Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Verbundvorhaben: Langzeitstabile Inline-Messung organischer Säuren zur Beurteilung von Biogasprozessen (LIMOS); Teilvorhaben 2: Methodenvergleich und Prozessoptimierung

Zuwendungsempfänger:

Verein zur Förderung agrar- und stadtökologischer Projekte (A.S.P.) e. V. - Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin (IASP)

Förderkennzeichen:

11NR118 bzw. **22011811**

Laufzeit:

01.10.2011 bis 30.06.2014

Datum der Veröffentlichung: 11.03.2015

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

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

Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte
an der Humboldt-Universität zu Berlin
Philippstraße 13
10115 Berlin

☎ 030-2093 9061 Fax: 030-2093 9065
e-mail: iasp@agrar.hu-berlin.de

Projektleitung:	Dipl.-Ing. (FH) Boris Habermann
Wissenschaftliche Leitung:	Dipl.-Ing. Emma Ritzi (bis 06/13)
	Dipl.-Ing. (FH) Boris Habermann
Wissenschaftliche Bearbeitung:	Dr. agr. Verena Wragge
	B. Eng. Jan-Kersten Schmidt
	Dr. Mihaela Palela
	M. Eng. Robert Röver
Technische Bearbeitung:	B.Sc. Volker Fiebrich

Projektpartner: Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (KSI)
Auftragnehmer: TEB Ingenieurbüro Peter Zimmermann, 12555 Berlin

Inhaltsverzeichnis

I Ziele 5
1 Aufgabenstellung 5
1.1 das wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen, Vorarbeiten ... 5
1.1.1 Gesamtziel des Vorhabens 5
1.1.2 Wesentliche wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens 6
1.1.3 Erreichte Nebenergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen 7
1.1.4 Vorarbeiten 7
1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens 7
2 Stand der Technik 9
2.1 wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde, insbesondere Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden 9
2.2 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste 13
3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 14
II Ergebnisse 15
1 Erzielte Ergebnisse 15
1.1 das wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens 15
1.1.1 Vorbereitende Arbeiten an den Labor-Biogasanlagen 15
1.1.2 Arbeiten zum innovativen Messsystem 18
1.1.3 Erprobung des Messverfahrens in den Laborreaktoren 18
1.1.4 Erprobung des Messsystems an einer ausgewählten Praxisanlage 25
1.1.5 Qualitätssicherung: Anwendung, Validierung und Vergleich verschiedener Methoden zur Erfassung der organischen Säuren im Gärprozess 25
1.2 die erreichten Nebenergebnisse 36
1.3 die gesammelten wesentlichen Erfahrungen 36
2 Verwertung 37
2.1 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans 37
2.2 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende bzw. Aussichten für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse 38
2.3 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten 38
3 Erkenntnisse von Dritten 39
3.1 während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen 39
4 Veröffentlichungen 39
4.1 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses 39

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Bedien- und Informationsoberfläche der Steuersoftware der Laborbiogasreaktoren am IASP 16
Abbildung 2 Links: Schaumerkennungselektrode mit Größenvergleich; Mitte: Schaumexperiment im Labor; rechts: Potentiostat und Labjack-Modul für Ansteuerung von zwei Schaumerkennungselektroden in gemeinsamem Gehäuse 17
Abbildung 3 Düsenkranz 17
Abbildung 4:Methanproduktion in Reaktor 1 und 2 im Juli 2012 (1. Phase) 19
Abbildung 5: Methanproduktion in Reaktor 1 und 2 im August 2012 (1. Phase) 19
Abbildung 6 Zeitlicher Verlauf der pH- und FOS/TAC-Werte für die Reaktoren 1 und 2 (Phase 2) 21
Abbildung 7 Methanproduktion und der Raumbelastung der Reaktoren 1 und 2während der Phase 2 im November 2013 21
Abbildung 8 Zeitlicher Verlauf der Ammoniumstickstoff- (NH_4^+-N) bzw. gesamt-Stickstoff- Gehalte des Fermenterinhalts von Reaktor 1 und 2 (Phase 2) 22
Abbildung 9 Zeitlicher Verlauf der Gehalte an Ammonium- (NH_4^+-N) und gesamt-Stickstoff des Fermenterinhalts der Reaktoren 1 und 2 (Phase 3) 23
Abbildung 10 Zeitlicher Verlauf des FOS/TAC- und pH-Werte sowie der Essigsäurekonzentration, Reaktor 1, Phase 3 24
Abbildung 11 Zeitlicher Verlauf des FOS/TAC- und pH-Werte sowie der Essigsäurekonzentration, Reaktor 2, dritter Versuch 24
Abbildung 12 Zeitlicher Verlauf der FOS- und TAC-Werte nach Lagerung der Proben im Kühlschrank bzw. in einer Gefriertruhe 27
Abbildung 13 Proben nach der Zentrifugation, links mit und rechte ohne Ansäuerung 31
Abbildung 14 Kalibrierkurven von Essig- und Propionsäure an der GC vom KSI Meinsberg 34
Abbildung 15 Kalibrierkurven von Butter- und Valeriansäure an der GC vom KSI Meinsberg 35
Abbildung 16 Essigsäurekonzentration und Wiederfindungsrate(WFR), Phase 3, Reaktor 1 .36

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Arbeitstreffen im Projekt LIMOS 7
Tabelle 2: Ergebnisse Wiederfindungsrate Wasserdampfdestillation mittels Titration 28
Tabelle 3 Wiederfindungsraten Destillation + GC 29
Tabelle 4 Ergebnisse zur Analyse flüchtiger organischer Säuren in Fermenterinhalt mit und ohne Zugabe einer Standardlösung bzw. Säure zur Zustandsstabilisierung; Mittelwerte aus drei Wiederholungen 31
Tabelle 5 Ergebnisse zur Analyse flüchtiger organischer Säuren in Fermenterinhalt mit und ohne Zugabe einer Standardlösung bzw. Säure zur Zustandsstabilisierung; Mittelwerte aus drei Wiederholungen 32
Tabelle 6 Wiederfindungsraten von flüchtigen organischen Säuren in Gärrückstand aus einer Biogasanlage nach einem dreitägigen Fütterungsstopp (geringe Säuregehalte) 33
Tabelle 7 Wiederfindungsraten von flüchtigen organischen säuren in Gärrückstand aus einer Biogasanlage nach einer 30 %igen Erhöhung der Fütterungsmenge (hohe Säuregehalte) 33

I Ziele

1 Aufgabenstellung

1.1 das wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen, Vorarbeiten

1.1.1 Gesamtziel des Vorhabens

Gesamtziel des Vorhabens “Langzeitstabile Inline-Messung organischer Säuren zur Beurteilung von Biogasprozessen (LIMOS)” war die Entwicklung eines innovativen Messsystems zur Inline-Bestimmung der Konzentrationen der organischen Säuren Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure im Biogasprozess. Die kontinuierliche Überwachung der organischen Säuren kann sehr viel genauere Aussagen über den Zustand des Biogasprozesses liefern. Dadurch können Störungen frühzeitig erkannt und Optimierungen sowie eine verbesserte Systemsteuerung bei der Biogasproduktion vorgenommen werden.

Das wissenschaftliche Ziel des Vorhabens war vor allem gerichtet auf die Aufklärung von Vorgängen beim Übergang von organischen Säuren (Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure) von der Flüssig- in die Gasphase sowie auf die fundierte Beurteilung von Biogasprozessen auf der Grundlage von Konzentrationswerten für diese Säuren. Es sollten die Zusammenhänge zwischen den gemessenen Parametern und den chemisch-biologischen Vorgängen im Reaktor untersucht werden. Am Ende des Projekts sollte perspektivisch den Biogasanlagenbetreibern ein innovatives Produkt zur Verfügung stehen.

Um die Qualität und die Repräsentativität der Ergebnisse des innovativen Messsystems besser beurteilen zu können, sollten eine Validierung und ein Vergleich mehrerer vorhandener Methoden zur Bestimmung der organischen Säuren im Gärprozess durchgeführt werden. Das Ziel war es, eine Übersicht über die Richtigkeit, Selektivität, Wiederfindungsrate und Präzision (Qualitätssicherung) der Messverfahren darstellen zu können. Weiterhin sollte der Einfluss von Faktoren wie z. B. unterschiedliche Gärmedien, Lagerungszeiten, Lagerungsbedingungen und Probenaufbereitung untersucht werden.

Die Verbesserung von Effizienz und Betriebssicherheit sowohl bestehender als auch künftig zu errichtender Biogasanlagen bildet eine wichtige Voraussetzung für die Erreichung der förderpolitischen Ziele auf dem Sektor Energiegewinnung aus Biomasse. Wegen steigender Substratkosten sind die Effizienzsteigerung von Biogasanlagen und eine verbesserte Gasqualität von essentieller Bedeutung. Der umfassenden Nutzung nachwachsender Rohstoffe auf dem Gebiet der Biogasgewinnung durch Vergärung stehen jedoch bisher noch Probleme bei der Beherrschung der in den Reaktoren ablaufenden Prozesse entgegen.

