried out in specialist laboratories. Determining biokinetic constants such as growth rates, yield coefficients and inhibition constants on the basis of currently modelled relationships in microbiology is problematic in the case of anaerobically treated organic sludge, since analytical differentiation of the organic dry mass in the substrate fraction and the bacterial biomass is possible only to a limited extent.
- digestibility analysis
Classification of fermentation substrates with a high solids content similar to Weender or van Soest analysis requires specialist laboratories. Determining raw fibre, raw protein and fat content by standard analytical methods can provide guideline values as regards utilisation and energy potential.
- elemental-analytical investigations
Elemental-analytical investigations into the titrimetric proportions of C, H, O, N, S and P in the organic part of a substrate can be carried out in or-

sich über die Stöchiometriebeziehungen die maximale Biogasausbeute und -zusammensetzung (Buswell-Formel) und der theoretisch notwendige Oxidationssauerstoff (CSB) gewinnen. Damit sind die experimentell ermittelten Gärparameter verifizierbar. Die elementaranalytischen Untersuchungen erfordern dafür ausgerüstete Labors.

- Umweltschadstoffe
BTEX-, AOX-Verbindungen und weitere Schadstoffkomponenten werden mit spezieller gaschromatografischer Spurenanalytik untersucht. Wegen des hohen Messaufwands und der umstrittenen Aussagekraft der Ergebnisse gehört ihre Ermittlung nicht zum Standardanalysenprogramm eines Gärversuchs.

9.3 Versuchsauswertung

Das produzierte Biogasvolumen und die Biogaszusammensetzung sind in der Regel genauer und einfacher zu bestimmen als der Restgehalt des Substrats im Gärrest. Deshalb wird empfohlen, den Substratabbau auf der Grundlage der Biogasproduktion und der zugeführten Substratmenge zu ermitteln. Folgende Bilanzierungsmethoden sind hierfür geeignet:

- Kohlenstoffbilanz
- CSB-Bilanz
- oTM-Bilanz
- Frischmassebilanz

Für diese Methoden sind neben der Analyse des Substrats und der Bestimmung seiner zugeführten Masse nur die täglichen Messungen des Gasertrags und der Gaszusammensetzung durchzuführen. Das gemessene Gasvolumen muss dann auf Normbedingungen (273 K, 1013 hPa) trockenen Gases umgerechnet werden. Da sich in der Praxis oft zeitliche Verschiebungen des Beschickungszeitpunkts ergeben, muss bei der Berechnung der täglichen Gasproduktion entweder unter Berücksichtigung der über den Tagesverlauf abnehmenden Gasbildungsrate rechnerisch auf 24 h abgeglichen werden, oder es dürfen nur Mittelwerte über mehrere Tage (mindestens sieben) verwendet werden.

In einer Kohlenstoffbilanz wird aus der Anzahl der Mole an CH_4 und CO_2 im gebildeten Biogas und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Substrat zur Neubildung von Bakterienmasse verwendet wird (Tabelle 9), in erster Näherung der Abbau des TOC des zugeführten Substrats berechnet. Will man den TOC-Abbau genauer ermitteln, ist zusätzlich die Zunahme des anorganischen Kohlenstoffs (TIC) im Gärrest

der to set up the empirical formula. From this we can obtain, via the stoichiometric relationships, the maximum biogas yield and composition (Buswell's formula) and the oxidation oxygen theoretically required (CSB). This means that the fermentation parameters determined experimentally can be verified. Elemental-analytical investigations require laboratories which are equipped for this.

- environmental pollutants
BTEX and AOX compounds and other polluting components are investigated using special gaschromatographic trace analysis. Due to the high cost of measurement and the disputed informativeness of the results, their measurement does not form part of the standard analytical programme of a fermentation test.

9.3 Interpretation of test results

The produced volume of biogas and the biogas composition can usually be determined more precisely and simply than the final content of substrate in the digestate. It is recommended, therefore, that substrate degradation be determined on the basis of biogas production and the quantity of substrate which was put in. The following balancing methods are suitable for this purpose:

- carbon balance
- CSB balance
- oTM balance
- fresh mass balance

For these methods, in addition to analysis of the substrate and determining its input mass, it is necessary only to make daily measurements of the gas yield and the gas composition. The measured gas volume needs to be converted to standard conditions (273 K, 1013 hPa) for a dry gas. In practice, often the loading time is not maintained consistently from one occasion to the next. This needs to be either compensated for mathematically over 24 hour-periods when calculating the daily gas production, taking into account the gas formation rate which decreases over the course of a day; or alternatively, only mean values calculated over several days (at least seven) may be used.

In carbon balancing, the degradation of the TOC of the input substrate is calculated as a first approximation from the number of moles of CH_4 and CO_2 present in the biogas which has formed, taking into consideration the fact that substrate is used for fresh creation of bacterial mass (Table 9). If the TOC degradation is to be determined more precisely, the increase in the inorganic carbon (TIC) in the digestate

(gelöstes CO₂ und Carbonate) zu berücksichtigen, die ebenfalls auf den TOC-Abbau des Substrats zurückzuführen ist.

Tabelle 9. Ausbeutekoeffizienten Y_{XS} anaerober Mikroorganismen

Mikroorganismen	Substrat	Ausbeutekoeffizient Y_{XS} in % (gTM/gSubstrat)
Fermentative	Glukose (ethanolische Gärung)	14,7 %
	Glukose (gemischte Gärung)	4,3 % ± 1,0 %
	Glycerol (gemischte Gärung)	4,3 %
Acetogene	Propionsäure	3,5 %
Methanogene	Essigsäure	2,9 % ± 1,4 %
	Methanol	12,3 % ± 1,8 %
	Ameisensäure	3,1 % ± 0,4 %
	CO ₂ + 4H ₂	2,7 % ± 1,7 %

Die Biomasseausbeute hängt von der ATP-Ausbeute des Energiestoffwechsels ab. Je mehr ATP pro mol umgesetztes Substrat gebildet werden kann, desto mehr Biomasse wird gebildet. Für den ungehemmten Biogasprozess kann ein Ausbeutekoeffizient von 5 % für den fermentativen Schritt und 3 % für den methanogenen Schritt angenommen werden. Da die Stoffwechselendprodukte der fermentativen Mikroorganismen die Edukte der methanogenen Mikroorganismen sind, erhöht sich die Biomasseausbeute des Gesamtprozesses. Vernachlässigt man die Bildung von höheren Gärsäuren, die durch acetogene Mikroorganismen unter erneutem Biomassezuwuchs abgebaut werden müssten, ergibt sich eine Biomasseausbeute für den Gesamtprozess von rund 8 % nach Gleichung (15):

$$Y_{XS} = Y_{XS,F} + (1 - Y_{XS,F}) \cdot Y_{XS,M} = 5 \% + (100 \% - 5 \%) \cdot 3 \% \approx 8 \% \quad (15)$$

Dabei ist

- Y_{XS} substratbezogener Ausbeutekoeffizient für die Biomasse x in kgTM/kg_{Substrat}
- $Y_{XS,F}$ Ausbeutekoeffizient für die fermentativen Mikroorganismen
- $Y_{XS,M}$ Ausbeutekoeffizient für die methanogenen Mikroorganismen

Die Kohlenstoff-Bilanz hat den Vorteil, dass ihr methodischer Ansatz Aussagen über den Anteil des Substrats zulässt, der vollständig abgebaut wird – und dies uneingeschränkt von der Art des Substrats mit der gleichen Genauigkeit. Ferner ist keine Analyse des Biogases auf seine Bestandteile notwendig, sofern durch die Art des zugeführten Substrats sicher-

(dissolved CO₂ and carbonates) will also have to be included as this also results from the degradation of the TOC of the substrate.

Table 9. Yield coefficients of anaerobic microorganisms

Microorganisms	Substrate	Yield coefficients Y_{XS} in % (gTM/g substrate)
fermentative	glucose (ethanolic fermentation)	14,7 %
	glucose (mixed fermentation)	4,3 % ± 1,0 %
	glycerol (mixed fermentation)	4,3 %
acetogenic	propionic acid	3,5 %
methanogenic	acetic acid	2,9 % ± 1,4 %
	methanol	12,3 % ± 1,8 %
	formic acid	3,1 % ± 0,4 %
	CO ₂ + 4H ₂	2,7 % ± 1,7 %

The biomass yield depends on the ATP yield of the energetic metabolism. The more ATP can be formed per mole of converted substrate, the more biomass is formed. For the uninhibited biogas process, a yield coefficient of 5 % can be assumed for the fermentative stage and 3 % for the methanogenic stage. Since the metabolic products of the fermentative microorganisms are the reagents of the methanogenic ones, the biomass yield of the overall process is increased. If we neglect the formation of higher fermentation acids, which need to be degraded by acetogenic microorganisms with new biomass increase, the biomass yield of the overall process is ca. 8 % according to Equation (15):

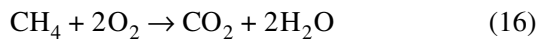
where

- Y_{XS} substrate-based yield coefficient for the biomass x , in kgTM/kg_{Substrate}
- $Y_{XS,F}$ yield coefficient for the fermentative microorganisms
- $Y_{XS,M}$ yield coefficient for the methanogenic microorganisms

The advantage offered by the carbon balance is that its methodical approach means that information is obtained about the proportion of the substrate which is completely degraded and this at the same level of accuracy, not limited by the kind of substrate. Furthermore, analysis to identify the components of the biogas is not necessary, provided it has been ensured,

gestellt ist, dass das gebildete Biogas weitgehend nur aus CH_4 , CO_2 und Wasserdampf zusammengesetzt ist. Von Nachteil ist der hohe Analysenaufwand und die entsprechenden Anforderungen an die Qualifikation des Laborpersonals, insbesondere wenn aus Gründen der Genauigkeit die Änderung des TIC (gesamter inorganischer Kohlenstoff) im Gärrest zu bestimmen ist, oder wenn inhomogene Feststoffe vergoren werden.

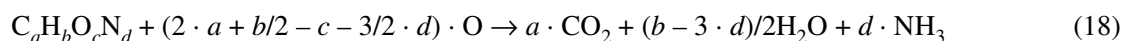
Die CSB-Bilanz ist eine Art Bilanz der stofflich gebundenen Energie. Aus der täglichen Messung des Gasertrags und der Gaszusammensetzung kann unmittelbar die Methanausbeute ($\text{CH}_4/\text{kg}_{\text{Substrat,zu}}$) sowie die Methanproduktivität ($\text{CH}_4/(\text{Arbeitsvolumen} \cdot \text{d})$) ermittelt werden. Ferner muss die CSB-Fracht des eingesetzten Gärsubstrats bekannt sein. Für die Methanoxidation gilt Gleichung (16):



Für die Oxidation von 1 mol CH_4 werden 2 mol O_2 (das heißt 64 g Sauerstoff) gebraucht. Wird der für ein 1 mol CH_4 benötigte Oxidationssauerstoff als theoretisch ermittelbarer CSB definiert, bedeutet dies, dass 1 mol CH_4 einem CSB von 64 g entspricht. Unter Berücksichtigung des Molvolumens von 22,4 ℓ_{N} /mol folgt Gleichung (17):

$$22400 \text{ ml}_{\text{N}} \text{CH}_4/64 \text{ gCSB} = 350 \text{ ml}_{\text{N}} \text{CH}_4/\text{gCSB} \quad (17)$$

Der CO_2 -Anteil des Biogases ist dabei für eine CSB-Bilanz nicht relevant, da CO_2 ausschließlich aus bereits oxidiertem Kohlenstoff besteht. Ein entsprechender Vergleich der Stöchiometrie oxidierter organischer Verbindungen (Gleichung (18)) mit der anaeroben Umsatzbilanz nach *Buswell* (siehe Gleichung (1)) bestätigt das Ergebnis.



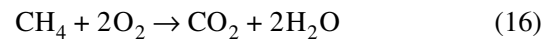
Für Glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180 \text{ g/mol}$ als einfache organische Verbindung ergibt sich der CSB (Oxidationssauerstoff) zu 1,067 gO_2/goTM . Anaerob umgesetzt ergeben sich 3 mol CH_4 und 3 mol CO_2 . Dies führt zu einem Gasertrag von 0,747 ℓ_{N}/g umgesetzte Kohlenhydrate mit 50 % Volumenanteil Methan.

Andererseits errechnet sich über den CSB der Verbindung, das Methanäquivalent je umgesetzte CSB-Einheit und den Methananteil im Gas ebenfalls $(1,067 \cdot 0,35)/0,5 = 0,747 \ell_{\text{N}}$ Biogas je g umgesetzte organische Substanz. Damit bestätigt sich die CSB-Relevanz der Methanbildung.

Die CSB-Bilanz ist vor allem im Bereich der anaeroben Abwasserreinigung ein weit verbreiteter Summenparameter zur Bewertung der Reinigungsleistung. Sie hat den Vorteil, dass sowohl die Löslichkeit

due to the type of substrate which is input, that the biogas formed is predominantly composed of solely CH_4 , CO_2 , and water vapour. One disadvantage is the high cost of analysis and the corresponding requirements relating to the qualifications of the laboratory personnel, particularly if, for reasons of accuracy, the change in the TIC (total inorganic carbon) in the digestate is to be determined or when inhomogeneous solids are fermented.

The CSB balance is a kind of balance-sheet of the energy bound to the various substances. The specific methane yield ($\text{CH}_4/\text{kg}_{\text{substrate,input}}$) and also the specific methane productivity ($\text{CH}_4/(\text{working volume} \cdot \text{d})$) can be obtained directly from daily measurement of the gas yield and of the gas composition. In addition, the CSB content of the fermentation substrate must be known. Equation (16) describes the methane oxidation:



2 moles of O_2 (i.e. 64 g of oxygen) are required for the oxidation of 1 mole of CH_4 . If the oxidation oxygen required for one mole of CH_4 is defined as theoretically determinable chemical oxygen demand (CSB), this means that 1 mole of CH_4 corresponds to a CSB of 64 g. Taking into account the molar volume of 22,4 ℓ_{N} /mole, it follows Equation (17):

The CO_2 fraction in the biogas is not significant here for a CSB balance, since CO_2 consists solely of already oxidised carbon. A corresponding comparison of the stoichiometry of oxidised organic compounds (Equation (18)) with the anaerobic conversion balance as per *Buswell* (see Equation (1)) confirms the result.

For glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180 \text{ g/mole}$ as a simple organic compound, the CSB (oxidation oxygen) comes out at 1,067 gO_2/goTM . Anaerobically converted, this yields 3 moles of CH_4 and 3 moles of CO_2 . This results in a gas yield of 0,747 ℓ_{N}/g of converted carbohydrates with a 50 % methane fraction by volume.

On the other hand, the methane equivalent per converted CSB unit and the proportion of methane in the gas are also calculated via the CSB of the compound as $(1,067 \cdot 0,35)/0,5 = 0,747 \ell_{\text{N}}$ biogas/g of converted organic substance. This confirms the relevance of the CSB in methane formation.

The CSB balance is a widespread empirical parameter, particularly in the field of anaerobic wastewater treatment, for assessing cleaning performance. It has the advantage that neither the solubility of the CO_2

des gebildeten CO₂ im Gärrest als auch Dichtigkeitsanforderungen der Versuchsanlage bezüglich CO₂ keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Aussage haben. Von Nachteil ist, dass sie keine Aussagen bezüglich der Abbaubarkeit des zugeführten Substrats liefert und bei der Vergärung von inhomogenen Feststoffen der Analysenaufwand groß ist.

Neben der üblichen Anwendung der CSB-Bilanz im Bereich der anaeroben Abwasserbehandlung ist der Parameter *CSB* insbesondere für eine Einschätzung des Oxidationspotenzials gegebenenfalls problematischer Substrate geeignet (z.B. Müll, Co-Fermente), die auf kommunalen Kläranlagen eingesetzt werden sollen. Wichtig ist dabei ein möglichst weitgehender Aufschluss der Feststoffe (das heißt eine entsprechende Probenaufbereitung; siehe Abschnitt 5).

Da bis zu 10 % der umgesetzten CSB-Fracht zur Neubildung von Biomasse verbraucht werden, werden unter Praxisbedingungen bei einem vollständigen Abbau von 1 g CSB etwa 320 ml_N Methangas gebildet. Damit kann gemäß Gleichung (19) der Abbaugrad η berechnet werden (1 g CSB entspricht 350 ml_N CH₄ und 1 g CSB_{abgebaut} entspricht ca. 320 ml_N CH₄).

$$\eta = \frac{\dot{V}_{BG} \cdot x_{CH_4}}{320 \frac{ml_N}{g} \cdot \dot{m}_{Substrat} \cdot CSB_{Substrat}} \quad (19)$$

Dabei ist

η	Abbaugrad
\dot{V}_{BG}	Biogasvolumen in ml _N /d
x_{CH_4}	Methanvolumenanteil in %
$\dot{m}_{Substrat}$	Substratzugabe in g/d
$CSB_{Substrat}$	Substrat-CSB in g/g

Der Abbaugrad kann auch über eine Bilanzierung der Massen (Frischmasse oder oTM) ermittelt werden. Für eine geschlossene Bilanz müssen die Massen der In- und Outputströme bekannt sein (Gleichung (20)):

$$m_{ein} = m_{aus} + m_{BG} \quad (20)$$

Dabei ist

m_{ein}	Masse Inputmaterial in kg
m_{aus}	Masse Outputmaterial in kg
m_{BG}	Masse gebildetes Biogas in kg

Der Abbaugrad ist dann entsprechend das Verhältnis von Output zu Input der bilanzierten Substanz. Die Bilanzierung der Gesamtmasse ist bei wasserreichen Substraten für die Betrachtung der Effizienz des Prozesses von untergeordneter Bedeutung; dies ist von Bedeutung, wenn Gärrestmengen zur Lagerung, Ausbringung oder Entsorgung zu berechnen sind. Im Prinzip kann die Berechnung aber, wie im Folgenden für die oTM beschrieben, auch für die Frischmasse erfolgen.

formed in the digestate nor test apparatus requirements regarding freedom from CO₂ leaks have an influence on the precision of the conclusion. It is a drawback that it provides no information regarding the degradability of the input substrate and in the case of fermentation of inhomogeneous solids the cost of analysis is high.

In addition to the usual application of the CSB balance in the field of anaerobic wastewater treatment, the parameter *CSB* is suitable in particular for estimating the oxidation potential of any problematic substrates (e.g. waste, co-fermented materials) that are to be used at municipal sewage treatment works. It is important to ensure that the pulping of the solids is as thorough as possible (i.e. appropriate sample preparation; see Section 5).

Since up to 10 % of the converted CSB load are used to form new biomass, ca. 320 ml_N of methane gas are formed under industrial conditions during complete degradation of 1 g CSB. This allows the degree of degradation η to be calculated from Equation (19) (1 g CSB corresponds to 350 ml_N CH₄ and 1 g CSB_{degraded} corresponds to ca. 320 ml_N CH₄).

$$\eta = \frac{\dot{V}_{BG} \cdot x_{CH_4}}{320 \frac{ml_N}{g} \cdot \dot{m}_{Substrat} \cdot CSB_{Substrat}} \quad (19)$$

where

η	degree of degradation
\dot{V}_{BG}	volume of biogas, in ml _N /d
x_{CH_4}	methane volume fraction, in %
$\dot{m}_{Substrat}$	substrate addition, in g/d
$CSB_{Substrat}$	substrate CSB, in g/g

The degree of degradation can also be obtained by balancing the masses (fresh mass or oTM). For a closed balance, the masses of the input and output streams must be known (Equation (20)).

$$m_{ein} = m_{aus} + m_{BG} \quad (20)$$

where

m_{ein}	mass of input material, in kg
m_{aus}	mass of output material, in kg
m_{BG}	mass of formed biogas, in kg

The degree of degradation is then the ratio of output to input of the balanced substance. In the case of water-rich substrates, balancing the total mass is of less importance as far as process efficiency is concerned; it becomes important where it is necessary to calculate digestate quantities for storage, output or disposal. In principle, however, the calculation can also be carried out for the fresh mass as described below for the oTM.