Das in diesem Bericht beschriebene Vorhaben verfolgte daher das Ziel, durch anwendungsorientierte Grundlagenforschung des Vergärungsprozesses und marktnahe Technologieentwicklungen auf dem Gebiet der Mess- und Regeltechnik Voraussetzungen für einen sicheren und energieeffizienten Betrieb von Biogasanlagen zu schaffen. Es entsprach somit den vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft mit dem Programm "Nachwachsende Rohstoffe" gestellten förderpolitischen Zielstellungen

- einen Beitrag für eine nachhaltige Rohstoff- und Energiebereitstellung zu leisten,

- die Umwelt durch Ressourcenschutz, besonders umweltverträgliche Produkte und CO_2-Emissionsverminderung zu entlasten sowie
- die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Land- und Forstwirtschaft sowie der vor- und nachgelagerten Bereiche zu stärken.

Das Vorhaben wurde am Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (KSI) und am Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin (IASP) unter Mitwirkung des Industriepartners Ingenieurbüro Peter Zimmermann (TEB) bearbeitet. Die Aufgabenstellung für das Teilprojekt 2 des IASP lautete "Methodenvergleich und Prozessoptimierung".

1.1.2 Wesentliche wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

Die wesentlichsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse des Vorhabens sind:

- Das Gesamtziel der langzeitstabilen Inline-Messung wurde für Essigsäure als den wichtigsten Parameter erreicht. Mit dem dazu entwickelten Extraktions-Messsystem lassen sich grundsätzlich auch Propion- und Buttersäure bestimmen.
- In einer thermophil betriebenen Biogas-Laboranlage konnte Essigsäure über einen Zeitraum von 6 Wochen gemessen werden. Der aufgenommene Konzentrationsverlauf gab wichtige Informationen zur Säurebildung und vor allem zur Anreicherung der Säuren im Biogasprozess im Zusammenhang mit anderen Betriebsparametern (pH-Wert, CO_2-, H_2- und CH_4-Konzentration) und äußeren Stressbedingungen (z. B. Fütterungsumstellung, inhomogene Substrate). Diese neu gewonnenen wissenschaftlichen Kenntnisse über den Verlauf chemisch-biologischer Prozesse können beispielsweise der Prozessoptimierung bestehender Biogasanlagen dienen.
- Nach der Entwicklungs- und Erprobungsphase im Labormaßstab wurde mittels des optimierten Messsystems Essigsäure in einer mesophil betriebenen Biogas-Großanlage über 4 Wochen gemessen. Damit konnte gezeigt werden, dass auch bei niedrigeren Medientemperaturen eine ausreichende Menge Essigsäure für die Detektion extrahiert wird.
- Der Vergleich zwischen Flammenionisations-Detektor (FID) und coulometrischem Detektor (cD) zeigte einen deutlichen Vorteil des FID, mit dem auch die erfolgreichen Messungen in realen Biogasmedien durchgeführt wurden. Der Grund ist der beim cD ungünstige thermische Zerfall der organischen Säuren an den heißen Oberflächen im Detektor. Dieser Zerfall konnte mit einem vorgeschalteten Katalysator nur unzureichend verhindert werden.
- In trockenen Probegasströmen war die Anreicherung von Essigsäure mittels einer thermisch geschalteten Adsorptions-/Desorptionseinheit erfolgreich. Bei einem Überschuss an Wasserdampf im Probegas gelang das jedoch nicht.
- Sowohl der untersuchte automatische FOS/TAC-Analysator als auch die Wasserdampfdestillation mit anschließender Titration eignen sich für die Gesamtsäurebestimmung, wobei der automatische FOS/TAC-Analysator wesentlich schneller Ergebnisse lieferte und aufgrund der Automatisierung der Titration bei den Ergebnissen zuverlässiger war.
- Für die Einzelsäurenbestimmung eignet sich prinzipiell die Gaschromatographische Bestimmung. Die Schwierigkeit besteht in der Probenaufarbeitung. Eine umfangreiche Auswahl an Methoden wurde dazu untersucht und teilweise optimiert.

1.1.3 Erreichte Nebenergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen

Im Verlaufe der Projektbearbeitung wurden wesentliche und wertvolle Erfahrungen gesammelt, die in Abschnitt II.1.3 ausführlich beschrieben werden. Weitere Nebenergebnisse, die über die in Abschnitt II dargestellten Ergebnisse hinausgehen, konnten nicht gewonnen werden.

1.1.4 Vorarbeiten

In die Bearbeitung des Vorhabens sollten wesentliche Erkenntnisse und Ergebnisse aus den erfolgreich abgeschlossenen Projekten "Verfahrensoptimierung der Biogasgewinnung aus flüssigen biogenen Medien durch anwendungsorientierte Grundlagenforschung mit dem Ziel einer schnellen Markteinführung", Förderkennzeichen 22009104, und "Prozessoptimierung der Biogaserzeugung mittels innovativer Mess- und Regelungstechnik zur Erfassung des gelösten Wasserstoffs als mikrobielles Schlüsselintermediat (BINERWA)", Förderkennzeichen 22009407, einfließen. Diese Vorarbeiten erwiesen sich als sehr wertvoll. Das betrifft insbesondere die in diesen Vorhaben entwickelte und angefertigte Biogas-Laboranlage, die im vorliegenden Projekt in erheblich erweiterter und projektspezifisch modifizierter Form genutzt werden konnte.

1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Entsprechend dem Zuwendungsbescheid des Projektträgers vom 01.07.2011 wurde mit der Bearbeitung des Projektes planmäßig am 01.10.2011 begonnen. Die hier vorgestellten Arbeiten wurden am Kurt-Schwabe-Institut in Abstimmung und enger Zusammenarbeit mit dem IASP und dem am Projekt beteiligten Industriepartner TEB Ingenieurbüro Peter Zimmermann durchgeführt. Dazu fanden regelmäßig Arbeitstreffen mit den Projektpartnern statt, auf denen schwerpunktmäßig die in Tabelle 1 aufgeführten Themen behandelt wurden:

Tabelle 1 Arbeitstreffen im Projekt LIMOS

Datum	Ort	Beratungsthemen
13.09.2011	KSI Meinsberg	Auftakttreffen • Abstimmung zu der Biogas-Laboranlage • Planung der Laborversuche • Schaumbekämpfung in den Biogas-Reaktoren
26.04.2012	IASP Berlin	• Methodenvergleich und Arbeiten zur Säureanalytik • Umbauten an der Anlage und Schaumbekämpfung • Datenerfassung und -verarbeitung
04.09.2012	IASP Berlin	• Inbetriebnahme der Biogas-Laboranlage • Referenzmethoden zur Säurebestimmung
06.12.2012	IASP Berlin	• Wartung der Biogas-Laboranlage • Sensorkalibrierungen (Gassensoren, pH-Sensor)
14.05.2013	IASP Berlin	• Bisherige Arbeiten zur Offline-Säureanalytik • Stand der Arbeiten zum Inline-Säuremesssystem • Abstimmung Zeitplan, weitere Arbeiten im Projekt
01.-02.07.2013	IASP Berlin	• Wartung und Reparatur der Biogas-Laboranlage • Leitfähigkeits-Messverstärker für Schaumerkennung • Schaumbekämpfungstest in den Biogas-Reaktoren

18.10.2013	KSI Meinsberg	• Arbeiten zur Offline-Einzelsäureanalytik • Stand des Online-Einzelsäuremesssystems • Weitere Versuchsplanung an der Biogaslaboranlage
12.12.2013	IASP Berlin	• Wartung und Reparatur der Biogas-Laboranlage • Sensorkalibrierungen (pH-Sensor)
20.-22.01.2014	IASP Berlin	• Wartung der Biogas-Laboranlage • Test des Online-Einzelsäuremesssystems mit in der Biogas-Laboranlage
31.03.-1.04.2014	IASP Berlin	• Integration des modifizierten Online-Einzelsäure-messsystems in die Biogas-Laboranlage
06.05.2014	IASP Berlin	• Wartung des modifizierten Online-Einzelsäuremesssystems • Auswertung bisheriger Ergebnisse
27.05.2014	IASP Berlin	• Ausbau des modifizierten Online-Einzelsäuremess-systems aus der Biogas-Laboranlage • Absprache zum Schlussbericht

Die wichtigsten technischen Arbeitsziele des Vorhabens waren die Entwicklung, Herstellung und Erprobung des innovativen Messsystems zur Inline-Erfassung der Konzentration der organischen Säuren und der Parameter CH_4, CO_2, H_2 und O_2. Das System sollte zuerst im Labormaßstab erprobt werden. Folgen sollten Praxisversuche, in denen Anpassungen der Messtechnik an die Erfordernisse des Praxiseinsatzes vorgenommen werden. Zusätzlich war zur Qualitätssicherung ein Vergleich unterschiedlicher Methoden zur Erfassung organischer Säuren im Biogasprozess geplant, da es hierzu noch keine Untersuchungen gibt. Demgemäß war der Arbeitsplan des Projektes auf folgende technische Arbeitsziele ausgerichtet:

- Erweiterung und Modifikation der vorhandenen Labor-Biogasanlage
- Einbau einer automatischen Antischaum-Dusche
- Optimierung des Fütterungsvorgangs
- Entwicklung, Herstellung und Erprobung des innovativen Messsystems
- Entwicklung des Messverfahrens zur Erfassung der organischen Säuren (Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure)
- Weiterentwicklung der Messmethoden zur Erfassung von CH_4, CO_2, H_2 und O_2
- Erprobung des Messverfahrens in den Laborreaktoren (drei unterschiedliche Versuchsdurchgänge mit variierenden Substraten und Betriebsbedingungen)
- Technische Anpassung des Messsystems an die in den Laborreaktoren vorhandenen Bedingungen
- Erprobung des Messsystems an einer ausgewählten Praxisanlage
- Weitere Anpassung der Messtechnik an die Erfordernisse des Praxiseinsatzes
- Qualitätssicherung: Anwendung, Validierung und Vergleich verschiedener Methoden zur Erfassung der organischen Säuren im Gärprozess (gesamt und einzeln)

Zum Beginn des Projektes stand für das IASP im Mittelpunkt, in enger Abstimmung mit dem KSI zu definieren, welche Bauteile an den Versuchsanlagen überarbeitet werden sollen. Hierbei wurden insbesondere die Erfahrungen aus dem täglichen Handling mit den Reaktoren aus dem vorherigen Projekt (Fütterung, Probennahme, etc.) mit einbezogen.

Parallel dazu begannen die Recherchen zu den Methoden der offline-Analytik der Einzelsäuren- und der Gesamtsäurenbestimmung. Anschließend wurde mit dem Versuchsstandaufbau für die einzelnen Labormethoden begonnen. Nach Inbetriebnahme der überarbeiteten Biogasreaktoren wurde der Anfahrprozess gestartet, und der Fermenterinhalt diente über die gesamte Projektlaufzeit als Reservoir für die Validierung der Säuren-Bestimmungsmethoden, die im Ergebnisteil ausführlich beschrieben sind.

Die Fahrweisen der beiden Reaktoren wurden dem Entwicklungsstand des innovativen Säurenmessystems angepasst und sind auch im Ergebnisteil ausführlich beschrieben. Ein Vergleich der offline-Messmethoden untereinander konnte umfangreich durchgeführt werden. Der Vergleich der anschließend gewählten offline-Messmethode (Gaschromatographie) mit dem entwickelten inline-Messsystem wurde zum Ende des Projektes erfolgreich durchgeführt.

Um den Stand der Bearbeitung des Vorhabens bewerten und erforderlichenfalls Maßnahmen zur Präzisierung und Anpassung der weiteren Arbeitspakete ergreifen zu können, waren drei Meilensteine vorgesehen, zu denen im Wesentlichen folgende technische Ziele erreicht werden sollten:

Meilenstein 1

- Fertigstellung und Inbetriebnahme der modifizierten Biogas-Versuchsanlage
- Vorliegen der Konzeption für das VFA-Messsystem sowie für die Messschaltungen

Meilenstein 2

- Fertigstellung eines Versuchsmusters des VFA-Messsystems sowie der Messschaltungen
- Vorliegen erster Ergebnisse der Laborerprobung des Messsystems

Meilenstein 3

- Abschluss der Versuche und Bewertung der bisherigen Ergebnisse
- Abstimmung zu dem Schlussbericht

Die zu den Meilensteinen jeweils gesetzten Ziele wurden erreicht.

Zum 30.09.2012, 30.09.2013 und 31.03.2014 wurden jeweils mit den Projektpartnern abgestimmte Zwischenberichte verfasst, mit denen der Projektträger über den aktuellen Stand und Fortgang der Arbeiten informiert wurde.

2 Stand der Technik

2.1 wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde, insbesondere Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Die organischen Säuren im Biogasprozess

Die im Gärprozess entstehenden organischen Fettsäuren (VFA, Volatile Fatty Acid), vor allem Essig-, Propion- und Buttersäure, gehören zu den wichtigsten Intermediaten im Biogasprozess. Deren Überwachung ermöglicht eine sichere Beurteilung des Gärprozesses [1][2]. Eine Akkumulation von VFA im Reaktor führt zu einer Versäuerung des Reaktorinhalts in der Methanisierungsstufe und kann zu einem Zusammenbruch des gesamten Abbauprozesses führen. Ein weiteres wichtiges Schlüsselintermediat ist der Wasserstoff. Die Stabilität des Prozesses ist abhängig vom Gleichgewicht zwischen der Bildung von VFA und

H_2 sowie von dem Abbau der VFA und der Abführung von H_2 durch Bildung von CH_4. Die Wasserstoffkonzentration gibt damit indirekt eine Auskunft über den Zustand des Prozesses. Es ist bekannt, dass eine Überwachung der Säurebildung eine essentielle und direkte Information über den Prozess liefern kann. Eine hohe Konzentration an Essigsäure hemmt die Methanogenese, und hohe Konzentrationen an Propionsäure hemmen die Acetogenese und Acidogenese. Der für einen intakten Gärprozess zulässige Bereich an Werten für diese als Essigsäure-Äquivalente summarisch erfassten Verbindungen ist von einer Reihe von Randbedingungen abhängig. Es wurden beispielsweise Prozesse beschrieben, bei denen sich die Biologie im Fermenter bei Werten zwischen 500 ... 3000 mg/l Essigsäure-Äquivalent im Gleichgewicht befindet, und die gebildete Essigsäure vollständig durch die Methanisierung abgebaut wird [3]. Höhere Säurekonzentrationen können den Methanprozess hemmen. Andere Ergebnisse belegen, dass bereits bei einem pH-Wert von 7 Essigsäurekonzentrationen von 3000 mg/l zu einer 50 %-igen Hemmung führen können [4]. Grenzwerte organischer Säuren sind u. a. auch von der Pufferkapazität und damit vom Substrat abhängig und für jede Anlage individuell zu ermitteln. Die kontinuierliche Messung der im Verlaufe des Gärprozesses gebildeten organischen Säuren ist auf Grund des hohen Messaufwands und der teuren Analysentechnik schwer vor Ort durchzuführen [1]. Bislang lässt sich deren Konzentration nur mit Labormethoden (GC IC oder HPLC) in speziell ausgestatteten Untersuchungslaboren bestimmen, was mit erheblichen Kosten und einem entsprechendem Zeitversatz zwischen Probenahme und Ergebnisübermittlung verbunden ist [5]. Eine für die Praxis praktikable Online-Methode zur Erfassung der organischen Säuren im Biogasprozess gibt es noch nicht auf dem Markt.

Mess- und Regeltechnik von Biogasanlagen

Biogasanlagen der neuen Generation weisen bisher standardmäßig eine relativ spärliche Ausrüstung an Messtechnik auf. In einer größeren Versuchsreihe wurden 60 Anlagen mit Messtechnik zur Substratcharakterisierung und zum Gasmonitoring nachgerüstet, wobei die Substratzusammensetzung in diskontinuierlich entnommenen Proben im Labor und die Zusammensetzung des Biogases online durch entsprechende Analysatoren für CO_2, CH_4, O_2 und H_2S untersucht wurden [6][7]. Eine kontinuierliche Messung der bei der anaeroben Vergärung gebildeten organischen Säuren wird in bestehenden Biogasanlagen bislang noch nicht praktiziert. Indirekt werden schon vereinzelt die flüchtigen Fettsäuren in Biogasanlagen mittels NIRS erfasst [8]. Die Nah-Infrarot-Reflexionsspektroskopie (NIRS) beruht auf einem anderen Messprinzip als das hier entwickelte inline-Messsystem und wird zum Beispiel aktuell bei der danpower GmbH in Bitterfeld angewendet.