Für die Bewertung der Effizienz des Prozesses wird die Bilanzierung einer Stoffgruppe herangezogen, für die die Umwandlungsprozesse relevant sind. Dies ist neben den genannten Möglichkeiten TOC und CSB die oTM-Bilanzierung. Für die oTM stellt sich dann die Massenbilanz nach Gleichung (21) wie folgt dar:

$$m_{\text{ein}} \cdot \text{oTM}_{\text{ein}} = m_{\text{aus}} \cdot \text{oTM}_{\text{aus}} - m_{\text{BG}} \cdot (1 - w_{\text{hyd}}) \quad (21)$$

Dabei ist

m_{ein}	Masse Inputmaterial in kg
oTM_{ein}	oTM-Gehalt Inputmaterial in kg/kg
m_{aus}	Masse Outputmaterial in kg
oTM_{aus}	oTM-Gehalt Outputmaterial in kg/kg
m_{BG}	Masse gebildetes Biogas in kg
w_{hyd}	Anteil der Biogasmasse, die aus dem Wasser der Hydrolyse stammt

Für eine Bilanzierung müssen der organische Trockenmassegehalt des zugeführten Substrats und des Gärrests sowie die zu- und abgeführten Massen (einschließlich der gebildeten Biogasmasse) gemessen werden.

Hier ergeben sich geringe Ungenauigkeiten, da nicht berücksichtigt wird, dass Kohlenstoffdioxid im Gärmedium gelöst wird, und dass durch Abbauprozesse anorganische Salze gebildet werden können, die die oTM-Bestimmung verfälschen können. Bei der Bestimmung des oTM-Gehalts muss der Wert um die flüchtigen Bestandteile korrigiert werden.

Vor allem bei großtechnischen Prozessen ist eine exakte Bestimmung von gebildeten Gasmengen und Gärrestmengen oft nicht verfügbar. Damit ist eine geschlossene Bilanzierung in der Mehrzahl der Fälle nicht möglich.

Für diese Fälle werden die folgenden Varianten zur Berechnung von Abbaugraden vorgeschlagen.

Falls die Masse an Gärrest nicht als Messwert verfügbar ist, kann diese

- über die Zunahme des Aschegehalts im Gärrest gegenüber dem Substrat [24] oder
- durch Abzug der gebildeten Biogasmasse vom Input

berechnet werden.

Aufgrund unvermeidbarer Inhomogenitäten des Reaktorinhalts und der häufig langfaserigen Struktur von schlecht abbaubaren Komponenten ist eine repräsentative Probe zur Bestimmung des oTM notwendig, sodass Variante a nur mit einer ausreichenden Anzahl von repräsentativen Proben und unter der Voraussetzung von stationären Bedingungen und hohen Abbaugraden der oTM durchgeführt werden kann. Auf der Basis des errechneten Masseverlusts kann auch die gebildete Biogasmenge abgeschätzt

Evaluation of process efficiency is based on the substance group for which the conversion processes are relevant. In addition to the named possibilities, TOC and CSB, this involves oTM balancing. For the oTM, the mass balance is then calculated from Equation (21) as follows:

where

m_{ein}	mass input material, in kg
oTM_{ein}	oTM content input material, in kg/kg
m_{aus}	mass output material, in kg
oTM_{aus}	oTM content output material, in kg/kg
m_{BG}	mass of formed biogas, in kg
w_{hyd}	fraction of biogas mass originating from the hydrolysis water

Balancing requires measurement of the organic dry mass content of the input substrate and of the digestate, and of the input and output masses (including of the formed biogas).

This procedure involves minor errors, since it ignores the fact that carbon dioxide is dissolved in the fermentation medium, and that degradation processes can produce inorganic salts that could falsify the oTM values. When determining oTM contents, a correction should be made for the volatile components.

In industrial-scale processes in particular, often exact values of the formed gas quantities and digestate quantities are not available. In the majority of cases, therefore, closed balancing is not possible.

The following variants are proposed for calculating degrees of degradation in such cases.

If the mass of digestate is not available as a measurement, it can be calculated

- from the increase in ash content in the digestate compared with the substrate [24], or
- by subtracting the formed biogas mass from the input.

Due to unavoidable inhomogeneities of the reactor contents and the frequently long-fibred structure of poorly degradable components, representative sampling is necessary for determining the oTM, such that variant a can only be carried out with an adequate number of representative samples and under the assumption of stationary conditions and high oTM degrees of degradation. The formed biogas quantity can also be estimated on the basis of the calculated loss of mass, which means that variants a and b can be used

werden, womit Variante a und Variante b zur gegenseitigen Plausibilisierung verwendet werden können. Nach [24] ergibt sich für Variante a Gleichung (22):

$$\eta = 1/oTM_{\text{Substrat}} \cdot (1 - w_{R_s}/w_{R_g}) \quad (22)$$

Dabei ist

- η Abbaugrad
- oTM_{Substrat} oTM-Konzentration im Substrat in kg/kgTM (in [24] wurde mit dem fermentierbaren Anteil der oTR gerechnet)
- w_{R_s} Glührückstand Substrat in kg/kgTM
- w_{R_g} Glührückstand Gärrest in kg/kgTM

Zur Berechnung des korrekten Abbaugrades kann noch die Masse an gebildeter Biomasse berücksichtigt werden. Für die Variante b kann der oTM-Abbau über die mit dem Biogas abgeführte Masse an Methan und Kohlenstoffdioxid ermittelt werden. Enthält das untersuchte Substrat einen relevanten Anteil an leicht flüchtigen Substanzen, so ist die zugeführte organische Trockenmasse auch hier um den entsprechenden Anteil zu korrigieren.

Es ergibt sich der oTM-Abbau des Substrats nach Gleichung (23):

$$\eta = \frac{\dot{V}_{BG} \cdot \rho_{BG} \cdot (1 - w_{Hyd})}{\dot{m}_{\text{Substrat}} \cdot (oTM_{\text{Substrat}} + m_{fl})} \quad (23)$$

Dabei ist

- η Abbaugrad
- \dot{V}_{BG} Biogasvolumen in m^3_N/d
- ρ_{BG} Dichte des Biogases bei Normbedingungen
- w_{Hyd} Anteil der Biogasmasse, die aus dem Wasser der Hydrolyse stammt
- $\dot{m}_{\text{Substrat}}$ Substratzugabe in g/d
- oTM_{Substrat} oTM-Konzentration im Substrat g/g
- m_{fl} flüchtige Substanzen in g/g

Die Methode der oTM-Bilanz ist insbesondere für die Vergärung von inhomogenen Feststoffgemischen mit niedrigem Fettanteil geeignet. Sie hat den Vorteil, dass bei diesen Substraten die Anforderungen an die Probenaufbereitung und der Analysenaufwand im Vergleich zu den beiden anderen Methoden gering sind. Ihr Nachteil besteht darin, dass sie keine Aussagen bezüglich des vollständigen anaeroben Abbaus des zugeführten Substrats liefert und methodisch für die Bewertung der Vergärung von stark reduzierten Substanzen (z.B. Fette) nicht geeignet ist. Denn gemäß der anaeroben Umsatzbilanz nach *Buswell* (Gleichung (1)) kommt es bei der Vergärung von stark reduzierten Verbindungen bei der Hydrolyse zur Spaltung von Wasser und dem Einbau von Was-

ser für eine gegenseitige Plausibilisierung. Entsprechend [24], Gleichung (22) ergibt sich für Variante a:

$$\eta = 1/oTM_{\text{Substrat}} \cdot (1 - w_{R_s}/w_{R_g}) \quad (22)$$

where

- η degree of degradation
- oTM_{Substrat} oTM concentration in the substrate, in kg/kgTM (in [24], the calculation uses the fermentable fraction of the oTR)
- w_{R_s} ignition loss of substrate, in kg/kgTM
- w_{R_g} ignition loss of digestate, in kg/kgTM

In addition, the mass of the formed biomass can also be used for calculating the correct degree of degradation. For variant b), the oTM degradation can be determined via the masses of the methane and carbon dioxide taken off with the biogas. If the substrate contains a significant fraction of highly volatile substances, the organic dry mass input should be corrected here too by the relevant fraction.

The oTM degradation of the substrate is obtained from Equation (23):

$$\eta = \frac{\dot{V}_{BG} \cdot \rho_{BG} \cdot (1 - w_{Hyd})}{\dot{m}_{\text{Substrat}} \cdot (oTM_{\text{Substrat}} + m_{fl})} \quad (23)$$

where

- η degree of degradation
- \dot{V}_{BG} volume of Biogas, in m^3_N/d
- ρ_{BG} density of the biogas under standard conditions
- w_{Hyd} fraction of biogas mass originating from the hydrolysis water
- $\dot{m}_{\text{Substrat}}$ substrate addition, in g/d
- oTM_{Substrat} oTM concentration in the substratum, in g/g
- m_{fl} volatile substances, in g/g

The oTM balance method is particularly suitable for the fermentation of inhomogeneous mixtures of solids with a low proportion of fats. Its advantage is that with these substrates requirements regarding both sample preparation and also analysis costs are low in comparison with the two other methods. Its disadvantage is that it provides no information regarding the complete anaerobic degradation of the input substrate and is methodologically not suitable for the evaluation of the fermentation of markedly reduced substances such as fats. This is because according to *Buswell's* anaerobic conversion balance (see Equation (1)), during the fermentation of strongly reduced compounds water is decomposed and there is incorporation of hydrogen and oxygen ions into the meta-

serstoff- und Sauerstoffionen in die Stoffwechselprodukte. Somit ist ein Teil der Masse an CH_4 und CO_2 im erzeugten Biogas anorganischen Ursprungs und kann nicht dem Abbau des zugeführten Substrats zugeordnet werden. Ferner wird das gelöste CO_2 nicht erfasst, was die Genauigkeit der Methode einschränkt.

Für alle Bilanzierungen gilt, dass die verwendeten Daten in einem Bereich mit konstanten, im besten Falle stationären Bedingungen entnommen werden müssen. Da die Versuchsbedingungen oft unvermeidlichen Störungen unterliegen, sollten die Ergebnisse mithilfe von Ausreißertests bereinigt werden. Für den Vergleich von mehreren Fermentern (z.B. hinsichtlich des Effekts einer Vorbehandlung auf die spezifische Gasproduktion) ist ein statistischer Nachweis zu führen.

Das Muster eines Versuchsprotokolls ist in Anhang G gegeben. Sinnvoll ist die elektronische Bearbeitung mit Online-Erfassung aller Anlagenprozessparameter über eine PC-Schnittstelle und Übertragung der Offline ermittelten Laboranalysendaten. Damit sind eine einfache grafische Auswertung und die modellmäßige regressionsanalytische Untersuchung der zu erwartenden großen Parametermengen eines kontinuierlichen Versuchs möglich.

Ein Einstieg in die analytische Beschreibung vergärbare Stoffklassen sowie die Verifizierung eigener Untersuchungen wird unterstützt durch Stoffdatenbanken und analytische Beprobungsergebnisse, die sich im Internet erreichen lassen unter anderem über die Webseiten:

- www.ktbl.de
- www.fachverband-biogas.de

Auch verschiedene Hochschulen und Universitäten stellen relevante Versuchsergebnisse ins Internet.

bolic products. Accordingly, one part of the mass of CH_4 and CO_2 in the biogas generated is of inorganic origin and cannot be assigned to the degradation of the input substrate. Furthermore, the dissolved CO_2 is not registered, thus limiting the accuracy of the method.

For all balancing procedures, the data should be obtained in a range with constant (ideally stationary) conditions. Since often the test conditions are subject to unavoidable disruptions, the results should be cleaned up with the help of outlier tests. Statistical analysis should be carried out when comparing several fermenters (e.g. in respect of the effect of pretreatment on the specific gas production).

A specimen of a test record is provided in Annex G. It is reasonable to employ electronic data processing with online-acquisition of all installation process parameters via a PC interface and transmission of laboratory analysis data obtained offline. This allows simple graphic evaluation and model-related regression analysis to be carried out, in order to examine the large volumes of parameter data to be expected with a continuous test.

An introduction to the analytical description of fermentable classes of substance as well as the verification of one's own tests is supported by material databases and analytical sampling results which can be accessed at the following internet addresses:

- www.ktbl.de
- www.fachverband-biogas.de

Various universities and other institutes of higher education make relevant test results available on the Internet.

Anhang A Probenahmeprotokoll

Probenahmeplan/-protokoll Nr. Anzahl der zugehörigen Probenlisten:

a) Allgemeine Angaben

	Anschriften	
1	Veranlasser/Auftraggeber	Auftragnehmer/Dienststelle/Firma

2 Grund der Probenahme, Zielsetzung: _____

3 Probenahmetag/Uhrzeit: _____

4 Probenehmer/Name: _____

b) Gegebenheiten vor Ort

5 Probenahmestelle:

6 Gesamtvolumen, Form der Lagerung:

7 Lagerungsdauer (Vorgeschichte):

8 Einflüsse auf das Material (Witterung): _____

c) Organoleptisch-sensorische Ansprache

9 Materialart, Herkunft und Zusammensetzung:

10 Konsistenz:

11 Homogenität:

12 Sonstige Merkmale (Farbe, Körnung, Kornverteilung, Geruch, Gasentwicklung): _____

d) Probenahme

13 Probenahmegerät: _____

14 Probenahmeverfahren: _____

15 Probenvorbereitungsschritte: _____

16 Anzahl der Einzelproben: _____ Mischproben: _____ Sammelproben: _____

17 Anzahl der Einzelproben je Mischprobe: _____

18 Beobachtungen bei der Probenahme/Bemerkungen: _____

19 Lageskizze (bei z. B. Haufwerken und Probenahmepunkte):

20 Proben­transport und -lagerung, Kühlung:
(evtl. Kühltemperatur):

21 Konservierung:

22 Ort:

Datum:

Unterschrift(en) Probenehmer

Annex A Sample record

Sampling plan/record no. Number of associated sample lists:

a) General information

	Commissioned by	Addresses	Contractor/department/company
1			

2 Reason for sampling, objectives: _____

3 Date and time of sampling: _____

4 Name of person sampling: _____

b) Information relating to locality

5 Sampling point:

6 Total volume/form of storage:

7 Duration of storage (previous history):

8 Influences affecting the material (e.g. weather): _____

c) Organoleptic-sensory examination

9 Type of material, origin and composition:

10 Consistency:

11 Homogeneity:

12 Other characteristics (colour, grain size, grain distribution, odour, gas development): _____

d) Sampling

13 Sampling device: _____

14 Sampling procedure: _____

15 Sample preparation procedure: _____

16 Number of subsamples: _____ Blended bulk samples: _____ Cumulative samples: _____

17 Number of subsamples per blended bulk sample: _____

18 Observations during sampling/comments: _____

19 Location diagram (in the case of heaps of material, etc. and sampling points):

20 Transportation and storage of samples, cooling
(possibly, cooling temperature)

21 Conservation:

22 Place:

Date:

Signature(s) of sampler(s)

Anhang C Probenaufbereitungsprotokoll

Probenaufbereitungsprotokoll Nr.

a) Allgemeine Angaben

		Anschriften
1	Veranlasser/Auftraggeber	Auftragnehmer/Dienststelle/Firma

2 Art der Probe: _____

3 Tag der Aufbereitung/Uhrzeit: _____

4 Aufbereiter/Name: _____

b) Durchführung der Probenaufbereitung

5 Masse der eingesetzten Probe in kg: _____

6 Störstoffseparierung:
 Masse der Störstoffe in kg: _____
 Art der Störstoffe: _____

7 Klassierung
 Masse < 10 mm in kg: _____
 Masse > 10 mm in kg: _____

8 Art der Zerkleinerung des Massenanteils > 10 mm: _____

9 Art der Homogenisierung: _____

10 (Gegebenenfalls) Erreichtes Zielkornband des Gärguts

11 Aufbewahrungsfrist: _____

12 Ort: _____
 Datum: _____

Unterschrift(en) Bearbeiter

Annex C Sample prepreparation record

Sample preparation record no.

a) General information

		Addresses
1	Commissioned by	Contractor/department/company

2 Type of sample: _____

3 Date and time of preparation: _____

4 Name of person preparing samples: _____

b) Carrying out sample preparation

5 Mass of sample, in kg: _____

6 Separation of interferents: _____

Quantity of interferents, in kg: _____

Type of interferents: _____

7 Grading _____

fraction below 10 mm, in kg: _____

fraction above 10 mm in kg: _____

8 Method used for size reduction of mass fraction above 10 mm: _____

9 Type of homogenisation: _____

10 (If applicable) Target granulation range achieved for fermentation material _____