Bei größeren Biogasanlagen werden zur Steuerung neben der Gaszusammensetzung und -ausbeute auch der pH-Wert, das Redoxpotenzial und die Temperatur bestimmt [9]. Der Praxisbetrieb zeigt jedoch, dass diese Parameter nicht ausreichend sind, um die Milieubedingungen so zu charakterisieren, dass Instabilitäten, die zum Zusammenbruch des Biogasprozesses führen, rechtzeitig erkannt und die erforderlichen Gegenmaßnahmen eingeleitet werden können. Der pH-Wert reagiert wegen der hohen Pufferkapazität der Flüssigphase stark verzögert auf gefährliche Akkumulationen von flüchtigen Fettsäuren (VFA) und signalisiert somit entsprechende Versäuerungen des Fermenters oft zu spät [10]. Die zurzeit vor allem praktizierte periodische Messung der Konzentration organischer Säuren in Kombination mit der Bestimmung der Pufferkapazität des Fermenterinhaltes („FOS/TAC“-Wert) ist hilfreich, liefert aber die dringend benötigten Informationen mit einer zeitlichen Verzögerung, und die Schwierigkeit hierbei ist die Aufbereitung der Proben, die idealer Weise per Zentrifugation erfolgen sollte. Auch die anschließende Titration wird nach

unterschiedlichen Methoden (1-Punkt-, 2-Punkt- bis 5-Punkt-Titration) durchgeführt und führt zu unterschiedlichen Ergebnissen [11].

Die VFA in Proben aus Biogasanlagen werden diskontinuierlich mit Labormethoden bestimmt [10]. Werden die Proben im Labor untersucht, kann der Zeitabstand zwischen Probenahme und Analysenergebnis relativ groß sein. Eine Aussage über den momentan vorherrschenden Prozesszustand ist daher schwierig [1]. Es gibt eine Vielfalt von Methoden zur Bestimmung der organischen Säuren im Gärprozess, und die immer weiter führenden Forschungen auf diesem Gebiet bestätigen die Wichtigkeit der Online-Erfassung der organischen Säuren. Eine übergreifende Validierung der unterschiedlichen Methoden ist aber noch nicht durchgeführt worden.

In der Literatur wird über “einfache” Offline-Methoden zur Bestimmung der organischen Säuren berichtet, zum Beispiel über den Einsatz von photometrischen Küvettentests (LCK 365) zur Bestimmung von Säurekonzentrationen. Die Ergebnisse sind im Vergleich zur DIN-Analytik relativ zuverlässig, aber eine aufwendige Probenaufbereitung (Filtration, Zentrifugierung, Verdünnung) ist notwendig, da eine klare, farblose Lösung benötigt wird. Zusätzlich ist für die Bestimmung der organischen Säuren ein Hydrolyseschritt (zehnminütiges Erhitzen bei 100 °C in einem vorgeheizten Trockenthermostat) erforderlich [3]. Es gibt mehrere Offline-Titrationsmethoden zur Bestimmung der organischen Säuren im Vergärungsprozess. Um die Säuren von dem Karbonat zu unterscheiden, muss das Karbonat durch Kochen entfernt werden.

In dem Patent DE 10134658 C2 ist eine Offline-Messung einer mit einer Carbonsäure versetzten Probe mittels GC angegeben. Dieses Verfahren ist jedoch nicht für vor Ort-Messungen in Praxisanlagen und Online-Messungen geeignet [12]. Das in diesem Zusammenhang wesentliche Patent DE 10134656 B4 beschreibt eine mobile, tragbare Messeinrichtung zur Bestimmung von flüchtigen, organischen Säuren mittels Probenaufbereitung und anschließender Detektion der VFA durch Leitfähigkeitsmessung [13].

Eine Labormethode zur Bestimmung einzelner organischer Säuren in wässrigen Medien wird von Banel et al. beschrieben [14]. Dabei werden die Säuren aus der Probe an einer speziellen Faser angereichert (Festphasen-Mikroextraktion) und mittels Gaschromatographie-Massen-spektrometrie mit sehr niedrigen unteren Nachweisgrenzen analysiert. Vorteilhaft ist dabei, dass eine komplexe Matrix, wie sie im Gärsubstrat von Biogasanlagen vorhanden ist, die Messung nicht stört. Von Nachteil erweist sich die vergleichsweise lange Analysendauer, die hauptsächlich durch die Anreicherung zustande kommt, und aufgrund derer die Mikroorganismen inaktiviert werden müssen, was eine Probenvorbehandlung voraussetzt.

Weiter wird über ein In-situ-Filtrationssystem berichtet, das es ermöglicht, auch in komplexen Medien (z. B. Gülle) organische Säuren zu messen. Essig-, Propion- und Buttersäure können separat gemessen werden im Bereich 6 ... 3.000 mg/L. Das Filtersystem kann direkt im Reaktor platziert werden. Danach folgen mehrere automatische Aufbereitungsschritte (Membranen und Filter) außerhalb des Reaktors, bevor die Probe in einen GC injiziert wird. Die Säuren können max. alle 15 Minuten gemessen werden [15].

Palacio-Barco et al. [16] beschreiben ein spektrofluoridmetrisches Online-System, das es ermöglichen soll, die organischen Säuren schnell und einfach zu messen. Nach der Derivatisierung der Säure mit EDAN (N-(1-naphthyl)ethylendiamin) wird das entsprechende Amid automatisch spektrofluorimetrisch detektiert. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und

Valeriansäure reagieren ausreichend und können gemessen werden. Die Aufbereitung der Probe erfolgt in drei automatisierten Schritten:

- Aktivierungsschritt
- Amidierung
- Extraktion

Bis jetzt wurden die Untersuchungen nur im Labormaßstab durchgeführt. Als Substrat wurde Klärschlamm eingesetzt, der vor der automatischen Aufbereitungsphase zuerst zentrifugiert wurde bei 6.000 rpm, gefolgt von einer Filtration (0,8 µm PES Filter). Das heißt, dass dieses Messprinzip für unaufbereitete Proben direkt aus einem Biogasreaktor nicht geeignet ist.

Bei dem von Wolf et al. [17] vorgeschlagenen Verfahren werden die organischen Säuren online indirekt durch UV/vis-Spektroskopie in Verbindung mit Mustererkennungsmethoden gemessen. Praxisuntersuchungen in einer industriellen Biogasanlage sind durchgeführt worden. Wegen des hohen TS-Gehaltes im Reaktor muss die Probe verdünnt werden. Aus diesem Grund ist ein besonderes Verdünnungssystem konstruiert und direkt am Biogasreaktor angebracht worden. Laboruntersuchungen haben gezeigt, dass das optimale Verdünnungsverhältnis 1:80 (Probe:Wasser) ist. Die Absorption von der verdünnten Probe wird im Bereich 200 nm bis 750 nm gemessen. Verschiedene Mustererkennungsmethoden, wie LDA, Generalized Discriminant Analysis und SVM, werden genutzt, um das gemessene Absorptionsspektrum gegen Labormessungen zu entschlüsseln. Es wird nur ein Wert für die Gesamtkonzentration der organischen Säuren ermittelt. Über die Praxistauglichkeit dieses Verfahrens gibt es keine Aussagen.

Kern eines von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) unter dem Kennzeichen 22016705 geförderten Verbundprojektes ist die Entwicklung einer Sensorik zur Bestimmung von Propionsäure im Biogas aus dem Kopfraum von Laborfermentern. Die Messung erfolgt mittels eines Sensor-Arrays aus drei spezifizierten Metalloxidsensoren. Für die Messungen werden Flüssigphaseproben aus dem Reaktor entnommen und dann das gebildete Biogas aus dem Raum über der Probenoberfläche analysiert. Jeder Messung geht eine Kalibrierung des Systems mit einem speziell von der BAM entwickelten Standard voraus [18].

Ein weiteres, von der FNR unter dem Kennzeichen 22003606 gefördertes Projekt stellt einen interessanten Versuch dar, mit Hilfe von ”nicht das Biogasmedium berührenden“ Messmethoden erforderliche Informationen zu gewinnen. Es verfolgt das Ziel, mit Hilfe der Aufnahme und Validierung von NIR-Spektren zeitnahe Informationen zur Steuerung von Biogasanlagen zu gewinnen. Dabei stützt sich die Validierung der Messdaten auf Vergleiche mit laboranalytisch ermittelten und aus anderen Biogasanlagen gewonnenen Daten [19].

Eine echte Online-Einzelsäureanalyse wird von Boe et al. vorgeschlagen [20]. Hier wird das Gärsubstrat in einem Bypass kontinuierlich dem Fermenter entnommen, und die Säuren werden mittels Headspace Gaschromatographie bestimmt. Der apparative Aufwand ist allerdings sehr hoch und das Verfahren dadurch fehleranfällig.

Extraktionsprinzipien für in Flüssigkeiten gelöste Gase

Gelöste Bestandteile mit höherem Dampfdruck in Flüssigkeiten lassen sich kontinuierlich durch Gassensoren auf der Basis der Infrarotspektroskopie oder fester Elektrolyte bestimmen, indem sie in eine definierte Atmosphäre extrahiert werden. Dies wird bisher fast

ausschließlich durch die Einbringung gaspermeabler Membranen in die Messlösung vorgenommen. Meist wird der Gassensor stromabwärts von der Permeationszelle angeordnet.

Ein kommerziell verfügbares Produkt, das auf diesem Messprinzip beruht, ist die dampfsterilisierbare Extraktionseinheit CARBOLINE der BIOTECHNOLOGIE KEMPE GmbH [21], bei der ein Silikonschlauch als Permeationsmembran eingesetzt wird. Das zu messende Gas, in diesem Fall Kohlendioxid, wird mit einem NDIR-Gassensor nachgewiesen. Ein anderes, ebenfalls in den Markt eingeführtes Produkt mit der Bezeichnung EmbraCarboCheck (Canongate Technology Ltd., Edinburgh, GB) beruht auf dem gleichen Messprinzip, benutzt jedoch im Gegensatz zum Trägergas eine konstante Evakuierung des Gasraums hinter der Membran [22].

2.2 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

Literatur zum Stand der Technik

[1] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe: Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung. 6. überarbeitete Auflage, 2013, S. 80-81.

[2] Ahring B. K., Sandberg M., Angelidaki I.: Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors, Appl. Microbiol. Biotechnol. 43 (1995) 559-565.

[3] Wiese J., König R.: Prozessbegleitende Fermenterüberwachung auf Biogasanlagen. Praxisbericht Laboranalytik & Prozessmesstechnik. Hach-Lange GmbH, DOC 040.72.00447.May07.

[4] Bischofsberger, W**.,** Dichtl, N., Rosenwinkel, K.-H., Seyfried, C. F.**:** Anaerobtechnik, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2005.

[5] Wiese J., König R.: Einsatz von Mess- und Automatisierungstechnik auf modernen Biogasanlagen – Ergebnisse großtechnischer Anwendungen. Energie Wasser-Praxis 11/2008, S. 16-21.

[6] Weiland, P., Rieger, Ch., Ehrmann, Th., Helffrich, D., Kissel, R., Melcher, F., Evaluierung von Biogasanlagen der neuen Generation, Tagungsband 5. Bio-Solar-Fachtagung, Heiden, 2004, S. 6-15.

[7] Biogasanlagen, 12 Datenblätter, Veröffentlichung der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe FNR, 2004.

[8] Stockl, A.: Entwicklung und Erprobung eines Online-Messsystems für Biogasanlagen auf Basis der Nah-Infrarot-Reflexionsspektroskopie (NIRS), Dissertation, Universität Hohenheim 2013.

[9] Pätz, R., Berthold, C., Schirmer, E., Verfahren und Anordnung zur Ermittlung der anaeroben Abbaubarkeit von organischen Stoffen, Schutzrecht DE 19844315, 1998

[10] Ott, M., Biogasanalyse - der Nutzen für den Betreiber ist vielseitig, Erneuerbare Energien (2002) Septemberausgabe.

[11] Lützhøft H.-C. H., Boe K., Fang C., Angelidaki I.: Comparison of VFA titration procedures used for monitoring the biogas process, Water Research 54 (2014) 262-272.

[12] Görz, G., Meißbauer, G.: Verfahren zur Bestimmung flüchtiger Fettsäuren (VFA) in anaeroben Fermentaten. DE 000010134658 C2 (2001).

[13] Brotsack, R., Maier, G., Nusko, R.: Mobile Analytik zur VFA Bestimmung. DE 000010134656 B4 (2001).

[14] Banel A., Wasielewska M., Zygmunt B.: Application of headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry to determine short-chain alkane monocarboxylic acids in aqueous samples, Anal. Bioanal. Chem. 299 (2010) 3299-3303.

[15] Pind P. et Al.: A new VFA sensor technique for anaerobic reactor systems. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 82, 2003.
[16] Palacio-Barco E., et Al.: On-line analysis of volatile fatty acids in anaerobic treatment processes. Analytica Chimica Acta 668 (2010) 74-79.
[17] Wolf, C., Gaida, D., Stuhlsatz, A., McLoone, S, Bongards, M.: Organic Acid Prediction in Biogas Plants Using UV/vis Spectroscopic Online-Measurements. In: k.Li et al. (Eds.) LSMS/ICSEE 2010, Part I; CCIS 97, pp. 200-206, Springer Verlag Berlin Heidelberg 2010.
[18] Walte A., Münchmeyer W., Linke B., Härtge I., Becker B., Wehrhan A. Buchholz A.: Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor-Arrays zur Regelung von Vergärungsprozessen. Gülzower Fachgespräche Band 27, Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung. S. 72-83.
[19] Andree H., Jacobi F., Hartung E.: Online-NIRS-Messung an Biogasanlagen. Gülzower Fachgespräche Band 27, Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, S. 84-99.
[20] Boe K., Batstone D. J., Angelidaki I.: An Innovative Online VFA Monitoring System for the Anerobic Process, Based on Headspace Gas Chromatography, Biotechnology and Bioengineering 96 (2007) 712-721.
[21] Kempe E 1986 Probe for sampling volatile components in liquids or gases EP174417B1
[22] Canongate Technology Limited, brochure Embra CarboCheck System 2000, Leaflet CarboCK211004, Edinburgh.

Recherchierte Fachzeitschriften

- Water Research
- Water Science and Technology
- Journal of Fermentation and Bioengineering
- Biotechnology and Bioengineering
- Enzyme and Microbial Technology
- Applied and Environmental Microbiology
- Biogas-Journal
- Biosensors & Bioelectronics
- Sensors & Actuators B, Chemical
- Sensormagazin, Sensors & Materials
- Technisches Messen

Genutzte Online-Datenbanken

- depatisnet des Deutschen Patent- und Markenamtes (DPMA)
- Publikationen des DPMA
- sciencedirect
- scopus, springer

3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

An dem Vorhaben haben sich zwei Forschungseinrichtungen (IASP und KSI) sowie das TEB Ingenieurbüro Peter Zimmermann als Unterauftragnehmer des IASP beteiligt, die bereits in Vorgängerprojekten sehr erfolgreich zusammengearbeitet haben.
Die Arbeitsgruppe "Energiegewinnung aus der anaeroben Behandlung von Biomasse" am IASP hat die Vergärungsversuche verschiedener Ausgangssubstrate in den Laborreaktoren durchgeführt. Das IASP hat gemeinsam mit TEB die Erprobung des Messsystems in den Laborreaktoren vor allem im Hinblick auf die Säurebildung und deren Zusammenhang mit den Parametern CH_4, CO_2, H_2 und O_2 übernommen.

Am KSI wurde mit der Arbeitsgruppe "Elektrochemische Sensorik" schwerpunktmäßig die Entwicklung, Herstellung und Laborerprobung des Messsystems für die Flüssigphase von Biogasanlagen übernommen. Darüber hinaus wurde durch das KSI die vorhandene, am IASP stationierte Biogas-Versuchsanlage erweitert und an die neue Aufgabenstellung angepasst.

II Ergebnisse

1 Erzielte Ergebnisse

1.1 das wissenschaftlich-technische Ergebnis des Vorhabens

1.1.1 Vorbereitende Arbeiten an den Labor-Biogasanlagen

Dem IASP standen zwei Laborbiogasanlagen im 50 Liter-Maßstab zur Verfügung. Diese lieferten den nötigen Fermenterinhalt für die online- und offline-Untersuchungen zur Gesamt- und Einzelsäure-Bestimmung. Die Laborbiogasanlagen stammen aus dem vorherigen Projekt „BINERWA“, welches durch die FNR gefördert wurde, und sollten für das aktuelle LIMOS-Projekt durch das KSI Meinsberg erweitert und optimiert werden.

Optimierung der Fütterungsroutine

In einer ersten Ausbaustufe wurde die Dosierung fester und stückiger Substrate durch wesentliche Änderungen der Fütterungsstutzen und Erweiterungen der Steuersoftware verbessert. Um unerwünschtes Austreten von Biogas und Einströmen von Sauerstoff aus der Umgebungsluft während der Fütterung zuverlässig zu vermeiden, münden die Rohre unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche des Gärmediums. Die gerade Rohrführung verhindert Verstopfungen durch das Substrat und gewährleistet eine zügige Durchführung der Fütterung. Zur Unterstützung der Fütterung kann zwischen zwei automatisch ablaufende Software-Routinen gewählt werden. Die nachfolgenden Punkte laufen nach Anmeldung der Fütterung automatisch ab.

Funktionalität Routine 1 (Anwahl über Hardwaretaster)

- Anmeldung der Fütterung
- Erhöhung der Drehzahl zur Aufmischung des Reaktorinhaltes
- Freigabe der Fütterung
- Intensives Einmischen des Substrates
- Übergang zum Normalbetrieb

Funktionalität Routine 2 (Anwahl über Bedienoberfläche)

- Start der Routine
- Rührwerk STOP und Heizung AUS für eine wählbare Zeit
- gefahrloses Einbringen des Substrates
- Manuelle oder automatische Beendigung der Routine

Abbildung 1 zeigt die gesamte Bedien- und Informationsoberfläche der Steuersoftware. Über Softwaretasten können Steuerfunktionen aktiviert und Einstellungen vorgenommen werden.