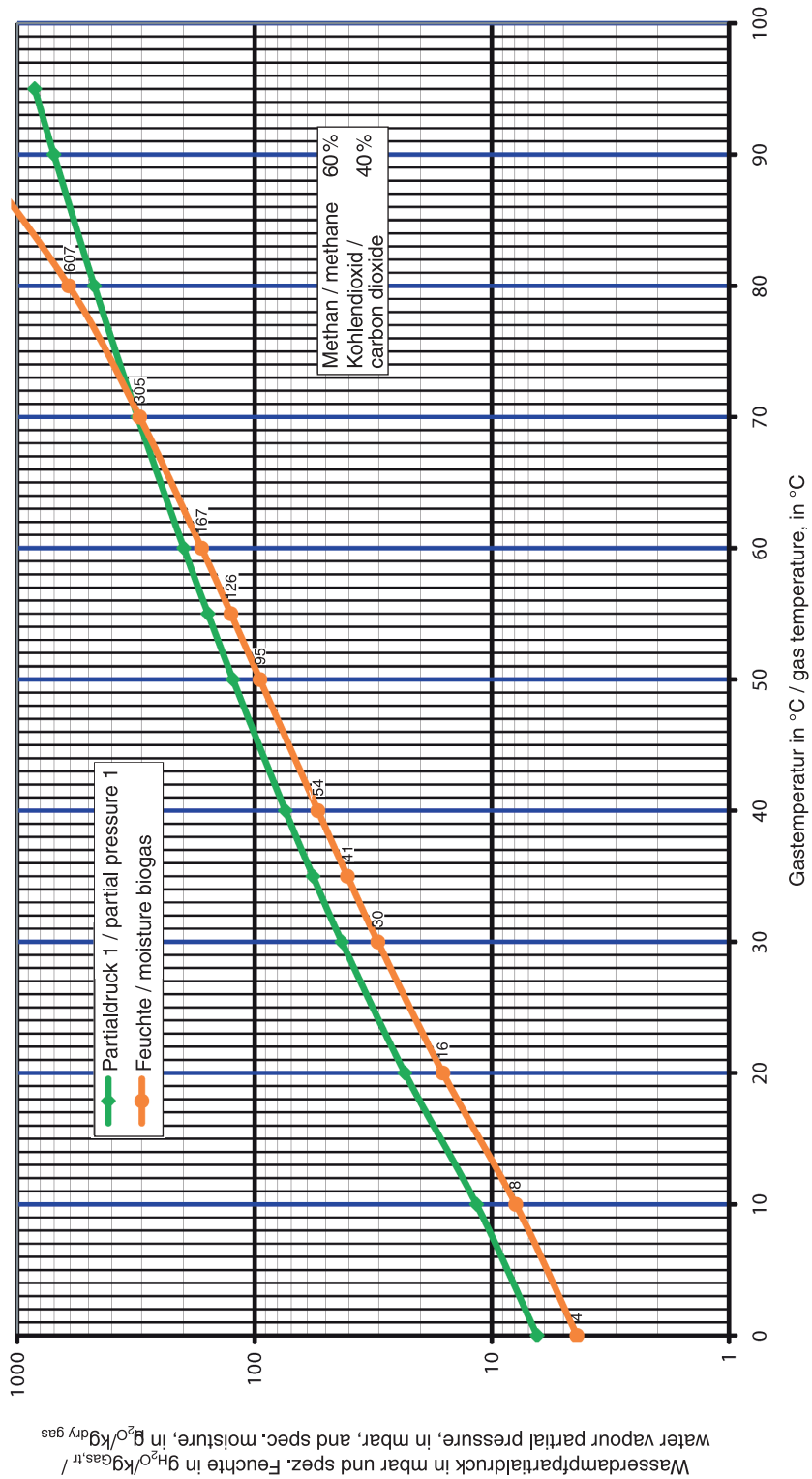
11 Storage deadlines: _____

12 Place: _____

Date: _____

Signature(s) of the protocol editor

**Anhang D Feuchtetransport im Biogas /
Annex D Transportation of moisture in the biogas**



Anhang G Kontinuierliche Tests – Analyseprotokoll

Analyseprotokoll ⁷⁾		Versuchszeitraum															
Wochentag		Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So	Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So	Mo	Di
Datum																	
Parameter	Einheit																
Zulaufspezifikation																	
Temperatur	°C																
pH-Wert	-																
TM-Gehalt	%																
oTM	%TM																
TM Filtrat	%																
oTM Filtrat	%TM																
org. Säuren ¹⁾	mmol/l, mg/l																
CSB ²⁾	mg/l																
CSB Filtrat	mg/l																
BSB ₅	mg/l																
TKN (N-ges)	mg/l																
TKN Filtrat	mg/l																
NH ₄ -N	mg/l																
NH ₄ -N Filtrat	mg/l																
P _{ges}	mg/l																
TOC (org.C)	mg/l																
TOC Filtrat	mg/l																
Gesamtschwefel	mg/l																
Sulfatschwefel	mg/l																
Chloridgehalt	mg/l																
C/N	-																
Rohprotein	mg/l																
Rohfaser	mg/l																
Dichte	g/l																
dynamische Viskosität	Pas																
Q _{Beschickung} (früh)	ml/Dosierung																
Q _{Beschickung} (mittag)	ml/Dosierung																
Q _{Beschickung} (abend)	ml/Dosierung																
tgl. Q _{Beschickung} ³⁾	ml/d																
Faulschlamm-Ablaufspezifikation																	
Temperatur	°C																
pH-Wert	-																
TM-Gehalt	%																
oTM	%TM																
TM Filtrat	%																
oTM Filtrat	%TM																
org. Säuren ¹⁾	mmol/l, mg/l																
Alkalität/Säurekapazität	mmol/l, mg/l																
CSB ²⁾	mg/l																
CSB Filtrat	mg/l																
BSB ₅	mg/l																
TKN (N-ges)	mg/l																
TKN Filtrat	mg/l																
NH ₄ -N	mg/l																
NH ₄ -N Filtrat	mg/l																
P _{ges}	mg/l																
TOC (org.C)	mg/l																
TOC Filtrat	mg/l																
Gesamtschwefel	mg/l																
Sulfatschwefel	mg/l																
C/N	-																
Rohprotein	mg/l																
Rohfaser	mg/l																
Dichte	g/l																
tgl. Entnahmemenge	ml/d																
dynamische Viskosität	Pas																
Biogas																	
kumulatives Gasvolumen	ml																
tgl. Gasvolumen	ml/d																
CH ₄ ⁴⁾	%																
CO ₂ ⁴⁾	%																
O ₂ ⁴⁾	%																
H ₂ S ⁴⁾	ppm																
H ₂ ⁴⁾	ppm																
CO ²⁾	ppm																
Gastemperatur Messort ⁵⁾	°C																
Gaskondensat ⁶⁾	ml/d																
Prozessdaten Gärreaktor																	
Temperatur	°C																
pH-Wert	-																
Redox-Potenzial	mV																
el. Leitfähigkeit/Salzgehalt	µS/cm																
Füllstand	mm																
Druck	mbar																
Mischung EIN	min																
Mischung AUS	min																
Heiztemperatur	°C																
Heizung EIN/AUS	min																
Schaumbildung	mm																
Schwimmdecke	mm																
Dosierung Lauge	ml/d																
Dosierung Säure	ml/d																
Dosierung Antischaumm.	ml/d																
Dosierung Nährstoffe	ml/d																
Dosierung Spurenelemente	ml/d																
Entnahme Sediment	ml/d																
Zu Definitionen und Verfahrensnormung siehe Abschnitt 2 und Abschnitt 6		<ol style="list-style-type: none"> 1) als Summe wasserdampflicher Säuren oder chromatografisch als Säurespektrum 2) Analyseverfahren angeben; in der Regel nach Kaliumdichromatmethode 3) Erfassungswerte Beschickung können variieren in Abhängigkeit manueller oder automatisierter Verfahren 4) je nach Erfordernis und verfügbarer Messtechnik 5) zur Ermittlung und Kompensation der Gasfeuchte 6) Ergebnisse erfolgter Laboranalytik für Kondensat gesondert protokollieren 7) bei mehrstufiger Verfahrensführung für jede Prozessstufe zu führen 															
Spezielle Analytik wie AOX, PCB, PAK, Phenolindex, Östrogene, Schwermetalle u.a. gesondert protokollieren																	

Annex G Continuous fermentation tests – Analysis record

Analysis record ⁷⁾		Test time period																
Day of week		Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su	Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	So	Mo	Tu	
Date																		
Parameter	Unit																	
Influent specification																		
Temperature	°C																	
pH value	--																	
TS content	%																	
σTS	%TS																	
TS filtrate	%																	
σTM filtrate	%TS																	
Organic acids ¹⁾	mmol/l, mg/l																	
CSB ²⁾	mg/l																	
CSB filtrate	mg/l																	
BSB ₅	mg/l																	
TKN (total N)	mg/l																	
TKN filtrate	mg/l																	
NH ₄ -N	mg/l																	
NH ₄ -N filtrate	mg/l																	
P _{total}	mg/l																	
TOC (organic C)	mg/l																	
TOC filtrate	mg/l																	
Total sulphur	mg/l																	
Sulphate sulphur	mg/l																	
Chloride content	mg/l																	
C/N	--																	
Raw protein	mg/l																	
Raw fibre	mg/l																	
Density	g/l																	
Dynamic viscosity	Pas																	
Q _{dosing} (early)	ml/dosing																	
Q _{dosing} (noon)	ml/dosing																	
Q _{dosing} (evening)	ml/dosing																	
Daily Q _{input} ³⁾	ml/d																	
Digested sludge output specification																		
Temperature	°C																	
pH value	--																	
TS content	%																	
σTS	%TS																	
TS filtrate	%																	
σTS filtrate	%TS																	
Organic acids ¹⁾	mmol/l, mg/l																	
Alkalinity/acid capacity	mmol/l, mg/l																	
CSB ²⁾	mg/l																	
CSB filtrate	mg/l																	
BSB ₅	mg/l																	
TKN (total N)	mg/l																	
TKN filtrate	mg/l																	
NH ₄ -N	mg/l																	
NH ₄ -N filtrate	mg/l																	
P _{total}	mg/l																	
TOC (organic C)	mg/l																	
TOC filtrate	mg/l																	
Total sulphur	mg/l																	
Sulphate sulphur	mg/l																	
C/N	--																	
Raw protein	mg/l																	
Raw fibre	mg/l																	
Density	g/l																	
Quantity removed daily	ml/d																	
Dynamic viscosity	Pas																	
Biogas																		
Cumulative gas volumen	ml																	
Daily gas volume	ml/d																	
CH ₄ ⁴⁾	%																	
CO ₂ ⁴⁾	%																	
O ₂ ⁴⁾	%																	
H ₂ S ⁴⁾	ppm																	
H ₂ ⁴⁾	ppm																	
CO ⁴⁾	ppm																	
Gas temperature point ⁵⁾	°C																	
Gas condensate ⁶⁾	ml/d																	
Fermentation reactor process data																		
Temperature	°C																	
pH value	--																	
Redox potential	mV																	
El. conductivity/salt content	µS/cm																	
Fill level	mm																	
Pressure	mbar																	
Mixture IN	min																	
Mixture OUT	min																	
Heating temperature	°C																	
Heating ON/OFF	min																	
Froth formation	mm																	
Scum layer	mm																	
Dosing: lye	ml/d																	
Dosing: acid	ml/d																	
Dosin: anti-frothing agent	ml/d																	
Dosing: nutrients	ml/d																	
Dosing: trace elements	ml/d																	
Removal of sediment	ml/d																	
Regarding definitions and process standardization, see Section 3 and Section 6																		
Special analyses such as AOX, PCB, PAK, phenol index, oestrogens, heavy metals and similar to be recorded/logged separately																		
		1)	as sum of steam-volatile adds or chromatographically as add spectra															
		2)	State analytical procedure; usually by potassium dichromate method															
		3)	Values obtained for input may vary depending on whether procedure is manual or automatic															
		4)	Depending on requirements and available measurement equipment															
		5)	To determine and compensate for gas moisture content															
		6)	Results of completed lab analyses for condensate to be recorded separately															
		7)	With multistage process organization, to be recorded for each process stage															

Anhang H Übertragung der Ergebnisse von Batch-Tests auf technische Anlagen

Die Übertragung von Ergebnissen von Batch-Tests auf kontinuierlich betriebene Großanlagen erfordert eine Reihe von Informationen zu Substrat und Reaktor. Neben den mithilfe dieser Richtlinie ermittelten Substratparametern sind auch Anzahl und Art der Reaktoren sowie die Massenströme zwischen den Reaktoren relevant. Auch der Einbau von Separatoren oder Dekantern zur Auftrennung von Gärresten in verschiedene Fraktionen und die Rückführung von Prozesswasser muss charakterisiert und beschrieben werden. Am Ende stehen Bilanzgleichungen für Substrat und Biogas, aus denen sich der Biogasertrag der Biogasanlage abschätzen lässt.

Der Substratmassenanteil s wird definiert als der Teil der organischen Trockenmasse (oTM), der zu Biogas abbaubar ist. Der Gasertrag hängt vom Substratmassenanteil ab. Man kann die beiden Größen ineinander umrechnen (Gleichung (H1)), wenn berücksichtigt wird, dass während der Hydrolyse Wasser gemäß der Buswell-Formel in die Biogasmasse eingebunden wird.

$$s = TR \cdot GV \cdot Y_{BG} \cdot \rho_{BG} \cdot (1 - w_{Hyd}) \quad (H1)$$

Dabei ist

s	Substratmassenanteil in kg/t
TR	Trockenrückstand in %
GV	Glühverlust in %
Y_{BG}	Biogausausbeute in $m^3_N/toTM$
ρ_{BG}	Normdichte in kg/m^3_N
w_{Hyd}	Anteil der Biogasmasse, die aus dem Wasser der Hydrolyse stammt, in kg_{H_2O}/kg_{BG}

Im Folgenden wird die Methode vorgestellt:

- Bestimmung der Abbaukinetik im Batch-Test
- Bestimmung des Reaktormodells der Biogasanlage
- Berechnungen der Umsätze je Reaktionsstufe
- iterative Anpassung der Prozessströme

H1 Bestimmung der Abbaukinetik im Batch-Test

H1.1 Qualitative Charakterisierung der Abbaukinetik

Der Abbau von festen Substraten im Biogasreaktor folgt oftmals einer Reaktion erster Ordnung. Substrate können dabei aus mehreren Fraktionen mit unterschiedlichen Abbaukonstanten bestehen. Der Abbau von löslichen Substraten wie Glycerin oder Glucose kann durch eine Monod-Kinetik beschrieben werden, die gegebenenfalls noch um einen Hemmterm erweitert werden kann. Der Abbau von hydrophoben Substraten (z.B. Fette und Öle), die eine zusätzliche

Annex H Application of the results of batch tests to industrial plants

Application of the results of batch tests to continuously operating industrial plants requires a range of data about the substrate and the reactor. In addition to the substrate parameters obtained with the help of this standard, the number and type of the reactors and the mass flows between the reactors are also significant. Moreover, the installation of separators or decanters for separating digestates into various fractions and the feedback of process water need to be characterised and described. Finally, the plant's biogas yield can be estimated from balance equations for the substrate and biogas.

The substrate mass fraction s is defined as that part of the organic dry mass (oTM) that is degradable to biogas. The gas yield depends on the substrate mass fraction. The two quantities can be converted into each other (Equation (H1)) if it is taken into account that during hydrolysis, water is incorporated into the biogas mass according to the Buswell formula:

$$s = TR \cdot GV \cdot Y_{BG} \cdot \rho_{BG} \cdot (1 - w_{Hyd}) \quad (H1)$$

where

s	substrate mass fraction, in kg/t
TR	dry residue, in %
GV	ignition loss, in %
Y_{BG}	biogas yield, in $m^3_N/toTM$
ρ_{BG}	standard density, in kg/m^3_N
w_{Hyd}	fraction of biogas mass originating from the hydrolysis water, in kg_{H_2O}/kg_{BG}

The method is described below:

- determining the degradation kinetics in batch tests
- determining the biogas plant's reactor model
- calculating the conversion rate per reaction stage
- iterative adjustment of process flows

H1 Determining the degradation kinetics in batch tests

H1.1 Qualitative characterisation of degradation kinetics

The degradation of solid substrates in the biogas reactor often follows a first-order reaction. Substrates can consist of several fractions with different degradation constants. The degradation of soluble substrates such as glycerine or glucose can be described by Monod kinetics, which can be extended by an inhibition term if necessary. The degradation of hydrophobic substrates (e.g. fats and oils) which form an additional phase in the biogas reactor, can be de-

Phase im Biogasreaktor erzeugen, kann über Stofftransportansätze beschrieben werden. Da die Löslichkeit von hydrophoben Substraten meist sehr gering ist, kann der folgende Abbau des löslichen Anteils durch eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden. Die Gleichgewichtskonzentration muss deutlich unterhalb der Monod-Konstanten liegen. Wird die Gasbildungskinetik durch den Stofftransport im Fermenter limitiert, ist eine Übertragung in den Großmaßstab nicht möglich, da der Stofftransportkoeffizient wesentlicher Parameter vom Reaktor und nicht vom Substrat abhängt.

Die Formeln für die gängigsten Kinetiken sind nachfolgend dargestellt. Gleichung (H2) zeigt die Reaktion erster Ordnung, Gleichung (H3) die Monod-Kinetik und Gleichung (H4) die Stofftransport-Limitation:

$$\frac{ds}{dt} = K \cdot s \quad (\text{H2})$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{x}{Y_{xs}} \cdot \mu_{\max} \cdot \frac{s}{s + K_S} \quad (\text{H3})$$

$$\frac{ds}{dt} = k_1 a \cdot (s^* - \bar{s}) = -K \cdot \bar{s}; \quad s \geq s^* \quad (\text{H4})$$

Dabei ist

s	Substratmassenanteil in kg/t
K	Reaktionskonstante in d^{-1}
x	Biomasseanteil in kg/t
Y_{xs}	Ausbeutekoeffizient (ca. 3 % bis 5 %) in %
μ_{\max}	maximale spezifische Wachstumsrate (= $\ln(2)$ /Generationszeit) in d^{-1}
K_S	Monod-Konstante (Substratmassenanteil, bei dem halbmaximale Abbaugeschwindigkeit auftritt) in kg/t
$k_1 a$	spezifischer flüssigkeitsseitiger Stofftransportkoeffizient in d^{-1}
s^*	Gleichgewichtsmassenanteil hydrophober Substrate in Wasser in kg/t
\bar{s}	Massenanteil des gelösten Substrats in Wasser in kg/t

Anhand der Gasbildungskurve und der Eigenschaften des Substrats ist zunächst die richtige Kinetik auszuwählen. Verschiedene Abbaukurven zeigt Bild H1.

H1.2 Quantitative Bestimmung der Abbauparameter

Nach der qualitativen Identifizierung der Abbaukinetik werden die Parameter quantifiziert. Hierzu wird die Kinetik für ein Batch-Reaktionsmodell nach der Zeit integriert. Dies kann sowohl analytisch als auch numerisch erfolgen.

scribed by substance transport approaches. Since the solubility of hydrophobic substrates is usually very low, the subsequent degradation of the soluble fraction can be described by a first-order reaction. The equilibrium concentration should be significantly below the Monod constant. If the gas formation kinetics are limited by substance transport in the fermenter, extrapolating to a large-scale process is not possible since the crucial parameter “substance transport coefficient” depends on the reactor and not on the substrate.

The formulae for the most common kinetics are shown below. Equation (H2) models the first-order reaction, Equation (H3) the Monod kinetics and Equation (H4) the substance transport limitation:

$$\frac{ds}{dt} = K \cdot s \quad (\text{H2})$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{x}{Y_{xs}} \cdot \mu_{\max} \cdot \frac{s}{s + K_S} \quad (\text{H3})$$

$$\frac{ds}{dt} = k_1 a \cdot (s^* - \bar{s}) = -K \cdot \bar{s}; \quad s \geq s^* \quad (\text{H4})$$

where

s	substrate mass fraction, in kg/t
K	reaction constant, in d^{-1}
x	biomass fraction, in kg/t
Y_{xs}	yield coefficient (ca. 3 % to 5 %), in %
μ_{\max}	maximum specific growth rate (= $\ln(2)$ /generation time), in d^{-1}
K_S	Monod constant (substrate mass fraction at which the semi-maximum degradation speed occurs), in kg/t
$k_1 a$	specific liquid-side substance transport coefficient, in d^{-1}
s^*	equilibrium mass fraction of hydrophobic substrates in water, in kg/t
\bar{s}	mass fraction of the dissolved substrate in water, in kg/t

The correct kinetics should first be chosen, based on the gas formation curve and on the properties of the substrate. Figure H1 shows various degradation curves.

H1.2 Quantitative determination of the degradation parameters

Following qualitative identification of the degradation kinetics, the parameters are quantified by integrating the kinetics for a batch reaction model over time. This can be done either analytically or numerically.

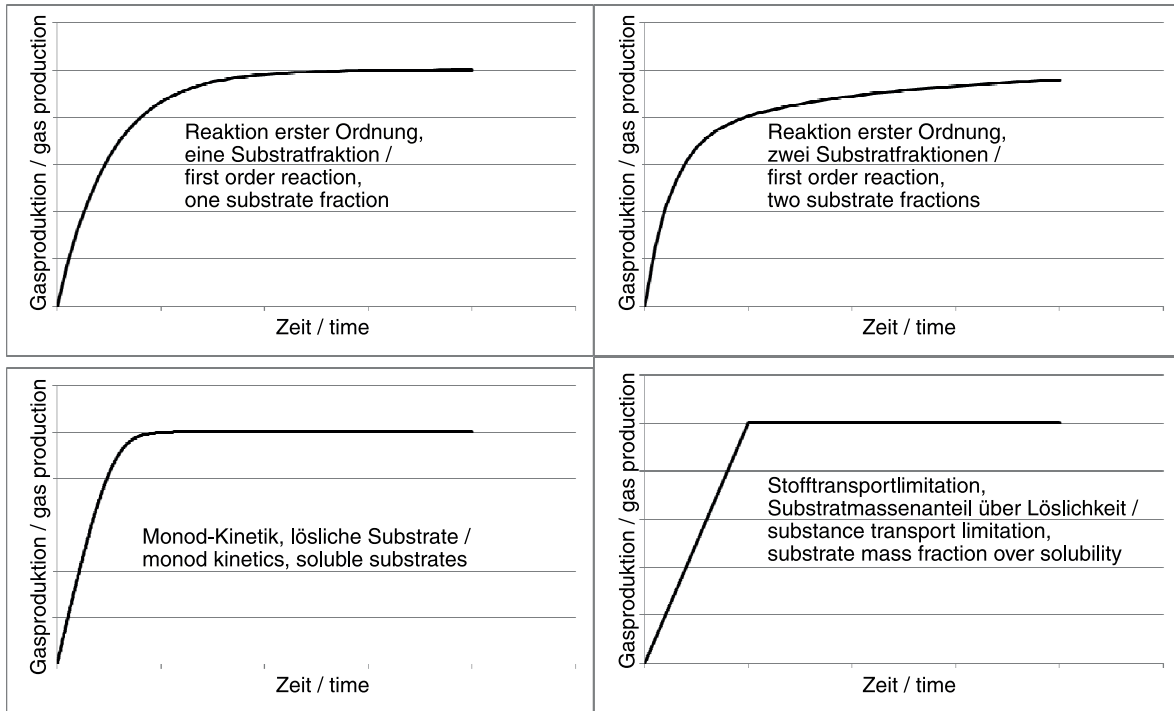


Bild H1. Qualitative Einteilung der Abbaukinetiken von Biogas-substraten

Figure H1. Qualitative classification of the degradation kinetics of biogas substrates

Bei einer Kinetik erster Ordnung entspricht die Lösung der Differentialgleichung unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen der Gleichung (H5):

$$\frac{s}{s_0} = e^{-K \cdot t} \tag{H5}$$

Dabei ist

- s Substratmassenanteil in kg/t
- s_0 Substratmassenanteil zum Zeitpunkt $t = 0$
- K Reaktionskonstante in d^{-1}
- t Zeit in d

Bei einem Substratverbrauch proportional zur Gasbildung gelten Gleichung (H6) und Gleichung (H7):

$$\frac{s}{s_0} = 1 - \frac{Y_{BG}}{Y_{BG,max}} \tag{H6}$$

$$Y_{BG}(t) = Y_{BG,max} \cdot [1 - e^{-K \cdot t}] \tag{H7}$$

Dabei ist

- s Substratmassenanteil in kg/t
- s_0 Substratmassenanteil beim Zeitpunkt $t = 0$ in kg/t
- Y_{BG} Biogasausbeute in m^3_N/t oTM
- $Y_{BG,max}$ maximale Biogasausbeute in m^3_N/t oTM
- K Reaktionskonstante in d^{-1}
- t Zeit in d

In the case of first-order kinetics, the solution of the differential equation, taking the starting conditions into account, is Equation (H5):

$$\frac{s}{s_0} = e^{-K \cdot t} \tag{H5}$$

where

- s substrate mass fraction, in kg/t
- s_0 substrate mass fraction at time, $t = 0$
- K reaction constant, in d^{-1}
- t time, in d

Where substrate consumption is proportional to gas formation, Equation (H6) and Equation (H7) apply:

$$\frac{s}{s_0} = 1 - \frac{Y_{BG}}{Y_{BG,max}} \tag{H6}$$

$$Y_{BG}(t) = Y_{BG,max} \cdot [1 - e^{-K \cdot t}] \tag{H7}$$

where

- s substrate mass fraction, in kg/t
- s_0 substrate mass fraction at time $t = 0$, in kg/t
- Y_{BG} biogas yield in, m^3_N/t oTM
- $Y_{BG,max}$ maximum biogas yield in, m^3_N/t oTM
- K reaction constant, in d^{-1}
- t time, in d

Die numerische Integration wird am Beispiel der Monod-Kinetik verdeutlicht. Es gilt Gleichung (H8):

$$\frac{ds}{dt} = \frac{x \cdot \mu}{Y_{xs}} \cdot \frac{s}{K_S + s} \quad (\text{H8})$$

Dabei ist

x	Biomassenanteil in kg/t
μ	spezifische Wachstumsrate (= $\ln(2)/\text{Generationszeit}$) in d^{-1}
Y_{xs}	Ausbeutekoeffizient in kg/kg (üblicherweise ca. 0,03 bis 0,05 kg/kg, d.h. ca. 3 % bis 5 %)
K_S	Monod-Konstante (Substratmassenanteil, bei dem halbmaximale Abbaugeschwindigkeit auftritt) in kg/t

Mit der Einführung eines dimensionslosen Substratmassenanteils s' und der dimensionslosen Biogasausbeute Y'_{BG} folgen Gleichung (H9) bis Gleichung (H16):

$$s' = \frac{s}{s_0} \quad (\text{H9})$$

$$ds' = \frac{ds}{s_0} \quad (\text{H10})$$

$$Y'_{BG} = \frac{Y_{BG}}{Y_{BG,\max}} \quad (\text{H11})$$

$$dY'_{BG} = \frac{dY_{BG}}{Y_{BG,\max}} \quad (\text{H12})$$

$$s' = 1 - Y'_{BG} \quad (\text{H13})$$

$$dY'_{BG} = -ds' \quad (\text{H14})$$

$$\frac{ds'}{dt} = \frac{x \cdot \mu}{Y_{xs}} \cdot \frac{s'}{K_S + s_0 \cdot s'} \quad (\text{H15})$$

$$\frac{dY'_{BG}}{dt} = \frac{x \cdot \mu}{Y_{xs}} \cdot \frac{(1 - Y'_{BG})}{K_S + s_0 \cdot (1 - Y'_{BG})} \quad (\text{H16})$$

Dabei ist

s'	dimensionsloser Substratmassenanteil
s_0	Substratmassenanteil beim Zeitpunkt $t = 0$ in kg/t
Y'_{BG}	dimensionslose Biogasausbeute
$Y_{BG,\max}$	maximale Biogasausbeute in m_N^3/toTM
K_S	Monod-Konstante (Substratmassenanteil, bei dem halbmaximale Abbaugeschwindigkeit auftritt) in kg/t

Unter Berücksichtigung der Definitionsgleichung für den Substratmassenanteil (siehe Gleichung (H1)) ergibt sich Gleichung (H17):

Numerical integration is illustrated using the example of Monod kinetics. Equation (H8) applies:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{x \cdot \mu}{Y_{xs}} \cdot \frac{s}{K_S + s} \quad (\text{H8})$$

where

x	biomass fraction, in kg/t
μ	specific growth rate (= $\ln(2)/\text{generation time}$), in d^{-1}
Y_{xs}	yield coefficient, in kg/kg (ca. 3 % to 5 %)
K_S	monod constant (substrate mass fraction at which the semi-maximum degradation speed occurs), in kg/t

Introducing the dimensionless substrate mass fraction s' and the dimensionless biogas yield Y'_{BG} , we obtain Equation (H9) to Equation (H16):

$$s' = \frac{s}{s_0} \quad (\text{H9})$$

$$ds' = \frac{ds}{s_0} \quad (\text{H10})$$

$$Y'_{BG} = \frac{Y_{BG}}{Y_{BG,\max}} \quad (\text{H11})$$

$$dY'_{BG} = \frac{dY_{BG}}{Y_{BG,\max}} \quad (\text{H12})$$

$$s' = 1 - Y'_{BG} \quad (\text{H13})$$

$$dY'_{BG} = -ds' \quad (\text{H14})$$

$$\frac{ds'}{dt} = \frac{x \cdot \mu}{Y_{xs}} \cdot \frac{s'}{K_S + s_0 \cdot s'} \quad (\text{H15})$$

$$\frac{dY'_{BG}}{dt} = \frac{x \cdot \mu}{Y_{xs}} \cdot \frac{(1 - Y'_{BG})}{K_S + s_0 \cdot (1 - Y'_{BG})} \quad (\text{H16})$$

where

s'	dimensionless substrate mass fraction
s_0	substrate mass fraction at time $t = 0$, in kg/t
Y'_{BG}	dimensionless biogas yield
$Y_{BG,\max}$	maximum biogas yield, in m_N^3/toTM
K_S	Monod constant (substrate mass fraction at which the semi-maximum degradation speed occurs), in kg/t

Taking into account the defining equation for the substrate mass fraction (see Equation (H1)), we obtain Equation (H17):

$$\frac{dY_{BG}}{dt} = \frac{x \cdot \mu}{Y_{xs}} \cdot \frac{1 - \frac{Y_{BG}}{Y_{BG,max}}}{\frac{K_S}{Y_{BG,max}} + TR \cdot GV \cdot \rho_{BG} \cdot (1 - w_{Hyd}) \cdot \left(1 - \frac{Y_{BG}}{Y_{BG,max}}\right)} \quad (H17)$$

Dabei ist

Y_{BG} Biogasausbeute in $m^3_N/toTM$
 $Y_{BG,max}$ maximale Biogasausbeute in $m^3_N/toTM$
 K_S Monod-Konstante (Substratmassenanteil bei dem halbmaximale Abbaugeschwindigkeit auftritt) in kg/t
 s Substratmassenanteil in kg/t
 TR Trockenrückstand in %
 GV Glühverlust in %
 ρ_{BG} Normdichte in kg/m^3_N
 w_{Hyd} Anteil der Biogasmasse, die aus dem Wasser der Hydrolyse stammt, in kg_{H_2O}/kg_{BG}

Die Formel wird unter Verwendung der Anfangsbedingung $Y_{BG} = 0$ bei $t = 0$ numerisch integriert. Zur Integration kann in den meisten Fällen das Eulerverfahren verwendet werden. Es gilt Gleichung (H18):

$$Y_{BG}(t + \Delta t) = Y_{BG}(t) + \frac{dY_{BG}(t)}{dt} \cdot \Delta t \quad (H18)$$

Dabei ist

Y_{BG} Biogasausbeute in $m^3_N/toTM$
 Eine sinnvolle Größe für Δt ist z. B. 0,1 Tage. Bei Verwendung komplizierter Kinetiken kann die Verwendung von stabileren Integrationsverfahren (z. B. Runge-Kutta) gegebenenfalls unter Berücksichtigung der Steifigkeit dieser Systeme notwendig sein.
 Das Ermitteln der Reaktionsparameter K_S und $Y_{BG,max}$ erfolgt anschließend durch Kurvenanpassung.

H1.3 Einfluss der Lag-Phase

Zu Beginn einer Batch-Kultivierung kann es zu Lag-Phasen kommen. Während der Lag-Phase adaptieren sich die Mikroorganismen an das neue Substrat. Auf kontinuierliche Fermentationen hat die Lag-Phase keinen Einfluss. Sie kann allerdings andere Parameter beeinflussen, wenn sie im Modell nicht berücksichtigt wird. Führt man die Zeit t ein, gilt Gleichung (H19):

$$t' = t - t_{lag} \quad (H19)$$

Dabei ist

t' die um die Lag-Phase korrigierte Zeit in d
 t Zeitpunkt der Messung in d
 t_{lag} Dauer der Lag-Phase in d

Im Folgenden benutzt man t' zur Kurvenanpassung. Der Parameter t_{lag} ist einer der Anpassungsgrößen. Er kann gut abgeschätzt werden. Es empfiehlt sich, die

where

Y_{BG} biogas yield, in $m^3_N/toTM$
 $Y_{BG,max}$ maximum biogas yield, in $m^3_N/toTM$
 K_S Monod constant (substrate mass fraction at which the semi-maximum degradation speed occurs), in kg/t
 s substrate mass fraction, in kg/t
 TR dry residue, in %
 GV ignition loss, in %
 ρ_{BG} standard density, in kg/m^3_N
 w_{Hyd} fraction of biogas mass originating from the hydrolysis water, in kg_{H_2O}/kg_{BG}

The formula is integrated numerically, using the starting condition $Y_{BG} = 0$ at $t = 0$. In most cases, integration can be performed using the Euler method. This yields Equation (H18):

$$Y_{BG}(t + \Delta t) = Y_{BG}(t) + \frac{dY_{BG}(t)}{dt} \cdot \Delta t \quad (H18)$$

where

Y_{BG} biogas yield, in $m^3_N/toTM$
 A reasonable value for Δt is e. g. 0,1 days. When using complex kinetics, the use of more stable integration methods (e. g. Runge-Kutta) may be necessary, bearing in mind the stiffness of these systems.

The reaction parameters K_S and $Y_{BG,max}$ are then obtained through curve-fitting.

H1.3 Effect of the lag phase

At the start of batch cultivation there may be lag phases. During the lag phase, the microorganisms adapt to the new substrate. The lag phase has no effect on continuous fermentations. It can, however, affect other parameters if not taken into account in the model. If we introduce the time t , it holds Equation (H19):

$$t' = t - t_{lag} \quad (H19)$$

where

t' time corrected by the lag phase, in d
 t time of measurement, in d
 t_{lag} duration of the lag phase, in d

The corrected time t' is used below for curve-fitting. The parameter t_{lag} is one of the fitting variables. It can be estimated closely. It is advisable to ignore the

Messungen während der ersten Tage nicht bei der Kurvenanpassung zu berücksichtigen.

measurements made during the first few days when performing curve-fitting.

H2 Bestimmung des Reaktormodells der Biogasanlage

H2 Defining the biogas plant's reactor model

H2.1 Schaltbilder

H2.1 Schematic diagrams

Wesentlichen Einfluss auf die Gasausbeute hat die Anordnung und Verschaltung der Reaktoren in einer Biogasanlage. Dabei muss eine Anlage mit hohem Reaktorvolumen nicht zwangsläufig eine hohe Gasausbeute garantieren. Zur anaeroben Vergärung kommen folgende Reaktortypen vor:

The arrangement and interconnections of the reactors in a biogas plant have a significant effect on the gas yield. A plant with high reactor volumes does not necessarily guarantee a high gas yield. The following reactor types are used for anaerobic fermentation:

- Rührkesselreaktoren mit konstantem Füllstand (Durchfluss-Reaktoren)
- Rührkesselreaktoren mit ansteigendem Füllstand (Speicher-Reaktoren)
- Pfropfenstrom-Reaktoren
- Batch-Reaktoren

- stirred-tank reactors with constant level (through-flow reactors)
- stirred-tank reactors with rising level (storage reactors)
- plug-flow reactors
- batch reactors

Das Reaktormodell berücksichtigt alle Reaktoren und Massenströme zwischen den einzelnen Reaktionsstufen. Bild H2 zeigt beispielhaft eine Biogasanlage mit drei Stufen.

The reactor model takes into account all reactors and mass flows between the individual reactor stages. Figure H2 is an example of a three-stage biogas plant.

Neben den Reaktorgrößen der einzelnen Tanks sind auch die Massenströme zwischen den Reaktionsstufen relevant. Einige Massenströme (z. B. der Ablauf aus einem Rührkesselreaktor mit konstantem Füllstand) ergeben sich unmittelbar aus der Massenbilanz um die Reaktionsstufe. Andere Massenströme (z. B. Rezirkulatströme) können frei gewählt werden, indem Pumpenleistung und -laufzeit angepasst werden.

In addition to the reactor sizes of the individual tanks, the mass flows between the reaction stages are also important. A few mass flows (e.g. the outflow from a stirred-tank reactor with a constant level) are obtained directly from the mass balance for that reaction stage. Other mass flows (e.g. recycle flows) can be chosen freely, by adjusting the pump output and running time.

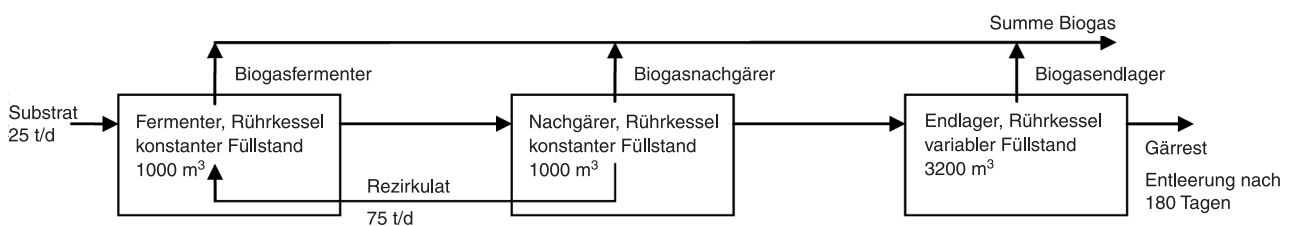


Bild H2. Beispielhaftes Reaktormodell einer 500-kW-Biogasanlage mit Fermenter, Nachgärer und Endlager. Fermenter und Nachgärer weisen einen konstanten Füllstand auf, das Endlager dient als Speicher und wird alle 180 Tage vollständig entleert.

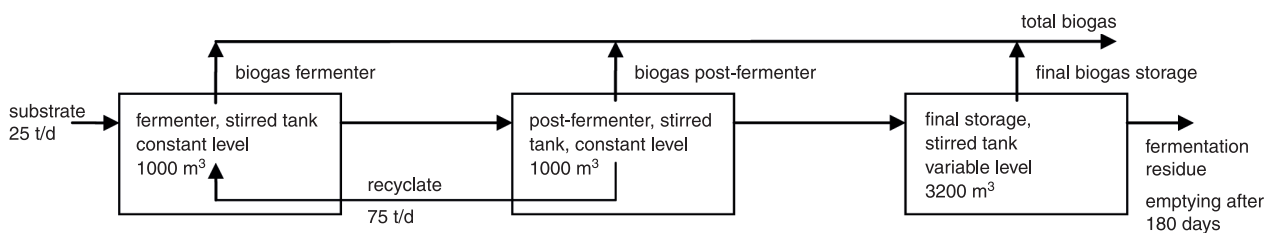


Figure H2. Example of a reactor model of a 500 kW biogas plant with fermenter, post-fermenter and final storage. The fermenter and post-fermenter have a constant level, the final storage serves as a reservoir and is emptied completely every 180 days.

Die Reaktoren können sich ideal verhalten oder teilweise deutlich vom idealen Verhalten abweichen. Nicht ideale Reaktoren werden durch das Verschalten von idealen Reaktoren beschrieben. Bild H3 zeigt gängige Ersatzbilder für nicht ideale Reaktoren.

Das Reaktionsmodell für reale Reaktoren kann mithilfe von Tracer-Versuchen aus der Verweilzeitverteilung bestimmt oder mit Computational-Fluid-Dynamics-Modellen (CFD-Modellen) abgeschätzt werden. Für Pfropfenstromreaktoren existieren Modelle, um einen realen Reaktor zu beschreiben. Die wichtigsten sind das Dispersionsmodell, das laminare Strömungrohr (für newtonsche Fluide) und das Kaskadenmodell.

H2.2 Separation

Auf einigen landwirtschaftlichen Biogasanlagen wird ein Separator eingesetzt. Insbesondere bei Biogasanlagen, die trockene Substrate und/oder Substrate mit geringer Gasausbeute einsetzen, muss häufig inerte Organik aus dem System entfernt werden, da sonst der Fermenterinhalt nicht mehr zu rühren ist. Der Separator trennt eine Gärrestfraktion in eine flüssige und eine feste Phase auf. Die feste Phase wird meist aus dem System entfernt. Die flüssige Phase wird in die Reaktoren zurückgeführt, um das den Fermenterinhalt zu verdünnen. Bei Verwendung einer Separation müssen Annahmen getroffen werden, wie sich das Gaspotenzial auf die beiden Fraktionen verteilt. Einfache Modelle arbeiten mit unveränderlichen Gaserträgen (das heißt fester und flüssiger Gärrest haben denselben spezifischen Gasertrag).

Ein weiteres, ebenfalls leicht zu handhabendes Modell setzt das Gasbildungspotenzial der flüssigen Phase zu null. Diese Annahme ist zwar nicht richtig,

Reactors may exhibit ideal behaviour or depart from it significantly. Non-ideal reactors are modelled by connecting together ideal reactors. Figure H3 shows common equivalent diagrams for non-ideal reactors.

The reaction model for real reactors can be determined from the residence time distribution with the help of tracer experiments, or estimated using computational fluid dynamics (CFD) models. For plug-flow reactors there exist models for describing a real reactor. The most important are the dispersion model, the laminar flow tube (for Newtonian fluids) and the cascade model.