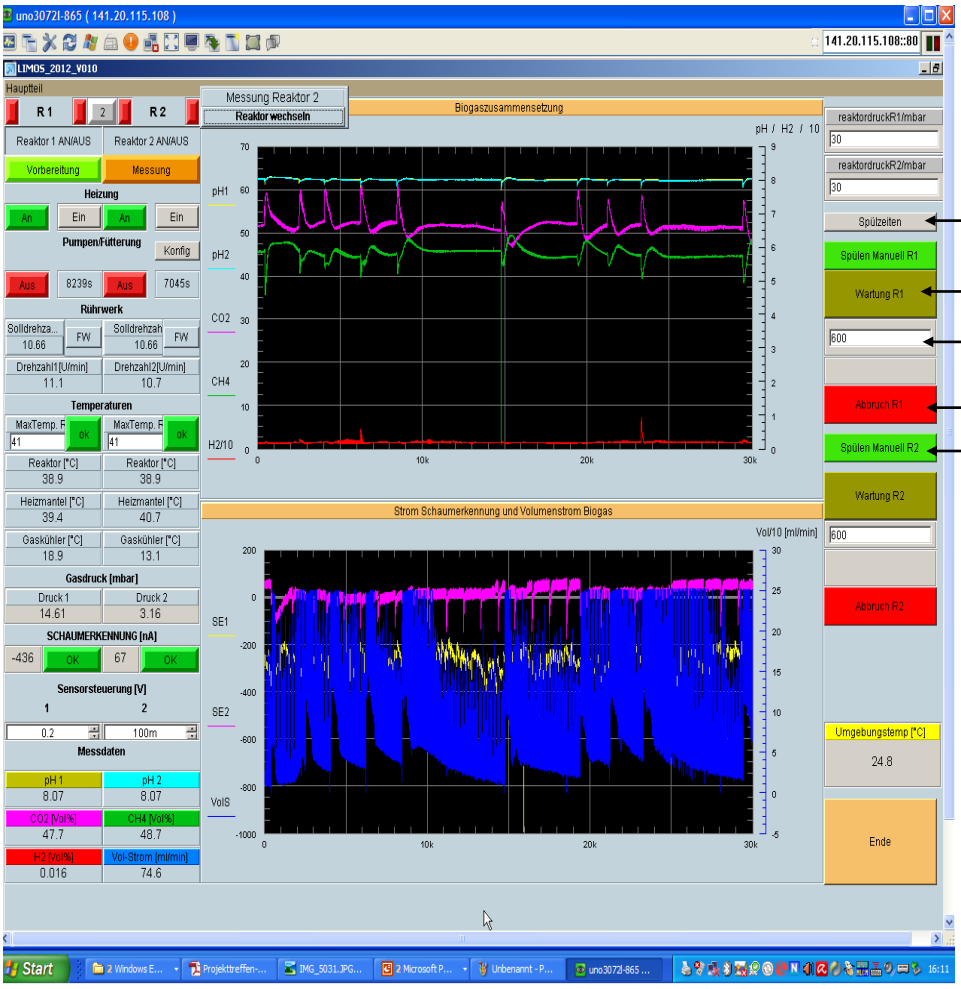

Abbildung 1: Bedien- und Informationsoberfläche der Steuersoftware der Laborbiogasreaktoren am IASP

Einbau einer automatischen Antischaumdusche

Im Headspace von Biogasreaktoren kann es zu sehr intensiver Schaumbildung kommen. Diese Entwicklung ist in der Regel nicht sicher vorhersehbar. Die Reaktoren müssen daher mit Schutzeinrichtungen versehen sein, um z. B. Anlagenschäden infolge unzulässiger Druckerhöhungen durch Verstopfung von Gasleitungen sicher zu vermeiden. Für diese Aufgabe wurden an der Biogas-Laboranlage zuverlässige Hard- und Softwarelösungen gefunden, um unzulässige Schaumbildung zu erkennen und zu bekämpfen. Die Reaktordeckel erhielten jeweils eine Spezialelektrode zur Detektion auftretender Schaumentwicklung. Die Elektroden bestehen aus einem Grundkörper aus Polyoxymethylen (POM), der einen höhenverstellbaren Edelmetallstab führt (vgl. Abbildung 2, links). Zwischen der jeweils im Headspace der beiden Reaktoren angebrachten Schaumerkennungselektrode und einem zusätzlichen Massestab, der ins Gärmedium eintaucht, wird mit Hilfe eines Potentiostaten eine konstante Spannung angelegt und der fließende Strom hochempfindlich gemessen. Dabei kommt es nur dann zum Stromfluss, wenn Schaum (der beim Gärmedium eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist) die Schaumerkennungselektrode berührt (Fall 1) oder wenn die Schaumerkennungselektrode elektrisch mit dem Massestab über am Reaktordeckel auskondensierte Feuchtigkeit in Verbindung kommt (Fall 2).

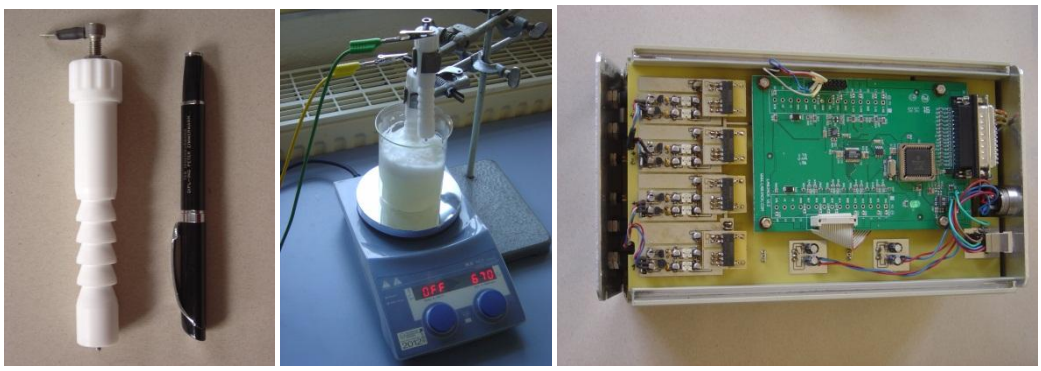

Abbildung 2: Links: Schaumerkennungselektrode mit Größenvergleich; Mitte: Schaumexperiment im Labor; rechts: Potentiostat und Labjack-Modul für Ansteuerung von zwei Schaumerkennungselektroden in gemeinsamem Gehäuse

Zur Ermittlung von Sensitivität und Funktionalität der Schaumerkennungselektrode wurden im Labor umfangreiche Versuche durchgeführt (vgl. Abbildung 2, Mitte). In Abhängigkeit von der Größe des Stromflusses kann zwischen Fall 1 und Fall 2 unterschieden werden. Mittels eines Datenerfassungsmoduls (LabJack) werden die Messwerte digitalisiert und an den Steuerungs-PC der Biogas-Laboranlage übertragen (vgl. Abbildung 2, rechts).

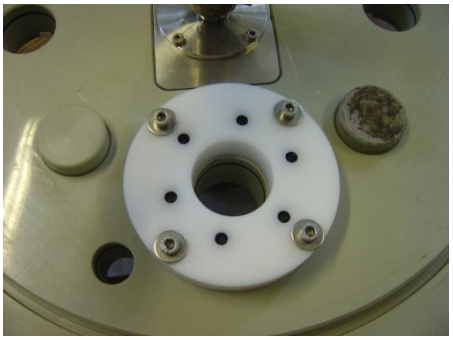

Abbildung 3: Düsenkranz

Für die unverzügliche Bekämpfung des detektierten Schaumes wurden gemäß Abbildung 3 Düsenkränze in der Nähe der Gasauslässe beider Reaktoren angebracht. Damit sollten diese besonders geschützt und erreicht werden, sodass keinesfalls Schaum in die Gaskühler und Gasleitungen eindringen kann. Manuell oder softwaregesteuert kann aus einem separaten Vorratsbehälter Schaumlöschmittel über Zahnradpumpen zu den Düsen gefördert und im Headspace der Reaktoren fein verteilt werden, ohne unerwünschten Sauerstoff einzutragen.
Sollte die Schaumbekämpfung nicht zum Erfolg führen und der Reaktordruck größer als zulässig werden, wird automatisch eine weitere Schutzeinrichtung aktiviert. Softwaregesteuert öffnet sich ein zusätzliches Ventil im jeweiligen Reaktordeckel, um den überflüssigen Schaum über einen Schlauch in ein Auffanggefäß abzuleiten. Ein solches Ereignis wird als schwere Störung gewertet, die eine automatische Abschaltung von Rührwerk und Heizung des betroffenen Reaktors nach sich zieht.
Zur visuellen Kontrolle des Gärmediums wurden in beiden Reaktoren Sichtfenster eingebaut. Aufwachsende Biofilme und kondensierende Flüssigkeit verhindern aber bereits nach kurzer Zeit die Durchsicht. Mit Hilfe einer eingebauten Reinigungsvorrichtung wird im Bedarfsfall – manuell ausgelöst – Wasser über speziell angeordnete Düsen auf die Innenseite der Scheiben gesprüht und so die Sichtbarkeit wieder hergestellt.