H2.2 Separation

Some agricultural biogas plants include a separator. Especially in biogas plants that use dry substrates and/or substrates with a low gas yield, often inert organic substances need to be removed from the system since otherwise the fermenter content can no longer be stirred. The separator separates a digestate fraction into a liquid and a solid phase. The solid phase is usually removed from the system. The liquid phase is fed back to the reactors in order to dilute the fermenter content. When using a separation process, assumptions have to be made about the distribution of the gas potential across the two fractions. Simple models are based on fixed gas yields (i.e. the solid and liquid digestates have the same specific gas yield).

Another, equally straightforward model sets the gas formation potential of the liquid phase to zero. Although this assumption is incorrect, it simplifies the

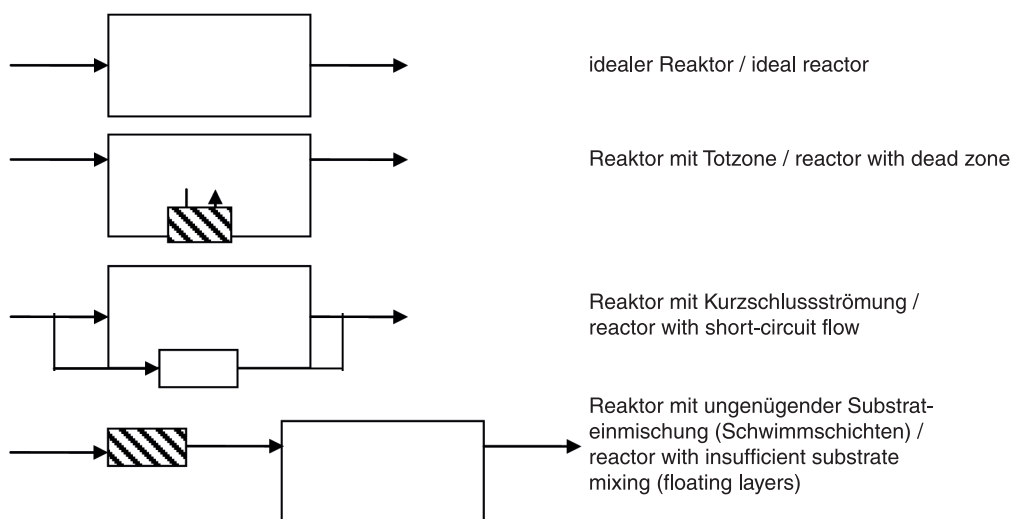


Bild H3. Ersatzschaltbilder für reale Reaktoren
Schraffierte Reaktionsräume stellen Abschnitte mit reduzierter Reaktionsgeschwindigkeit dar.

Figure H3. Equivalent diagrams for real reactors
Hatched reaction spaces represent sections with reduced reaction speed.

vereinfacht die Rechnung aber sehr. Da in der Substratbilanz eines Fermenters der Substratanteil des Prozesswassers nur einen sehr kleinen Term darstellt, ist dieser Ansatz durchaus zu rechtfertigen.

H2.3 Pfpfenstromreaktoren

Ein wesentliches Merkmal eines Pfpfenstromreaktors ist ein ortsabhängiger Substratmassenanteil. Um den Substratgradienten im System aufrechtzuerhalten, darf es im Fermenter nicht zu Rückvermischung (Dispersion) oder radialen Geschwindigkeitsprofilen kommen. Fast alle Biogasanlagen werden allerdings laminar durchströmt. Es wird daher empfohlen, bei Verwendung von Pfpfenstromreaktoren zwingend das Reaktormodell zu validieren. Ansonsten sollte mit Rührkesselreaktor-Modellen gerechnet werden. Sowohl im Abwasser- als auch im landwirtschaftlichen Bereich kommt ein reiner Pfpfenstromreaktor fast nie vor.

H3 Berechnung der Umsätze je Reaktionsstufe

Stehen Abbaukinetik und Reaktormodell fest, muss die Abbaukinetik für jede Reaktionsstufe gelöst werden. Reaktionsstufen mit konstantem Füllstand können als stationär betrachtet werden; Reaktoren mit variablem Füllstand müssen instationär betrachtet werden.

Der Umsatz η einer Reaktorstufe kann mit Gleichung (H20) beschrieben werden:

$$\eta = 1 - \frac{\int \dot{m}_{\text{aus}} \cdot s_{\text{aus}} \cdot dt}{\int \dot{m}_{\text{ein}} \cdot s_{\text{ein}} \cdot dt} \quad (\text{H20})$$

Dabei ist

- \dot{m}_{aus} der ausgehende Massenstrom des Substrats in t/d
- s_{aus} Substratmassenanteil am Ausgang in kg/t
- \dot{m}_{ein} der eingehende Massenstrom des Substrats in t/d
- s_{ein} Substratmassenanteil am Eingang in kg/t

Im stationären Fall vereinfacht sich der Umsatz entsprechend Gleichung (H21):

$$\eta = 1 - \frac{\dot{m}_{\text{aus}} \cdot s_{\text{aus}}}{\dot{m}_{\text{ein}} \cdot s_{\text{ein}}} = \frac{Y_{\text{BG}}}{Y_{\text{BG,max}}} \quad (\text{H21})$$

Dabei ist

- \dot{m}_{aus} der ausgehende Massenstrom in t/d
- s_{aus} Substratmassenanteil am Ausgang in kg/t
- \dot{m}_{ein} der eingehende Massenstrom des Substrats in t/d
- s_{ein} Substratmassenanteil am Eingang in kg/t
- Y_{BG} Biogasausbeute in m^3/toTM
- $Y_{\text{BG,max}}$ maximale Biogasausbeute in m^3/toTM

calculation considerably. Since the substrate fraction of the process water constitutes only a very small term in the substrate balance of a fermenter, this approach is quite justifiable.

H2.3 Plug-flow reactors

Site-dependent substrate mass fractions are an intrinsic feature of plug-flow reactors. In order to maintain the substrate gradient in the system, there must be no remixing (dispersion) or radial velocity profiles in the fermenter. Almost all biogas plants, however, have laminar flows. It is, therefore, highly advisable to validate the reactor model when using plug-flow reactors. Otherwise, the calculations should be based on stirred-tank reactor models. Pure plug-flow reactors are almost never used in the wastewater and agricultural sectors.

H3 Calculating conversion rates per reaction stage

Once the degradation kinetics and reactor model have been established, the degradation kinetics need to be solved for each reaction stage. Reaction stages with constant levels can be regarded as stationary; reactors with variable levels should be regarded as non-stationary.

The conversion rate η of a reactor stage can be described using Equation (H20):

$$\eta = 1 - \frac{\int \dot{m}_{\text{aus}} \cdot s_{\text{aus}} \cdot dt}{\int \dot{m}_{\text{ein}} \cdot s_{\text{ein}} \cdot dt} \quad (\text{H20})$$

where

- \dot{m}_{aus} output mass flow, in t/d
- s_{aus} substrate mass fraction at the output, in kg/t
- \dot{m}_{ein} input mass flow of the substrate, in t/d
- s_{ein} substrate mass fraction at the input, in kg/t

In the stationary case, the conversion rate is simplified according to Equation (H21):

$$\eta = 1 - \frac{\dot{m}_{\text{aus}} \cdot s_{\text{aus}}}{\dot{m}_{\text{ein}} \cdot s_{\text{ein}}} = \frac{Y_{\text{BG}}}{Y_{\text{BG,max}}} \quad (\text{H21})$$

where

- \dot{m}_{aus} output mass flow, in t/d
- s_{aus} substrate mass fraction at the output, in kg/t
- \dot{m}_{ein} input mass flow of the substrate, in t/d
- s_{ein} substrate mass fraction at the input, in kg/t
- Y_{BG} biogas yield, in m^3/toTM
- $Y_{\text{BG,max}}$ maximum biogas yield, in m^3/toTM

H3.1 Rührkesselreaktoren

Die allgemeine Bilanzgleichung für Rührkesselreaktoren ergibt sich aus dem totalen Differenzial nach Gleichung (H22):

$$\frac{d(s \cdot m_R)}{dt} = m_R \cdot \frac{ds}{dt} + \dot{m}_{\text{ein}} \cdot s_{\text{ein}} - \dot{m}_{\text{aus}} \cdot s_{\text{aus}} \quad (\text{H22})$$

Dabei ist

- s Substratmassenanteil in kg/t
- m_R Reaktionsmasse in t
- \dot{m}_{ein} der eingehende Massenstrom des Substrats in t/d
- s_{ein} Substratmassenanteil am Eingang in kg/t
- \dot{m}_{aus} der ausgehende Massenstrom des Substrats in t/d
- s_{aus} Substratmassenanteil am Ausgang in kg/t

H3.1 Stirred-tank reactors

The general balance equation for stirred-tank reactors is obtained from the total differential according to Equation (H22):

where

- s substrate mass fraction, in kg/t
- m_R reaction mass, in t
- \dot{m}_{ein} input mass flow of the substrate, in t/d
- s_{ein} substrate mass fraction at the input, in kg/t
- \dot{m}_{aus} output mass flow of the substrate, in t/d
- s_{aus} substrate mass fraction at the output, in kg/t

H3.1.1 Stationäre Rührkesselreaktoren

Unter Verwendung der outputbezogenen Verweilzeit gilt Gleichung (H23):

$$\tau_{\text{aus}} = \frac{m_R}{\dot{m}_{\text{aus}}} \quad (\text{H23})$$

Dabei ist

- τ_{aus} outputbezogene Verweilzeit in d
- m_R Reaktionsmasse in t
- \dot{m}_{aus} der ausgehende Massenstrom des Substrats in t/d

Der Umsatz η für eine Reaktion erster Ordnung ergibt sich nach Gleichung (H24):

$$\eta = 1 - \frac{1}{1 + K \cdot \tau_{\text{aus}}} \quad (\text{H24})$$

Dabei ist

- K Reaktionskonstante in d⁻¹
- τ_{aus} outputbezogene Verweilzeit in d

Die dimensionslose Größe $K \cdot \tau_{\text{aus}}$ wird auch Damköhlerzahl erster Ordnung genannt.

H3.1.2 Instationäre Rührkesselreaktoren

Instationäre Rührkesselreaktoren sind beispielsweise Endlager oder kombinierte Nachgär-/Endlagerbehälter. Die Modellierung der Gasproduktion von instationären Rührkesselreaktoren muss fast immer durch numerische Integration erfolgen. Da sich das Reaktionsvolumen mit der Zeit ändert, darf die Substratbilanz nicht über die Konzentrationen, sondern muss über die Substratmasse beschrieben werden. Der einfachste Fall eines instationären Rührkesselreaktors ist das Endlager mit Reaktion erster Ordnung. Die Substratbilanz kann mit Gleichung (H25) beschrieben werden:

H3.1.1 Stationary stirred-tank reactors

Using the output-based residence time, it holds Equation (H23):

$$\tau_{\text{aus}} = \frac{m_R}{\dot{m}_{\text{aus}}} \quad (\text{H23})$$

where

- τ_{aus} output-based residence time, in d
- m_R reaction mass, in t
- \dot{m}_{aus} output mass flow, in t/d

The conversion rate η for a first-order reaction is obtained from Equation (H24):

$$\eta = 1 - \frac{1}{1 + K \cdot \tau_{\text{aus}}} \quad (\text{H24})$$

where

- K reaction constant, in d⁻¹
- τ_{aus} output-based residence time, in d

The dimension-less variable $K \cdot \tau_{\text{aus}}$ is also referred to as first-order Damköhler number.

H3.1.2 Non-stationary stirred-tank reactors

Non-stationary stirred-tank reactors include e.g. final storage facilities and combined post-fermentation/final storage tanks. Modelling the gas production of non-stationary stirred-tank reactors must almost always be carried out by numerical integration. Since the reaction volume changes over time, the substrate balance should be described not by means of the concentrations but of the substrate mass. The simplest case of a non-stationary stirred-tank reactor is the final storage facility with first-order reaction. The substrate balance can be described by Equation (H25):

$$\frac{d(s \cdot m_R)}{dt} = \dot{m}_{\text{ein}} \cdot s_{\text{ein}} - K \cdot s \cdot m_R \quad (\text{H25})$$

Dabei ist

s	Substratmassenanteil in kg/t
m_R	Reaktionsmasse in t
\dot{m}_{ein}	der eingehende Massenstrom des Substrats in t/d
s_{ein}	Substratmassenanteil am Eingang in kg/t
K	Reaktionskonstante in d ⁻¹

Die Massenbilanz kann mit Gleichung (H26) erstellt werden:

$$m_R = m_R(t=0) + \int_0^t (\dot{m}_{\text{ein}} - \dot{m}_{\text{BG}}) d\theta \quad (\text{H26})$$

Dabei ist

m_R	Reaktionsmasse in t
\dot{m}_{ein}	der eingehende Massenstrom des Substrats in t/d
\dot{m}_{BG}	Massenstrom des Biogases in t/d
θ	Integrationsvariable für Zeit in d

Der Substratmassenanteil im instationären Rührkesselreaktor wird beschrieben durch Gleichung (H27):

$$s(t + \Delta t) = \frac{s(t) \cdot m_R(t) + \frac{d(s \cdot m_R)}{dt} \cdot \Delta t}{m_R(t + \Delta t)} \quad (\text{H27})$$

Dabei ist

s	Substratmassenanteil in kg/t
t	Zeit in d
m_R	Reaktionsmasse in t

H3.2 Pfropfenstromreaktoren

Der Umsatz in Pfropfenstromreaktoren η ähnelt dem Umsatz in Batchreaktoren. Für eine Reaktion erster Ordnung wird der Umsatz beschrieben durch Gleichung (H28):

$$\eta = 1 - e^{-K \cdot \bar{\tau}} \quad (\text{H28})$$

Dabei ist

η	Umsatz in %
K	Reaktionskonstante in d ⁻¹
$\bar{\tau}$	mittlere hydraulische Verweilzeit in d

Besonders bei güllereien Reaktoren muss die Volumenänderung berücksichtigt werden. Bei stark verdünnten Systemen, wie Abwasserreaktoren, kann sie vernachlässigt werden. Pfropfenstromreaktoren mit Volumenreduktion lassen sich leicht als Rührkesselkaskade mit einer großen Anzahl an Rührkesseln (z.B. 10) rechnen.

H4 Iterative Anpassung der Prozessströme

Nach Identifikation der Abbaukinetik und des Reaktormodells wird der Umsatz je Reaktionsstufe und

$$\frac{d(s \cdot m_R)}{dt} = \dot{m}_{\text{ein}} \cdot s_{\text{ein}} - K \cdot s \cdot m_R \quad (\text{H25})$$

where

s	substrate mass fraction, in kg/t
m_R	reaction mass, in t
\dot{m}_{ein}	input mass flow of the substrate, in t/d
s_{ein}	substrate mass fraction at the input, in kg/t
K	reaction constant, in d ⁻¹

The mass balance can be expressed using Equation (H26):

$$m_R = m_R(t=0) + \int_0^t (\dot{m}_{\text{ein}} - \dot{m}_{\text{BG}}) d\theta \quad (\text{H26})$$

where

m_R	reaction mass, in t
\dot{m}_{ein}	input mass flow of the substrate, in t/d
\dot{m}_{BG}	mass flow of the biogas, in t/d
θ	Integration variable for time, in d

The substrate mass fraction in the non-stationary stirred-tank reactor is described by Equation (H27):

$$s(t + \Delta t) = \frac{s(t) \cdot m_R(t) + \frac{d(s \cdot m_R)}{dt} \cdot \Delta t}{m_R(t + \Delta t)} \quad (\text{H27})$$

where

s	substrate mass fraction, in kg/t
t	time, in d
m_R	reaction mass, in t

H3.2 Plug-flow reactors

The conversion rate in plug-flow reactors η is similar to that of batch reactors. For a first-order reaction, the conversion rate is described by Equation (H28):

$$\eta = 1 - e^{-K \cdot \bar{\tau}} \quad (\text{H28})$$

where

η	conversion rate, in %
K	reaction constant, in d ⁻¹
$\bar{\tau}$	mean hydraulic residence time, in d

In reactors free from semi-liquid manure especially, the change in volume needs to be taken into account. It can be ignored in highly diluted systems such as e.g. wastewater reactors. Plug-flow reactors with volume reduction can be easily calculated as a stirred tank cascade with a large number of tanks (e.g. 10).

H4 Iterative adjustment of process flows

After identifying the degradation kinetics and the reactor model, the conversion per reaction stage and

damit der Umsatz der Gesamtanlage direkt bestimmt. Sollten in der Biogasanlage Recyclingströme auftreten, muss das Ergebnis iterativ bestimmt werden. Hierzu wird zunächst der Substratgehalt der Rücklaufströme geschätzt. Dann wird der Umsatz je Reaktorstufe berechnet und der Substratgehalt des Reaktors bestimmt, aus dem der Rücklaufstrom entnommen wird. Mit dem neuen Substratmassenanteil wird die Rechnung wiederholt, bis sich das Ergebnis nicht mehr ändert.

Eine andere Möglichkeit zur Lösung des Gesamtsystems besteht in der parallelen Lösung aller Umsatzgleichungen. Je nach Komplexität des Reaktor- und Reaktionsmodells erfordert dies das Lösen einer hohen Anzahl an nicht linearen Gleichungen.

H5 Beispiel

H5.1 Bestimmung der Abbaukinetik im Batch-Test

Eine Biogasanlage wird mit einem Substrat beschickt, das die in Bild H4 gezeigte Abbaukurve aufweist.

Das Substrat kann als Mischung einer leicht und einer schwer abbaubaren Fraktion beschrieben werden. Der TM-Gehalt beträgt 32 % und der GV 95 %. Der Massenanteil Methan im Biogas liegt bei 53 %, und die Dichte beträgt 1,3 kg/m³_N.

thus the conversion of the plant as a whole are determined directly. If recirculation flows are present in the biogas plant, the result needs to be determined iteratively. In order to do this, the substrate content of the recirculation flows is first estimated. Then the conversion per reactor stage is calculated, and the substrate content of the reactor from which the recirculation flow is taken is determined. The calculation is repeated with the new substrate mass fraction, until the result no longer changes.

Another option for solving the overall system consists in the parallel solution of all conversion equations. Depending on the complexity of the reactor and reaction model, this requires solving a large number of non-linear equations.

H5 Example

H5.1 Determining the degradation kinetics in batch tests

A biogas plant is loaded with a substrate that exhibits the degradation curve shown in Figure H4.

The substrate can be described as a mixture of an easily degradable and a difficult to degrade fraction. The TM content is 32 % and the GV is 95 %. The methane mass fraction in the biogas is 53 % and the density is 1,3 kg/m³_N.

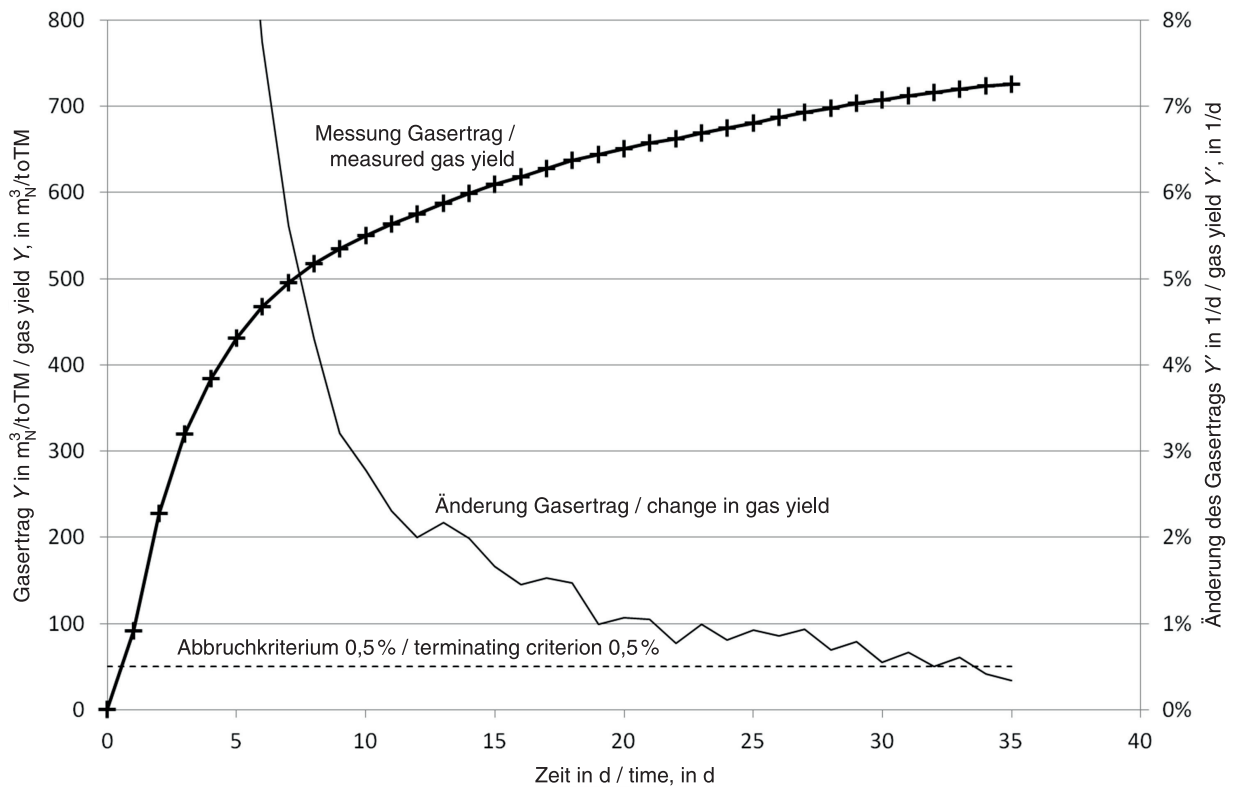


Bild H4. Abbaukurve eines beispielhaften Substrats
Nach 32 Tagen wird das Abbruchkriterium von 0,5% erstmals erreicht.

Figure H4. Degradation curve of a substrate
The terminating criterion of 0,5% is met for the first time after 32 days.

Die kinetische Modellierung des Abbaus ist in Tabelle H1 wiedergegeben. Das Substrat besteht überwiegend aus Stärke und Cellulose. Aus der Buswell-Formel ergibt sich, dass 10 % der Biogasmasse aus

The kinetic modelling of the degradation is shown in Table H1. The substrate consists predominantly of starch and cellulose. From the Buswell formula we conclude that 10 % of the biogas mass consist of wa-

Tabelle H1. Messpunkte und Modellierung der Gasertragskurve

Zeit <i>t</i> in d	Biogas- ausbeute Y_{BG} in $m^3_N/toTM$	Tägliche Änderung $(dY_{BG}/dt)/Y_{BG}$ in %	$Y_{BG,fit}^{a)}$	
			in $m^3_N/toTM$	Fehler in $m^3_N/toTM$
0	0		0	
1	91	100,0	90,6	0,20
2	227	59,9	226,4	0,71
3	319	28,8	319,5	0,03
4	384	16,8	384,8	1,50
5	431	11,1	431,9	0,42
6	467	7,7	467,1	0,13
7	495	5,6	494,3	0,83
8	518	4,3	516,3	1,65
9	535	3,2	534,5	0,03
10	550	2,8	550,2	0,06
11	563	2,3	564,0	1,28
12	574	2,0	576,5	4,47
13	587	2,2	587,9	0,63
14	599	2,0	598,5	0,26
15	609	1,7	608,4	0,54
16	618	1,5	617,7	0,18
17	628	1,5	626,4	1,55
18	637	1,5	634,7	5,60
19	643	1,0	642,6	0,77
20	650	1,1	650,0	0,15
21	657	1,1	657,1	0,05
22	662	0,8	663,8	2,00
23	669	1,0	670,2	1,40
24	674	0,8	676,3	3,36
25	681	0,9	682,0	1,77
26	687	0,9	687,5	0,94
27	693	0,9	692,8	0,07
28	698	0,7	697,7	0,01
29	703	0,8	702,5	0,91
30	707	0,6	707,0	0,12
31	712	0,7	711,3	0,59
32	716	0,5	715,3	0,09
33	720	0,6	719,2	0,67
34	723	0,4	722,9	0,01
35	725	0,3	726,4	0,86
			Summe	33,87

a) durch Parametervariation angepasste Kurve des Gasertrags

Table H1. Measurement points and modelling of the gas yield curve

Time <i>t</i> in d	Biogas yield Y_{BG} in $m^3_N/toTM$	Daily change $(dY_{BG}/dt)/Y_{BG}$ in %	$Y_{BG,fit}^{a)}$	
			in $m^3_N/toTM$	Error in $m^3_N/toTM$
0	0		0	
1	91	100,0	90,6	0,20
2	227	59,9	226,4	0,71
3	319	28,8	319,5	0,03
4	384	16,8	384,8	1,50
5	431	11,1	431,9	0,42
6	467	7,7	467,1	0,13
7	495	5,6	494,3	0,83
8	518	4,3	516,3	1,65
9	535	3,2	534,5	0,03
10	550	2,8	550,2	0,06
11	563	2,3	564,0	1,28
12	574	2,0	576,5	4,47
13	587	2,2	587,9	0,63
14	599	2,0	598,5	0,26
15	609	1,7	608,4	0,54
16	618	1,5	617,7	0,18
17	628	1,5	626,4	1,55
18	637	1,5	634,7	5,60
19	643	1,0	642,6	0,77
20	650	1,1	650,0	0,15
21	657	1,1	657,1	0,05
22	662	0,8	663,8	2,00
23	669	1,0	670,2	1,40
24	674	0,8	676,3	3,36
25	681	0,9	682,0	1,77
26	687	0,9	687,5	0,94
27	693	0,9	692,8	0,07
28	698	0,7	697,7	0,01
29	703	0,8	702,5	0,91
30	707	0,6	707,0	0,12
31	712	0,7	711,3	0,59
32	716	0,5	715,3	0,09
33	720	0,6	719,2	0,67
34	723	0,4	722,9	0,01
35	725	0,3	726,4	0,86
			Total	33,87

a) gas yield curve fitted through parameter variation

Wasser gebildet wird, das bei der Hydrolyse der Cellulose und Stärke in das Biogas eingebunden wird.

Das Substrat kann mit Gleichung (H29) beschrieben werden:

$$Y_{BG}(t) = Y_{BG,max,1} \cdot \left(1 - e^{-K_1(t-t_{lag})}\right) + Y_{BG,max,2} \cdot \left(1 - e^{-K_2(t-t_{lag})}\right) \quad (H29)$$

Dabei ist

- $Y_{BG,max,1}$ maximale Biogasausbeute der schnell abbaubaren Fraktion in $m_N^3/toTM$ (= 412 $m_N^3/toTM$)
- K_1 Reaktionskonstante für die schnell abbaubare Fraktion in d^{-1}
- $K_1 = 0,44 d^{-1}$
- t Zeit in d
- t_{lag} Dauer der Lag-Phase in d
- $Y_{BG,max,2}$ maximale Biogasausbeute der langsam abbaubaren Fraktion in $m_N^3/toTM$ (= 383 $m_N^3/toTM$)
- K_2 Reaktionskonstante für die langsam abbaubare Fraktion in d^{-1}
- $K_2 = 0,05 d^{-1}$

Die Lag-Phase im Batchversuch beträgt 0,5 Tage. Hier ist anzumerken, dass der Gasertrag nach dem Abbruchkriterium der Messung 725 $m_N^3/toTM$ und nach der Modellierung 795 $m_N^3/toTM$ beträgt.

Aus den Gaserträgen ergeben sich die Substratmassenanteile nach Gleichung (H30) und Gleichung (H31):

$$s_{0,1} = 146,5 \text{ kg/t} \quad (H30)$$

$$s_{0,2} = 136,2 \text{ kg/t} \quad (H31)$$

Dabei ist

- $s_{0,1}$ Substratmassenanteil der schnell abbaubaren Fraktion im Inputmaterial in kg/t
- $s_{0,2}$ Substratmassenanteil der langsam abbaubaren Fraktion im Inputmaterial in kg/t

H5.2 Bestimmung des Reaktormodells der Biogasanlage

Die Biogasanlage wird mit 25 t/d beschickt. Sie besteht aus zwei Reaktoren mit je 1000 m^3 Nettovolumen. Die Reaktoren können als ideal durchmischte Rührkesselreaktoren angenommen werden. Täglich werden 75 t Gärsubstrat aus Reaktor 2 zum Anmischen in den ersten Reaktor zurückgepumpt. Das restliche Gärsubstrat wird in das Endlager gepumpt. Das Reaktormodell ist in Bild H2 wiedergegeben.

ter, which during the hydrolysis of the cellulose and the starch is bound into the biogas.

The substrate can be described by Equation (H29):

where

- $Y_{BG,max,1}$ maximum biogas yield of the rapidly degradable fraction, in $m_N^3/toTM$ (= 412 $m_N^3/toTM$)
- K_1 reaction constant for the rapidly degradable fraction, in d^{-1}
- $K_1 = 0,44 d^{-1}$
- t time, in d
- t_{lag} duration of the lag phase, in d
- $Y_{BG,max,2}$ maximum biogas yield of the slowly degradable fraction, in $m_N^3/toTM$ (= 383 $m_N^3/toTM$)
- K_2 reaction constant for the slowly degradable fraction, in d^{-1}
- $K_2 = 0,05 d^{-1}$

The lag phase in the batch test is 0,5 days. It should be noted that the gas yield is 725 $m_N^3/toTM$ according to the measurement's terminating criterion and 795 $m_N^3/toTM$ according to the modelling.

The substrate mass fractions are obtained from the gas yields according to Equation (H30) and Equation (H31):

$$s_{0,1} = 146,5 \text{ kg/t} \quad (H30)$$

$$s_{0,2} = 136,2 \text{ kg/t} \quad (H31)$$

where

- $s_{0,1}$ substrate mass fraction of the rapidly degradable fraction in the input material, in kg/t
- $s_{0,2}$ substrate mass fraction of the slowly degradable fraction in the input material, in kg/t

H5.2 Determining the biogas plant's reactor model

The biogas plant is loaded with 25 t/d. It consists of two reactors, each of 1000 m^3 net volume. The reactors can be assumed to be ideally mixed stirred-tank reactors. Every day, 75 t of fermentation substrate are pumped back from reactor 2 for slurring in the first reactor. The remaining fermentation substrate is pumped into the final storage facility. The reactor model is shown in Figure H2.

H5.3 Berechnung der Umsätze je Reaktionsstufe

Zur Umsatzberechnung werden die ersten beiden Reaktoren stationär gelöst und der Umsatz im Endlager numerisch integriert. Der Substratmassenanteil wird beschrieben durch $s_{i,j}$ als Substrat im Fermenter i der Fraktion j . Die Substratbilanz im ersten Fermenter kann nach Gleichung (H32) beschrieben werden:

$$\frac{ds_{1,j}}{dt} = \frac{s_{0,j} \cdot \dot{m}_0}{m_{R,1}} + \frac{s_{2,j} \cdot \dot{m}_R}{m_{R,1}} - K_1 \cdot s_{1,j} - \frac{\dot{m}_1 \cdot s_{1,j}}{m_{R,1}} \quad (\text{H32})$$

Dabei ist

$s_{1,j}$	Substratmassenanteile der Fraktion j im Fermenter 1 in kg/t
$s_{0,j}$	Substratmassenanteile im Zulauf des Fermenters 1 der Fraktion j in kg/t
\dot{m}_0	Inputstrom in t/d
$m_{R,1}$	Reaktionsmasse Fermenter in t
$s_{2,j}$	Substratmassenanteile der Fraktion j im Fermenter 2 in kg/t
\dot{m}_R	Rezirkulatstrom in t/d
K_j	Reaktionskonstante für die Fraktion j in d^{-1}
\dot{m}_1	Massenstrom vom Fermenter zum Nachgärer in t/d

Die Substratbilanz im zweiten Fermenter kann nach Gleichung (H33) beschrieben werden:

$$\frac{ds_{2,j}}{dt} = \frac{s_{1,j} \cdot \dot{m}_1}{m_{R,2}} - K_j \cdot s_{2,j} - \frac{\dot{m}_2 \cdot s_{2,j}}{m_{R,2}} - \frac{\dot{m}_R \cdot s_{2,j}}{m_{R,2}} \quad (\text{H33})$$

Dabei ist

$s_{2,j}$	Substratmassenanteile der Fraktion j im Fermenter 2 in kg/t
$s_{1,j}$	Substratmassenanteile der Fraktion j im Fermenter 1 in kg/t
\dot{m}_1	Massenstrom vom Fermenter zum Nachgärer in t/d
$m_{R,2}$	Reaktionsmasse Nachgärer in t
K_j	Reaktionskonstante für die Fraktion j in d^{-1}
\dot{m}_2	Massenstrom vom Nachgärer zum Gärrestlager in t/d
\dot{m}_R	Rezirkulatstrom in t/d

Massenstrombilanz erster Fermenter:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_0 + \dot{m}_R - \dot{m}_{BG_{1,1}} - \dot{m}_{BG_{1,2}} \quad (\text{H34})$$

Dabei ist

\dot{m}_1	Inputstrom in t/d
\dot{m}_0	Massenstrom vom Fermenter zum Nachgärer in t/d
\dot{m}_R	Rezirkulatstrom in t/d
$\dot{m}_{BG_{1,1}}$	Massenstrom des Biogases aus der Fraktion 1 im Fermenter 1 in t/d
$\dot{m}_{BG_{1,2}}$	Massenstrom des Biogases aus der Fraktion 2 im Fermenter 1 in t/d

H5.3 Calculating the conversion rates per reaction stage

To calculate conversion rates, the first two reactors are solved as stationary and the conversion rate in the final storage facility integrated numerically. The substrate mass fraction is described by $s_{i,j}$ as substrate in fermenter i of fraction j . The substrate balance in the first fermenter can be described by Equation (H32):

where

$s_{1,j}$	substrate mass fractions of fraction j in fermenter 1, in kg/t
$s_{0,j}$	substrate mass fractions at the inflow of fermenter 1 for fraction j , in kg/t
\dot{m}_0	input flow, in t/d
$m_{R,1}$	reaction mass, fermenter, in t
$s_{2,j}$	substrate mass fractions of fraction j in fermenter 2, in kg/t
\dot{m}_R	recyclate flow, in t/d
K_j	reaction constant for fraction j , in d^{-1}
\dot{m}_1	mass flow from the fermenter to the post-fermenter, in t/d

The substrate balance in the second fermenter can be described by Equation (H33):

where

$s_{2,j}$	substrate mass fractions of fraction j in fermenter 2, in kg/t
$s_{1,j}$	substrate mass fractions of fraction j in fermenter 1, in kg/t
\dot{m}_1	mass flow from the fermenter to the post-fermenter, in t/d
$m_{R,2}$	reaction mass, post-fermenter, in t
K_j	reaction constant for fraction j , in d^{-1}
\dot{m}_2	mass flow from the post-fermenter to the digestate storage tank, in t/d
\dot{m}_R	recyclate flow, in t/d

Mass flow balance, first fermenter:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_0 + \dot{m}_R - \dot{m}_{BG_{1,1}} - \dot{m}_{BG_{1,2}} \quad (\text{H34})$$

where

\dot{m}_1	input flow, in t/d
\dot{m}_0	mass flow from fermenter to post-fermenter, in t/d
\dot{m}_R	recyclate flow, in t/d
$\dot{m}_{BG_{1,1}}$	mass flow of biogas from fraction 1 in fermenter 1, in t/d
$\dot{m}_{BG_{1,2}}$	mass flow of biogas from fraction 2 in fermenter 1, in t/d

Massenstrombilanz des Gesamtsystems \dot{m}_2 :

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_0 - \dot{m}_{BG_{1,1}} - \dot{m}_{BG_{1,2}} - \dot{m}_{BG_{2,1}} - \dot{m}_{BG_{2,2}} \quad (H35)$$

Dabei ist

- \dot{m}_2 Massenstrom vom Nachgärer zum Gärrestlager in t/d
- \dot{m}_0 Inputstrom in t/d
- $\dot{m}_{BG_{1,1}}$ Massenstrom des Biogases aus der Fraktion 1 im Fermenter 1 in kg/d
- $\dot{m}_{BG_{1,2}}$ Massenstrom des Biogases aus der Fraktion 2 im Fermenter 1 in kg/d
- $\dot{m}_{BG_{2,1}}$ Massenstrom des Biogases aus der Fraktion 1 im Fermenter 2 in kg/d
- $\dot{m}_{BG_{2,2}}$ Massenstrom des Biogases aus der Fraktion 2 im Fermenter 2 in kg/d

Für den Biogasmassenstrom gilt:

$$\dot{m}_{BG_{i,j}} = \frac{K_j \cdot s_{s,j} \cdot m_{R,i}}{1 - w_{Hyd}} \quad (H36)$$

Dabei ist

- $\dot{m}_{BG_{i,j}}$ Massenstrom des Biogases der Fraktion j im Fermenter i in kg/d
- K_j Reaktionskonstante für die Fraktion j in d^{-1}
- $s_{i,j}$ Substratmassenanteil der Fraktion j im Fermenter i in kg/t
- $m_{R,i}$ Rezirkulatmasse im Fermenter i in t
- w_{Hyd} Anteil der Biogasmasse, die aus dem Wasser der Hydrolyse stammt, in kg_{H_2O}/kg_{BG}

Jetzt sind alle Gleichungen bekannt, um das System zu lösen. Zuerst werden die Substratmassenanteile geschätzt, dann die Massenströme berechnet und schließlich die Änderung der Substratmassenanteile mit den Bilanzgleichungen berechnet. Die Substratmassenanteile werden so angepasst, dass die Ableitungen null werden. Dies entspricht dem stationären Zustand.

Lösung:

- $s_{1,1} = 7,0 \text{ kg/t}$
- $s_{1,2} = 35,9 \text{ kg/t}$
- $s_{2,1} = 1,2 \text{ kg/t}$
- $s_{2,2} = 23,8 \text{ kg/t}$
- $\dot{m}_1 = 94,6 \text{ t/d}$
- $\dot{m}_2 = 17,6 \text{ t/d}$
- $\dot{m}_{BG_{1,1}} = 3,44 \text{ t/d}$
- $\dot{m}_{BG_{1,2}} = 1,998 \text{ t/d}$
- $\dot{m}_{BG_{2,1}} = 0,61 \text{ t/d}$
- $\dot{m}_{BG_{2,2}} = 1,32 \text{ t/d}$

Mass flow balance of the overall system \dot{m}_2 :

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_0 - \dot{m}_{BG_{1,1}} - \dot{m}_{BG_{1,2}} - \dot{m}_{BG_{2,1}} - \dot{m}_{BG_{2,2}} \quad (H35)$$

where

- \dot{m}_2 mass flow from post-fermenter to digestate storage tank, in t/d
- \dot{m}_0 input flow, in t/d
- $\dot{m}_{BG_{1,1}}$ mass flow of biogas from fraction 1 in fermenter 1, in kg/d
- $\dot{m}_{BG_{1,2}}$ mass flow of biogas from fraction 2 in fermenter 1, in kg/d
- $\dot{m}_{BG_{2,1}}$ mass flow of biogas from fraction 1 in fermenter 2, in kg/d
- $\dot{m}_{BG_{2,2}}$ mass flow of biogas from fraction 2 in fermenter 2, in kg/d

The mass flow of biogas fraction is calculated:

$$\dot{m}_{BG_{i,j}} = \frac{K_j \cdot s_{s,j} \cdot m_{R,i}}{1 - w_{Hyd}} \quad (H36)$$

where

- $\dot{m}_{BG_{i,j}}$ mass flow of biogas of fraction j in fermenter i , in kg/d
- K_j reaction constant for fraction j , in d^{-1}
- $s_{i,j}$ substrate mass fraction of fraction j in fermenter i , in kg/t
- $m_{R,i}$ recyclate mass in fermenter i , in t
- w_{Hyd} fraction of biogas mass originating from the hydrolysis water, in kg_{H_2O}/kg_{BG}

Now all the equations needed for solving the system are known. First the substrate mass fractions are estimated, then the mass flows calculated, and finally the change in the substrate mass fractions calculated using the balance equations. The substrate mass fractions are so adjusted that the derivatives become equal to zero. This corresponds to the steady state.