1.1.2 Arbeiten zum innovativen Messsystem

Dieser Punkt wird im Schlussbericht des Verbundpartners KSI ausführlich behandelt.

1.1.3 Erprobung des Messverfahrens in den Laborreaktoren

Zur Erprobung des neu entwickelten Messverfahrens sowie zur Bereitstellung von Fermenterinhalt für die offline Säureanalytik wurden die beiden Laborbiogasanlagen durchgehend über die Projektlaufzeit betrieben. Zur Variation der Säuregehalte im Fermenterinhalt wurden hauptsächlich das Substrat und die Prozesstemperatur variiert.

Phase 1: Substrat: Gülle und Maissilage, Prozesstemperatur: mesophil

Die erste Phase in der Labor-Biogasanlage lief von Mai bis September 2012.

Zum Anfahren des Biogasprozesses Ende Mai 2012 wurde Gärrest aus einer Biogasanlage in Brandenburg als Inokulum eingesetzt. Das Anfahren war erfolgreich, und die Anlage konnte schon in der Anfahrphase bei einer Raumbelastung von ca. 3 kg oTS/(m^3*d) betrieben werden. Als Substrat dienten Gülle und Maissilage. Als erstes sollte ein Schaumversuch durchgeführt werden, d.h. eine Schaumbildung sollte provoziert werden, um die neuen Schaumsensoren bzw. die Antischaumduschen zu testen. Die Anlage wurde einmal am Tag mit Maissilage und Rindergülle gefüttert. Mitte Juni kam es zu einer größeren Störung in Reaktor 1, als sich die Anlage unkontrolliert hochheizte. Eine starke Schaumbildung war die Folge. Die Schaumsensoren und die Antischaumdusche konnten das Problem nicht schnell genug beheben und der Deckel hob sich vom Reaktor ab. Nach diesem Vorfall wurden die Schaumerkennungssensoren verbessert.

In regelmäßigen Abständen wurden Proben für eine FOS/TAC-Bestimmung und für die offline Säureanalytik genommen. Im Juli wurden die Reaktoren immer mit der gleichen Substratmenge gefüttert und bei einer konstanten Raumbelastung von 4 kg oTS/(m^3 · d) betrieben. Die FOS/TAC-Werte lagen zu diesem Zeitpunkt zwischen 0,1 - 0,2 und erreichten keine kritischen Werte über 0,6. In den Abbildungen 4 und 5 werden die Methanproduktion und die Raumbelastung für die Reaktoren im Juli bzw. August dargestellt. In Abbildung 4 ist zu sehen, dass die Methanproduktion in Reaktor 1 deutlich geringer war als in Reaktor 2, was durch einen geringen Volumenstrom bedingt war. Die Methankonzentration lag in beiden Reaktoren bei etwa 50 %. Durch Verzögerungen bei der Programmentwicklung für die Datenverarbeitung der Laboranlage konnten die Daten erst im August einheitlich bearbeitet werden, wodurch das Problem des zu geringen Volumenstroms erst später entdeckt wurde. Die Vermutung ist, dass die Dichtung in Reaktor 1 durch die Havarie im Juni geschädigt wurde und dies eine Gasleckage zur Folge hatte. Mitte August wurde der Deckel fester angeschraubt und die Unterschiede im Volumenstrom zwischen den Reaktoren wurden sofort deutlich geringer, was in Abbildung 5 erkennbar ist.

Anfang August waren die FOS/TAC-Werte etwas erhöht bis über 0,3. Aus diesem Grund wurde die Raumbelastung etwas reduziert und die FOS/TAC-Werte gingen zurück auf 0,2.

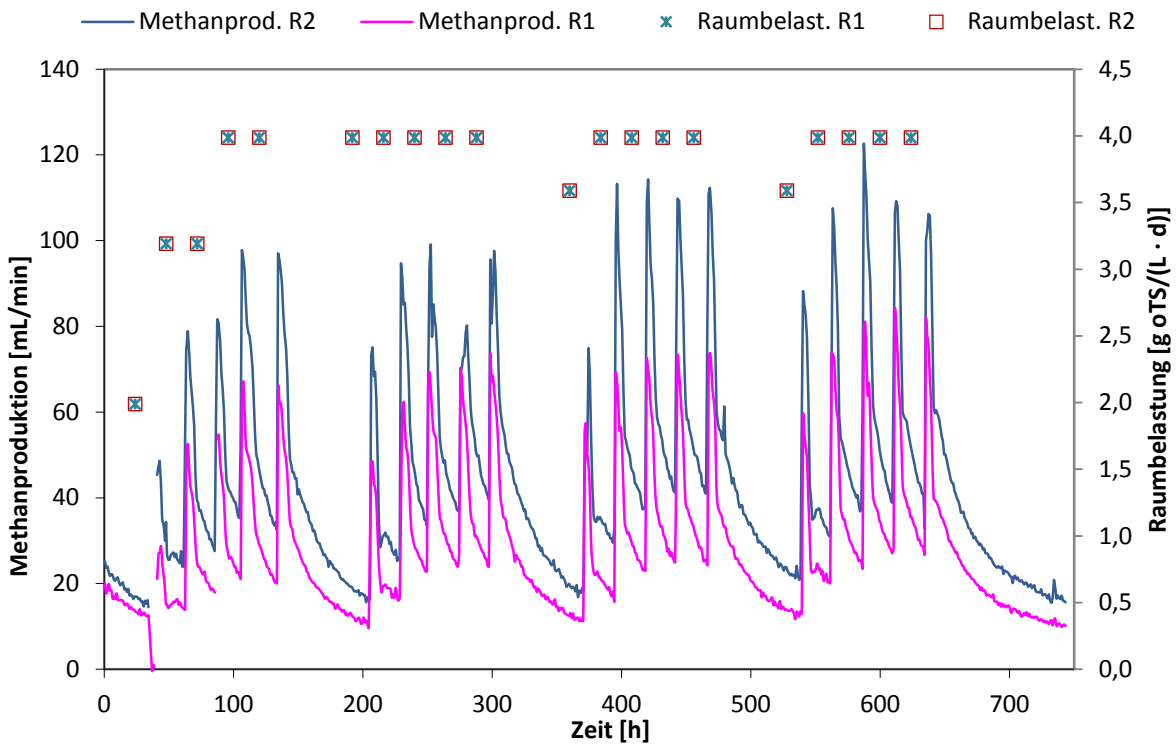

Abbildung 4: Methanproduktion in Reaktor 1 und 2 im Juli 2012 (1. Phase)

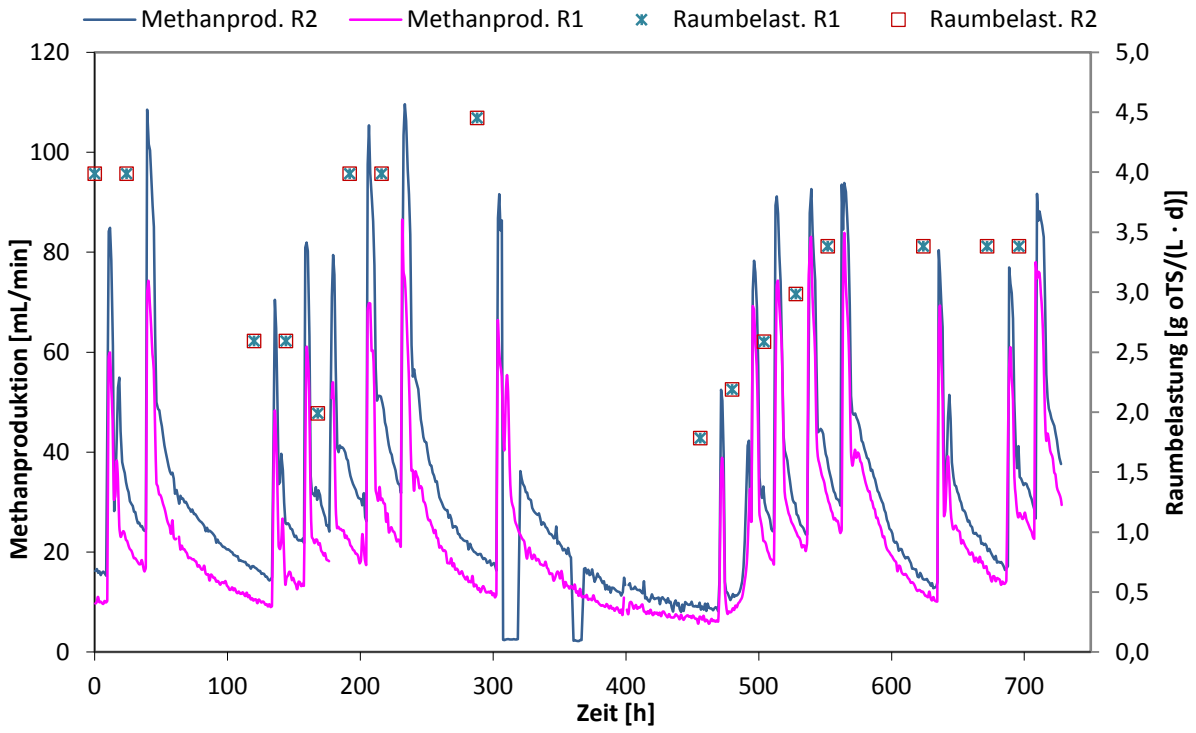

Abbildung 5: Methanproduktion in Reaktor 1 und 2 im August 2012 (1. Phase)