Solution:

- $s_{1,1} = 7,0 \text{ kg/t}$
- $s_{1,2} = 35,9 \text{ kg/t}$
- $s_{2,1} = 1,2 \text{ kg/t}$
- $s_{2,2} = 23,8 \text{ kg/t}$
- $\dot{m}_1 = 94,6 \text{ t/d}$
- $\dot{m}_2 = 17,6 \text{ t/d}$
- $\dot{m}_{BG_{1,1}} = 3,44 \text{ t/d}$
- $\dot{m}_{BG_{1,2}} = 1,998 \text{ t/d}$
- $\dot{m}_{BG_{2,1}} = 0,61 \text{ t/d}$
- $\dot{m}_{BG_{2,2}} = 1,32 \text{ t/d}$

Dabei ist

- \dot{m}_1 Massenstrom vom Fermenter zum Nachgärer in t/d
 \dot{m}_2 Massenstrom vom Nachgärer zum Gärrestlager in t/d

Der Umsatz im Endlager muss durch Integration bestimmt werden. Die Massenbilanz für das Endlager lautet:

$$\frac{d(s_{3,j} \cdot m_{R,3})}{dt} = \dot{m}_2 \cdot s_{2,j} - K_j \cdot s_{3,j} \cdot m_{R,3} \quad (\text{H37})$$

Dabei ist

- $s_{3,j}$ Substratmassenanteil im Gärrestlager der Fraktion j in kg/t
 $m_{R,3}$ Reaktionsmasse im Gärrestlager in t
 \dot{m}_2 Massenstrom vom Nachgärer zum Gärrestlager in t/d
 $s_{2,j}$ Substratmassenanteil im Fermenter 2 der Fraktion j in kg/t
 K_j Reaktionskonstante für die Fraktion j in d^{-1}

Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung $m_{R,3} = 0$ bei $t = 0$ lautet die Lösung der Substratbilanz wie folgt:

$$s_{3,j} \cdot m_{R,3} = \frac{\dot{m}_2 \cdot s_{2,j}}{K_j} \cdot (1 - e^{-K_j \cdot t}) \quad (\text{H38})$$

Dabei ist

- $s_{3,j}$ Substratmassenanteil im Gärrestlager der Fraktion j in kg/t
 $m_{R,3}$ Reaktionsmasse im Gärrestlager in t
 \dot{m}_2 Massenstrom vom Nachgärer zum Gärrestlager in t/d
 $s_{2,j}$ Substratmassenanteil im Fermenter 2 der Fraktion j in kg/t
 K_j Reaktionskonstante der Fraktion j in d^{-1}
 t Zeit in d

Der Ablauf aus Fermenter 2 ist weitestgehend ausgegoren. Die Volumenreduktion des Gärsubstrats aufgrund der Biogasproduktion kann daher in guter Näherung vernachlässigt werden. Die Reaktionsmasse im Gärrestlager wird somit beschrieben durch:

$$m_{R,3}(t) = \dot{m}_2 \cdot t \quad (\text{H39})$$

Dabei ist

- $m_{R,3}$ Reaktionsmasse im Gärrestlager in t
 t Zeit in d
 \dot{m}_2 Massenstrom vom Nachgärer zum Gärrestlager in t/d

where

- \dot{m}_1 mass flow from the fermenter to the post-fermenter, in t/d
 \dot{m}_2 mass flow from the post-fermenter to the digestate storage tank, in t/d

The conversion rate in the final storage facility needs to be found by integration. The mass balance for the final storage facility is:

$$\frac{d(s_{3,j} \cdot m_{R,3})}{dt} = \dot{m}_2 \cdot s_{2,j} - K_j \cdot s_{3,j} \cdot m_{R,3} \quad (\text{H37})$$

where

- $s_{3,j}$ substrate mass fraction in the digestate storage tank of fraction j , in kg/t
 $m_{R,3}$ reaction mass in the digestate storage tank, in t
 \dot{m}_2 mass flow from the post-fermenter to the digestate storage tank, in t/d
 $s_{2,j}$ substrate mass fraction in fermenter 2 of fraction j , in kg/t
 K_j reaction constant for fraction j , in d^{-1}

Bearing in mind the initial condition $m_{R,3} = 0$ at $t = 0$, the solution of the substrate balance is as follows:

$$s_{3,j} \cdot m_{R,3} = \frac{\dot{m}_2 \cdot s_{2,j}}{K_j} \cdot (1 - e^{-K_j \cdot t}) \quad (\text{H38})$$

where

- $s_{3,j}$ substrate mass fraction in the digestate storage tank of fraction j , in kg/t
 $m_{R,3}$ reaction mass in the digestate storage tank, in t
 \dot{m}_2 mass flow from the post-fermenter to the digestate storage tank, in t/d
 $s_{2,j}$ substrate mass fraction in fermenter 2 of fraction j , in kg/t
 K_j reaction constant of fraction j , in d^{-1}
 t time, in d

The outflow from fermenter 2 is fully fermented to the greatest possible extent. The volume reduction of the fermentation substrate due to biogas production can, therefore, be ignored to a good approximation. The reaction mass in the digestate storage tank is then described by:

$$m_{R,3}(t) = \dot{m}_2 \cdot t \quad (\text{H39})$$

where

- $m_{R,3}$ reaction mass in the digestate storage tank, in t
 t time, in d
 \dot{m}_2 mass flow from the post-fermenter to the digestate storage tank, in t/d

Der Substratmassenanteil ergibt sich zu:

$$s_{3,j} = \frac{s_{2,j}}{K_j \cdot t} \cdot (1 - e^{-K_j \cdot t}) \quad (\text{H40})$$

Dabei ist

- $s_{3,j}$ Substratmassenanteil im Gärrestlager der Fraktion j in kg/t
- $s_{2,j}$ Substratmassenanteil im Fermenter 2 der Fraktion j in kg/t
- K_j Reaktionskonstante der Fraktion j in d^{-1}
- t Zeit in d

Aufgrund der Vernachlässigung der Volumenänderung errechnet sich der Umsatz im Endlager $\eta_{3,j}$ mit der einfachen Formel:

$$\eta_{3,j} = 1 - \frac{s_{3,j}}{s_{2,j}} \quad (\text{H41})$$

Dabei ist

- $\eta_{3,j}$ Umsatz im Gärrestlager der Fraktion j in %
- $s_{3,j}$ Substratmassenanteil im Gärrestlager der Fraktion j in kg/t
- $s_{2,j}$ Substratmassenanteil im Fermenter 2 der Fraktion j in kg/t

In unserem Beispiel ergibt sich die Lösung zu Zeitpunkt $t = 180$ d zu:

$$s_{3,1} = 0,015 \text{ kg/t}$$

$$s_{3,2} = 2,64 \text{ kg/t}$$

Dabei ist

- $s_{3,1}$ Substratmassenanteil im Gärrestlager der Fraktion 1 in kg/t
- $s_{3,2}$ Substratmassenanteil im Gärrestlager der Fraktion 2 in kg/t

Die mittleren Biogasströme aus dem Endlager betragen:

$$\dot{m}_{\text{BG}_{3,1}} = 0,02 \text{ t/d}$$

$$\dot{m}_{\text{BG}_{3,2}} = 0,41 \text{ t/d}$$

Dabei ist

- $\dot{m}_{\text{BG}_{3,1}}$ Massenstrom des Biogases aus dem Gärrestlager der Fraktion 1 in t/d
- $\dot{m}_{\text{BG}_{3,2}}$ Massenstrom des Biogases aus dem Gärrestlager der Fraktion 2 in t/d

Der Umsatz der schnell abbaubaren Fraktion beträgt 98,7 %, der Umsatz der langsam abbaubaren Fraktion 88,9 %.

H5.4 Iterative Anpassung der Prozessströme

Entfällt in diesem Fall, da alle Reaktorstufen analytisch gelöst werden können.

The substrate mass fraction is:

$$s_{3,j} = \frac{s_{2,j}}{K_j \cdot t} \cdot (1 - e^{-K_j \cdot t}) \quad (\text{H40})$$

where

- $s_{3,j}$ substrate mass fraction in the digestate storage tank of fraction j , in kg/t
- $s_{2,j}$ substrate mass fraction in fermenter 2 of fraction j , in kg/t
- K_j reaction constant of fraction j , in d^{-1}
- t time, in d

As the change in volume was ignored, the conversion rate in the final storage facility $\eta_{3,j}$ is given by the simple formula:

$$\eta_{3,j} = 1 - \frac{s_{3,j}}{s_{2,j}} \quad (\text{H41})$$

where

- $\eta_{3,j}$ conversion rate in the digestate storage tank of fraction j , in %
- $s_{3,j}$ substrate mass fraction in the digestate storage tank of fraction j , in kg/t
- $s_{2,j}$ substrate mass fraction in fermenter 2 of fraction j , in kg/t

In our example, the solution at time $t = 180$ d is:

$$s_{3,1} = 0,015 \text{ kg/t}$$

$$s_{3,2} = 2,64 \text{ kg/t}$$

where

- $s_{3,1}$ substrate mass fraction in the digestate storage tank of fraction 1, in kg/t
- $s_{3,2}$ substrate mass fraction in the digestate storage tank of fraction 2, in kg/t

The mean biogas flows from the final storage facility are:

$$\dot{m}_{\text{BG}_{3,1}} = 0,02 \text{ t/d}$$

$$\dot{m}_{\text{BG}_{3,2}} = 0,41 \text{ t/d}$$

where

- $\dot{m}_{\text{BG}_{3,1}}$ mass flow of the biogas from the digestate storage tank of fraction 1, in t/d
- $\dot{m}_{\text{BG}_{3,2}}$ mass flow of the biogas from the digestate storage tank of fraction 2, in t/d

The conversion rate of the rapidly degradable fraction is 98,7 %, that of the slowly degradable fraction is 88,9 %.

H5.4 Iterative adjustment of process flows

Not applicable in this case, since all reactor stages can be solved analytically.

H5.5 Bestimmung des Gasertrags

Nachdem die Massen- und Substratbilanzen gelöst sind, kann der Gasertrag bestimmt werden.

Substrateintrag:

$$S_{\text{ein}} = t \cdot \dot{m}_0 \cdot (s_{0,1} + s_{0,2}) \quad (\text{H42})$$

Dabei ist

- S_{ein} die im Zeitraum von 0 bis t eingetragene Substratmasse in kg
- t Zeit in d
- \dot{m}_0 Inputstrom in t/d
- $s_{0,1}$ Substratmassenanteil der schnell abbaubaren Fraktion im Inputmaterial in kg/t
- $s_{0,2}$ Substratmassenanteil der langsam abbaubaren Fraktion im Inputmaterial in kg/t

Substrataustrag:

$$S_{\text{aus}} = t \cdot \dot{m}_2 \cdot (s_{3,1} + s_{3,2}) \quad (\text{H43})$$

Dabei ist

- S_{aus} die am Zeitpunkt t entnehmbare Substratmasse im Gärrestlager in kg
- t Zeit in d
- \dot{m}_2 Massenstrom vom Nachgärer zum Gärrestlager in t/d
- $s_{3,1}$ Substratmassenanteil im Gärrestlager der Fraktion 1 in kg/t
- $s_{3,2}$ Substratmassenanteil im Gärrestlager der Fraktion 2 in kg/t

Der Umsatz η (siehe Gleichung (H20)) berechnet sich aus dem Verhältnis der Substratmengen:

$$\eta = 1 - \frac{S_{\text{aus}}}{S_{\text{ein}}} = \frac{Y_{\text{BG}}}{Y_{\text{BG,max}}} \quad (\text{H44})$$

Dabei ist

- S_{aus} die am Zeitpunkt t entnehmbare Substratmasse im Gärrestlager in kg
- S_{ein} die im Zeitraum von 0 bis t eingetragene Substratmasse in kg
- Y_{BG} Biogasausbeute in $\text{m}_\text{N}^3/\text{toTM}$
- $Y_{\text{BG,max}}$ maximale Biogasausbeute in $\text{m}_\text{N}^3/\text{toTM}$

In dem Beispiel beträgt der mittlere Umsatz in der semikontinuierlichen Biogasanlage 98,6 % des im Batch-Test ermittelten Gaspotenzials. Vom Gaspotenzial 795 $\text{m}_\text{N}^3/\text{toTM}$ werden 784 $\text{m}_\text{N}^3/\text{toTM}$ umgesetzt.

H5.5 Determining the gas yield

The mass and substrate balances having been solved, the gas yield can now be determined.

Substrate input:

$$S_{\text{ein}} = t \cdot \dot{m}_0 \cdot (s_{0,1} + s_{0,2}) \quad (\text{H42})$$

where

- S_{ein} substrate mass input during the time from 0 to t , in kg
- t time, in d
- \dot{m}_0 input flow, in t/d
- $s_{0,1}$ substrate mass fraction of the rapidly degradable fraction in the input material, in kg/t
- $s_{0,2}$ substrate mass fraction of the slowly degradable fraction in the input material, in kg/t

Substrate output:

$$S_{\text{aus}} = t \cdot \dot{m}_2 \cdot (s_{3,1} + s_{3,2}) \quad (\text{H43})$$

where

- S_{aus} substrate mass in the digestate storage tank that can be removed at time t , in kg
- t time, in d
- \dot{m}_2 mass flow from the post-fermenter to the digestate storage tank, in t/d
- $s_{3,1}$ substrate mass fraction in the digestate storage tank of fraction 1, in kg/t
- $s_{3,2}$ substrate mass fraction in the digestate storage tank of fraction 2, in kg/t

The conversion rate η (see Equation (H20)) is calculated from the ratio of the substrate quantities:

$$\eta = 1 - \frac{S_{\text{aus}}}{S_{\text{ein}}} = \frac{Y_{\text{BG}}}{Y_{\text{BG,max}}} \quad (\text{H44})$$

where

- S_{aus} substrate mass in the digestate storage tank that can be removed at time t , in kg
- S_{ein} substrate mass input during the time from 0 to t , in kg
- Y_{BG} biogas yield, in $\text{m}_\text{N}^3/\text{toTM}$
- $Y_{\text{BG,max}}$ maximum biogas yield, in $\text{m}_\text{N}^3/\text{toTM}$

In the example, the mean conversion rate in the semi-continuous biogas plant is 98,6 % of the gas potential obtained in the batch test. Out of a gas potential of 795 $\text{m}_\text{N}^3/\text{toTM}$, 784 $\text{m}_\text{N}^3/\text{toTM}$ are converted.

Anhang I Biogas- und Stromproduktion der Biogasanlage zur Bestimmung des Restgaspotenzials

Gas- und Energieverwertung BHKW 1

Messbeginn	Messdauer	Durchschnittlicher Methan-gehalt in %	Durchschnittliche Gas-temperatur in °C	Gas-verbrauch in m ³	Strom-produktion am BHKW in kWh	Leistung BHKW in kW	Betriebs-stunden in h	Substrat- menge in t

Gas- und Energieverwertung BHKW 2

Messbeginn	Messdauer	Durchschnittlicher Methan-gehalt in %	Durchschnittliche Gas-temperatur in °C	Gas-verbrauch in m ³	Strom-produktion am BHKW in kWh	Leistung BHKW in kW	Betriebs-stunden in h	Substrat- menge in t

Bemerkungen: _____

**Annex I Biogas and power production
of the biogas plant for determining the residual gas potential**

Gas and energy utilisation, cogeneration plant 1

Start of measurement	Duration of measurement	Mean methane content in %	Mean gas temperature in °C	Gas consumption in m ³	Energy production in the plant in kWh	Power output of the plant in kW	Operating hours in h	Substrate quantity in t

Gas and energy utilisation, cogeneration plant 2

Start of measurement	Duration of measurement	Mean methane content in %	Mean gas temperature in °C	Gas consumption in m ³	Energy production in the plant in kWh	Power output of the plant in kW	Operating hours in h	Substrate quantity in t

Comments: _____

Anhang J Bedeutung des CSB

Der im Abwasserbereich auch international eingeführte chemische Sauerstoffbedarf (CSB) als Summenparameter für die Bewertung oxidativ abbaubarer Wasserinhaltsstoffe ist bezüglich seiner Verwendung für die Modellierung anaerober Prozesse zur Behandlung feststoffreicher Substrate (organische Schlämme, Agrar- und Industrieprodukte) umstritten.

Hauptkritikpunkt ist dabei die schwierige analytische Handhabung des für weitgehend feststoffarme Abwässer entwickelten Tests bei der Untersuchung feststoffreicher und grobdisperser organischer Schlämme.

Andererseits stellt der CSB ein wichtiges Instrument dar bei der Modellierung und theoretischen, statistischen Bewertung anaerober Prozesse, und er wurde ein Hauptparameter zur Modellierung und Simulation im ADMI (Anaerobic Digestion Model Nr. 1).

Durch die formale Gleichsetzung des CSB mit dem stöchiometrischen Sauerstoffbedarf der totalen Oxidation organischer Verbindungen lässt sich ein dem CSB analoger Wert aus der bekannten Bruttosummenformel einer organischen Verbindung errechnen.

Ebenfalls aus diesen Summenformeln lassen sich mithilfe der bekannten Buswell-Formel (siehe Gleichung (1)) auch die theoretischen Methan- und Kohlenstoffdioxidausbeuten für die entsprechende Substanz bestimmen.

Zusammen mit dem Methanäquivalent von 350 l_N/kg anaerob abgebautem CSB lassen sich somit die Abhängigkeiten von Gasausbeute und Gaszusammensetzung von den CSB:oTM-Verhältnissen anaerob metabolisierbarer organischer Substrate statistisch darstellen und für eine Prozessbilanzierung im Vorfeld der Biogasanlagenplanung ohne vorhandene analytische Substratuntersuchungen nutzen.

Außerdem können die Ergebnisse von Gärtests bezüglich ihrer Substratrelevanz statistisch verifiziert werden.

Durch die ebenfalls theoretisch herleitbaren Beziehungen zwischen dem CSB-Wert und dem organischen Kohlenstoffanteil einer Verbindung sowie zwischen dem CSB und dem Heizwert lässt sich z. B. das C:N-Verhältnis aus dem häufig mit geringerem Aufwand ermittelbaren CSB:N-Verhältnis abschätzen.

Für sehr heterogene, grobpartikuläre Substratgemische kann man aus dem einfacher bestimmbareren Heizwert das CSB:oTM-Verhältnis errechnen.

Andererseits besteht die Möglichkeit, gerade für feuchte Gärreste aus CSB:oTM den Heizwert des entwässerten Feststoffkuchens für die Bewertung einer möglichen thermischen Nutzung oder die Pro-

Annex J Importance of the CSB

Chemical oxygen demand (CSB), introduced internationally in the wastewater industry as a sum parameter for the evaluation of oxidatively degradable substances in water, is contentious as regards its use for the modelling of anaerobic processes in the treatment of solids-rich substrates (organic sludge, agricultural and industrial products).

The main criticism focuses on the difficult analytical handling of the tests, developed for largely low-solids wastewater, when investigating solids-rich and coarsely dispersed organic sludge.

On the other hand, the CSB is an important tool in the modelling and theoretical statistical evaluation of anaerobic processes, and has become a principal parameter for modelling and simulation in ADMI (anaerobic digestion model no. 1).

By formally equating the CSB with the stoichiometric oxygen demand of the total oxidation of organic compounds, it is possible to calculate a value analogous to the CSB from the known gross sum formula of an organic compound.

From these sum formulae it is also possible to determine the theoretical methane and carbon dioxide yields for the relevant substance, using the well-known Buswell formula (see Equation (1)).

Together with the methane-equivalent of 350 l_N/kg of anaerobically degraded CSB, the dependence of gas yield and gas composition on the CSB:oTM ratios of anaerobically metabolisable organic substrates can thus be modelled statistically, and used for process balancing in advance of biogas plant planning without analytical substrate investigations being available.

In addition, the results of fermentation tests can be verified statistically in respect of their substrate relevance.

Due to the relationships, also theoretically derivable, between the CSB value and the organic carbon fraction of a compound and between the CSB and the calorific value, it is also possible to estimate (e.g.) the C:N ratio from the CSB:N ratio, which often can be obtained with a smaller investment of resources.

For very heterogeneous, coarsely particulate substrate mixtures, the CSB:oTM ratio can be calculated from the calorific value, which is easier to determine.

On the other hand, there is also the option of investigating from the CSB:oTM ratio, for moist digestates in particular, the calorific value of the dehydrated solid cake in order to evaluate potential thermal utili-

zessbedingungen einer aeroben Gärrest-Nachrotte zu untersuchen.

Aufgrund ihrer relativ aufwendigen analytischen Untersuchung für feststoffreiche Schlämme ist die CSB-Einzelmessung in einer Substratprobe nicht zielführend für deren Bewertung.

Probenmenge und mögliche Modifizierung des CSB-Standardtests müssen der Probenqualität angepasst und das Ergebnis durch Mehrfachbestimmungen abgesichert werden.

Außerdem muss sichergestellt werden, dass sämtliche organische Partikel der Probe, die im Gärprozess auch einer enzymatischen Hydrolyse unterliegen, aufgeschlossen und von der CSB-Analytik erfasst werden.

Die CSB-Messung im Probenüberstand oder in einem Eluat ist für die Bewertung der gärrelevanten Substratparameter irrelevant.

Weder der CSB der festen Probe noch der CSB in der flüssigen Phase sind für sich allein aussagekräftig. In der Klärschlammbehandlung gibt es deshalb z. B. den Gesamt-CSB, der ermittelt wird, indem die pastöse Probe 10 min bei 100 °C mit 2n NaOH behandelt wird. Anschließend wird der CSB der abgetrennten flüssigen Phase bestimmt. Hier werden neben den flüssigen gelösten Bestandteilen noch hydrolysierte Bestandteile gemessen. Eine Unterscheidung des Parameters durch Bezeichnung als CSB_{hydr} kann sinnvoll sein. Er entspricht über einen Proportionalitätsfaktor etwa der oTM gemäß den schon angesprochenen substratspezifischen Relationen zwischen CSB_{hydr} und oTM.

Auch die Modellierung von Gärparametern mithilfe der vorstehend dargelegten stöchiometrischen Beziehungen wird nur bei Betrachtung des gesamten CSB:oTM-Spektrums von ca. 1,2 (Kohlenhydrate) bis 2,8 (Fette) aussagekräftig für die Einordnung eines zu betrachtenden projektspezifischen Substrats.

Während also die CSB-Einzelmessung ungeeignet ist als Basisparameter für eine Prozessmodellierung, ist der statistische Einsatz des CSB-abhängigen Stöchiometrie-Instrumentariums sehr aussagekräftig für die Einflussbewertung einzelner Bilanzparameter, für die Untersuchung von Szenarien bei variierenden Stoffwerten sowie für Machbarkeitsuntersuchungen zur Entscheidungsfindung über geplante Anlagenprojekte ohne verfügbare analytische Definition der prognostizierten Gärsubstrate.

sation or the process conditions of aerobic post-digestates.

Due to its relatively costly analytical examination for solids-rich sludge, a single CSB measurement in a substrate sample is not a productive approach for the sample's evaluation.

The size of the sample and any modifications made to the standard CSB test need to be matched to the sample's quality, and the result validated through repeated runs.

In addition, it needs to be ensured that all the organic particles in the sample that also undergo enzymatic hydrolysis during the fermentation process, are pulped and captured by the CSB analysis.

CSB measurement in the sample supernatant or in an eluate, cannot be used for evaluating the fermentation-relevant substrate parameters.

Neither the CSB of the solid sample nor the CSB in the liquid phase provide enough information on their own. In sewage sludge treatment, therefore, there exists e.g. the concept of total CSB, which is obtained by treating the paste-like sample with 2n NaOH for 10 minutes at 100 °C. Subsequently the CSB of the separated liquid phase is determined, where in addition to the dissolved components, the hydrolysed components are also measured. Distinguishing this parameter by writing it in the form CSB_{hydr} can be useful. Via a proportionality factor, it corresponds approximately to the oTM in accordance with the aforementioned substrate-specific relationships between CSB_{hydr} and oTM.

The modelling of fermentation parameters with the help of the aforementioned stoichiometric relationships, too, provides useful information for classifying a project-specific substrate of interest only when considering the entire CSB:oTM spectrum from ca. 1,2 (carbohydrates) to 2,8 (fats).

Whilst individual CSB measurements, therefore, are unsuitable to serve as basic parameters for process modelling, the statistical use of the CSB-dependent stoichiometric range of tools provides a great deal of information for evaluating the effect of individual balance parameters, for investigating scenarios with varying substance values, and for feasibility studies involving decision-making about planned projects in the absence of analytical definition of the predicted fermentation substrates.

Schrifttum / Bibliography

Gesetze, Verordnungen, Verwaltungsvorschriften /
Acts, ordinances, administrative regulations

Verordnung (EG) Nr. 852/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über Lebensmittelhygiene (ABI EU, 2004, Nr. L 226, S. 3–21)

Verordnung (EG) Nr. 1069/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 1774/2002 (Verordnung über tierische Nebenprodukte)

Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (Abfallablagerungsverordnung – **AbfAbIV**) vom 20. Februar 2001. Zurückgezogen / Withdrawn 2009-07-16. Nachfolgedokument / Following document DepV

Klärschlammverordnung (**AbfKlärV**) vom 15. April 1992 (BGBl I, 1992, Nr. 21, S. 912–934), zuletzt geändert am / as last amended on 24. Februar 2012 (BGBl I, 2012, Nr. 10, S. 212–264)

Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – **BImSchG**) vom 17. Mai 2013 (BGBl I, 2013, Nr. 25, S. 1274–1311)

Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen – **BImSchV**) vom 2. Mai 2013 (BGBl I, 2013, Nr. 21, S. 973–997)

Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (Bioabfallverordnung – **BioAbfV**) vom 4. April 2013 (BGBl I, 2013, Nr. 16, S. 658–708)

Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung – **DepV**) vom 27. April 2009 (BGBl I, 2009, Nr. 22, S. 900–950)

Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – **DüMV**) vom 5. Dezember 2012 (BGBl I, 2012, Nr. 58, S. 2482–2567)

Verordnung über Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Düngemittelüberwachung (Düngemittel-Probenahme- und Analyseverordnung – **DüngMVProbV**) 27. Juli 2006 (BGBl I, 2006, Nr. 38, S. 1822–1826), zuletzt geändert am / as last amended on 6. Februar 2009 (BGBl I, 2009, Nr. 6, S. 153)

Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz – **EEG**) vom 21. Juli 2014 (BGBl I, 2014, Nr. 33, S. 1066–1132)

Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz – **KrWG**) vom 24. Februar 2012 (BGBl I, 2012, Nr. 10, S. 212–264)

Technische Regeln / Technical rules

ATV-DVWK-M 372:2003-05 Technische Rahmenbedingungen für die Vergärung biogener Abfälle. Hefef: GFA

DIN 38404-6:1984-05 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); Bestimmung der Redox-Spannung (C 6) (German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; physical and physico-chemical parameters (group C); determination of the oxidation reduction (redox) potential (C 6)). Berlin: Beuth Verlag

DIN 38406-5:1983-10 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5) (German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; cations (group E); determination of ammonia-nitrogen (E 5)). Berlin: Beuth Verlag

DIN 38409-7:2005-12 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7) (German standard methods for the exami-

nation of water, waste water and sludge; Parameters characterizing effects and substances (group H); Part 7: Determination of acid and base-neutralizing capacities (H 7)). Berlin: Beuth Verlag

DIN 38414-8:1985-06 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung des Faulverhaltens (S 8) (German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S); determination of the amenability to anaerobic digestion (S 8)). Berlin: Beuth Verlag

DIN 38414-9:1986-09 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) (S 9) (German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S); determination of the chemical oxygen demand (COD) (S 9)). Berlin: Beuth Verlag

DIN 38414-18:1989-11 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung von adsorbierten, organisch gebundenen Halogenen (AOX) (S 18) (German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S); determination of adsorbed organically bound halogens (AOX) (S 18)). Berlin: Beuth Verlag

DIN 38414-19:1999-12 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Teil 19: Bestimmung der wasserdampfflüchtigen organischen Säuren (S 19) (German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; Sludge and sediments (group S); Part 19: Determination of the steam-volatile organic acids (S 19)). Beuth Verlag

DIN 51900-1:2000-04 Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe; Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes; Teil 1: Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren (Testing of solid and liquid fuels; Determination of gross calorific value by the bomb calorimeter and calculation of net calorific value; Part 1: Principles, apparatus, methods). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN 1484:1997-08 Wasseranalytik; Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484-1997 (Water analysis; Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC); German version EN 1484-1997). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN 12880:2001-02 Charakterisierung von Schlämmen; Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts; Deutsche Fassung EN 12880:2000 (Characterization of sludges; Determination of dry residue and water content; German version EN 12880:2000). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN 13137:2001-12 Charakterisierung von Abfall; Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten; Deutsche Fassung EN 13137:2001 (Characterization of waste; Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments; German version EN 13137:2001). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN 13650:2002-01 Bodenverbesserungsmittel und Kultursubstrate; Extraktion von in Königswasser löslichen Elementen; Deutsche Fassung EN 13650:2001 (Soil improvers and growing media; Extraction of aqua regia soluble elements; German version EN 13650:2001). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN 15935:2012-11 Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall; Bestimmung des Glühverlusts; Deutsche Fassung EN 15935:2012 (Sludge, treated biowaste, soil and waste; Determination of loss on ignition; German version EN 15935:2012). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN 25663:1993-11 Wasserbeschaffenheit; Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs; Verfahren nach Aufschluß mit Selen (ISO 5663:1984); Deutsche Fassung EN 25663:1993 (Water quality; determination of Kjeldahl nitrogen; method after mineralization with selenium (ISO 5663:1984); German version EN 25663:1993). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN 27888:1993-11 Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888:1985); Deutsche Fassung EN 27888:1993 (Water quality; determination of electrical conductivity (ISO 7888:1985); German version EN 27888:1993). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN ISO 6878:2004-09 Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Phosphor; Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat (ISO 6878:2004); Deutsche Fassung EN ISO 6878:2004 (Water quality; Determination of phosphorus; Ammonium molybdate spectrometric method (ISO 6878:2004); German version EN ISO 6878:2004). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN ISO 11734:1998-11 Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der vollständigen anaeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen im Faulschlamm; Verfahren durch Messung der Biogasproduktion (ISO 11734:1995); Deutsche Fassung EN ISO 11734:1998 (Water quality; Evaluation of the "ultimate" anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge; Method by measurement of the biogas production (ISO 11734:1995); German version EN ISO 11734:1998). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN ISO 11885:2009-09 Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (ISO 11885:2007); Deutsche Fassung EN ISO 11885:2009 (Water quality; Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007); German version EN ISO 11885:2009). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN ISO 17294-2:2014-12 (Entwurf / Draft) Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS); Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope (ISO/DIS 17294-2:2014); Deutsche Fassung prEN ISO 17294-2:2014 (Water quality; Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO/DIS 17294-2:2014); German version prEN ISO 17294-2:2014). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN ISO 17294-2:2005-02 Wasserbeschaffenheit; Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS); Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen (ISO 17294-2:2003); Deutsche Fassung EN ISO 17294-2:2004 (Water quality; Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); Part 2: Determination of 62 elements (ISO 17294-2:2003); German version EN ISO 17294-2:2004). Berlin: Beuth Verlag

DIN ISO 3310-1:2001-09 Analysensiebe; Technische Anforderungen und Prüfung; Teil 1: Analysensiebe mit Metalldrahtgewebe (ISO 3310-1:2000) (Test sieves; Technical requirements and testing; Part 1: Test sieves of metal wire cloth (ISO 3310-1:2000)). Berlin: Beuth Verlag

DIN ISO 11349:2015-12 Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von schwerflüchtigen lipophilen Stoffen; Gravimetrisches Verfahren (ISO 11349:2010) (Water quality; Determination of low-volatility lipophilic substances; Gravimetric method (ISO 11349:2010)). Berlin: Beuth Verlag

ISO 11261:1995-03 Bodenbeschaffenheit; Bestimmung von Gesamt-Stickstoff; Modifiziertes Kjeldahl-Verfahren (Soil quality; Determination of total nitrogen; Modified Kjeldahl method). Berlin: Beuth Verlag

ISO 13878:1998-03 Bodenbeschaffenheit; Bestimmung von Gesamt-Stickstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse) (Soil quality; Determination of total nitrogen content by dry combustion ("elemental analysis")). Berlin: Beuth Verlag

VDI 1000:2016-01 (Entwurf / Draft) VDI-Richtlinienarbeit; Grundsätze und Anleitungen (VDI Standard Work; Principles and procedures). Berlin: Beuth Verlag

VDI 1000:2010-06 VDI-Richtlinienarbeit; Grundsätze und Anleitungen (VDI Guideline Work; Principles and procedures). Berlin: Beuth Verlag

VDI 3475 Blatt 4:2010-08 Emissionsminderung; Biogasanlagen in der Landwirtschaft; Vergärung von Energiepflanzen und Wirtschaftsdünger (Emission control; Agricultural biogas facilities; Digestion of energy crops and manure). Berlin: Beuth Verlag

VDMA 24435:1997-08 Anlagen und Komponenten zur anaeroben Abfallbehandlung. Berlin: Beuth Verlag

Literatur / Literature

- [1] *Buswell, A.M.; Müller, H.F.*: Mechanism of methane fermentation. In: Ind. Eng. Chem. 44 (1952), pp. 550–552
- [2] *Boyle, W.C.*: Energy recovery from sanitary landfills – a review. In: Schlegel, H.G.; Barnea, S. (Hrsg.): Microbial Energy Conversion. Oxford: Pergamon Press, 1976
- [3] *Fall, P.A.*: FISH zur Überwachung von Biogasreaktoren. Hieronymus Buchreproduktion GmbH; Berichte aus Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, Nr. 172. München, 2002
- [4] *Hofmann-Bang, J.; Zheng, D.; Westermann, P.; Ahring, B.K.; Raskin, L.*: Molecular ecology of anaerobic reactor systems. In: Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 81 (2003), pp. 151–203
- [5] KTBL-Heft 88 Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, 2010, ISBN 978-3-941583-42-9
- [6] LAGA PN 98: Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen, Länderearbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), 2002, Band 32, ISBN 3503070370
- [7] VDLUFA Methodenvorschrift: Probenahme von flüssigen Proben in Biogasanlagen. Probenahme in Biogasanlagen 1.1.1 Methodenbuch VII. Darmstadt: VDLUFA-Verlag, 2011
- [8] Methodenbuch zur Analyse von Kompost, Bundesgütegemeinschaft Kompost. 5. Aufl. Köln, 2006, mit 1. Ergänzungslieferung aus 2009
- [9] *Mukengele, M.; Oechsner, H.*: Einfluss der Silierung auf den spezifischen Methanertrag bei Mais, Landtechnik Heft 1/ 2007, S. 20–21
- [10] *Naumann, K.; Bassler, R.*: Die chemischen Untersuchungen von Futtermitteln. Melsungen: Verlag J. Neumann-Neudamm, 1983
- [11] *Raskin, L.; Zhen, D.; Griffin, M.E.; Stroot, P.G.; Misra, P.*: Characterization of microbial communities in anaerobic bioreactors using molecular probes. Antonie van Leeuwenhoek 68 (1995) 4, pp. 297–308
- [12] *Scherer, P.A.*: Biogascounterstation für Co-Vergärungen. KA Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 48 (2001), S. 245–246
- [13] VDLUFA Methodenbüchern Band II.1 – Die Untersuchung von Düngemitteln und Band II.2 – Die Untersuchung von Sekundärrohstoffdüngern
- [14] *Schertler, C.; Kübler, H.*: Gärtest zur Bestimmung des Biogaspotentials. In: Entsorgungspraxis (1996) 9, S. 33–36
- [15] *Helffrich, D.; Oechsner, H.*: Hohenheimer Biogasertragstest. In: Agrartechnische Forschung 9 (2003) 3, S. 27–30
- [16] Korrespondenz Abwasser 10 (1971), 18 Jahrgang, Verlag GFA, DWA-Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- [17] *Wolf, P.; Nordmann, W.*: Korrespondenz Abwasser 24 (1977), S. 277–279
- [18] KTBL (Hrsg.): KTBL-Arbeitspapier 249: Kofermentation. KTBL-Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverlag. MünsterHiltrup, 1998, ISBN 3-7843-1971
- [19] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.): Leitfaden Biogas 2011. 5., vollständig überarbeitete Auflage. Gülzow, 2010, ISBN 3-00-014333-5
- [20] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.) Handreichung Biogasgewinnung- und -nutzung. Gülzow, 2006
- [21] *Sonntag, D.; Heinze, D.*: Sättigungsdampfdruck- und Sättigungsdampfdichtetafeln für Wasser und Eis. 1. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982
- [22] *Weißbach, F.; Strubelt, C.*: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilagen als Substrat für Biogasanlagen. In: Landtechnik 63 (2008), S. 82–83

- [23] *Weißbach, F.; Strubelt, C.*: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Grassilagen als Substrat für Biogasanlagen. In: *Landtechnik* 63 (2008), S. 210–211
- [24] *Weißbach, F.*: Ausnutzungsgrad von NAWAROS bei der Biogasgewinnung in *Landtechnik* 64 (2009) Nr. 1 pp. 18–21
- [25] Universität Hohenheim – Dokumentationsstelle (Hrsg.): *DLGFutterwerttabellen. Wiederkäuer. 8. erweiterte und überarbeitete Aufl.* Frankfurt: DLG-Verlag, 2007, ISBN-10:3769006119

Weiterführende Literatur / Further literature

Conway de Macario, E.; Macario, J.: Molecular ecology of anaerobic reactor systems. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 81 (2003), pp. 98–149

Jörg, R.: Testverfahren zur anaeroben biologischen Abbaubarkeit. In: *Kämpfer, P.; Weisfenfels, W.* (Hrsg.): *Biologische Behandlung*

organischer Abfälle. Heidelberg: Springer Verlag, 2001, pp. 151–176

Linke, B.: Grundlagen, Verfahren und Potenzial der Biogasgewinnung im Land Brandenburg. In: *Biogas in der Landwirtschaft* (Brandenburgische Energie Technologie Initiative). Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg, 2003, S. 10–23

Scherer, P.A.: A miniaturized instrument to measure slow biogas flow rates. In: *Proceedings of Anaerobic Digestion of Solid Wastes 2002, IWA World Congress, Technical University Munich*

VDLUFA Methodenvorschrift: Bestimmung der Biogas- und Methanerausbeute in Gärtests. Biogasertragsmessung 4.1.1 Methodenbuch VII. Darmstadt: VDLUFA-Verlag, 2011

Weißbach, F.; Strubelt, C.: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Zuckerrübensilagen als Substrat für Biogasanlagen. In: *Landtechnik* 63 (2008), S. 354–355