Ab Anfang September wurde die Fütterung auf Maissilage (Monovergärung) umgestellt. Die Mikroorganismen des Fermentationsprozesses benötigen Spurenelemente, die vorher durch Gülle in ausreichendem Masse zugeführt werden konnten. Für den Versuch ohne Gülle wurde eine Spurenelementlösung DSMZ 144 anhand der Quelle [14] hergestellt und in Höhe von 1 % der oTS zur Futtermenge zugegeben.

<u>Phase 2:</u> Substrat: Maissilage (Mono), Prozesstemperatur: mesophil

Die zweite Phase in der Labor-Biogasanlage lief vom September 2012 bis zum 15.11.2013. Maissilage diente als Substrat. Der Inline-Säure-Sensor konnte in dieser Phase nicht erprobt werden. Die Versuche dienten zur Testung der Anlagenkonstruktion und zur Bereitstellung von Fermenterinhalt für die Validierung der Methoden zur Erfassung der org. Säuren. Für die Offline-Analytik wurden die Parameter Trockensubstanz (TS), organische Trockensubstanz (oTS), Ammonium (NH_4^+), gesamt-Stickstoff (N_{ges}), FOS/TAC und der Gehalt an Einzelsäuren festgelegt. Hierzu wurden regelmäßig Proben aus den Labor-Biogasreaktoren entnommen und untersucht.

Um über das Versuchsende hinaus die bestimmten Parameter mit dem Inline-Säure-Sensor vergleichen zu können, wurde ein Probenarchiv angelegt. Dazu wurde bei einer Probenahme ein Teil der Probe tiefgekühlt.

Die Abbildung 6 zeigt den zeitlichen Verlauf der FOS/TAC- und pH-Werte für die zwei Reaktoren über den Versuchszeitraum ab Oktober 2013, da hier mit einer kontinuierlichen Erhöhung der Raumbelastung begonnen wurde. Dabei ist festzustellen, dass die TAC-Werte sichtbar mit einer stetig abfallenden Kurve auf die Steigerung der Fütterungsmenge reagierten. Die FOS-Verläufe wiesen stärkere Schwankungen auf als die TAC-Verläufe. Bei Reaktor 2 war der beginnende Zusammenbruch der Methanproduktion gut durch das „Abknicken“ der Kurven zu erkennen. Dies geschah in etwa gleichzeitig mit dem Abfall der Methanproduktion (Abbildung 7). Der Verlauf der Raumbelastung sinkt am 06.11.2013 spontan. Grund hierfür war die Verwendung einer neuen Maissilage mit einer anderen Trockensubstanz. Die Fütterungsmengen in diesem Zeitraum bleiben konstant.

Durch weiteres Füttern der Reaktoren wurde die Methanbildung im zweiten Reaktor zum Erliegen gebracht, der Prozess in Reaktor 1 erwies sich als stabiler. Die FOS/TAC- und pH-Werte in Reaktor 1 unterlagen keinen so starken Änderungen wie bei Reaktor 2. Die Methanbildung brach im ersten Reaktor erst ca. 4 Tage später zusammen.

Die Ergebnisse der Ammonium- (NH_4^+-N) bzw. Gesamt-Stickstoff-Analysen (N_{ges}) sind in Abbildung 8 dargestellt. Die NH_4^+-N-Werte sinken kontinuierlich auf ungefähr die Hälfte des Ausgangswertes. Der Gesamt-Stickstoff Anteil bleibt nahezu konstant.

Für die Bestimmung der Einzelsäuren wurden von jedem Reaktor Gärreste von 9 Probenahmeterminen aufgearbeitet. Zum Vergleich der gaschromatographische Bestimmungen wurde jede Probe viermal aufgearbeitet, zweimal mit und zweimal ohne Standardzugabe, und je eine Dreifachbestimmung angefertigt. Daraus entstanden 232 Proben.

Jedoch waren die Werte nicht aussagekräftig, da das Adsorptionsmaterial der Probenahme der GC dem pH-Wert nicht standhielt. Somit sind keine auswertbaren Messungen vorhanden.

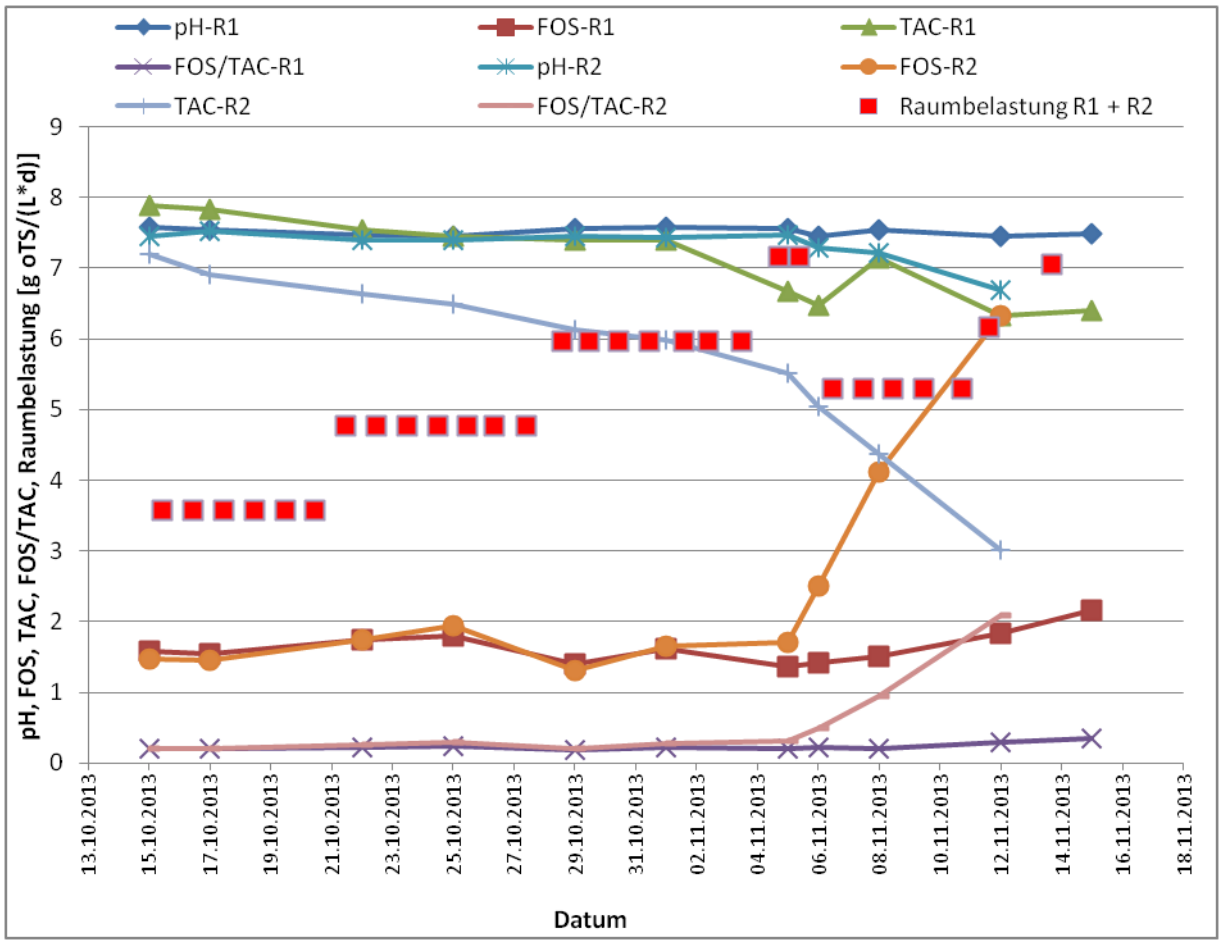

Abbildung 6: Zeitlicher Verlauf der pH- und FOS/TAC-Werte für die Reaktoren 1 und 2 (Phase 2)

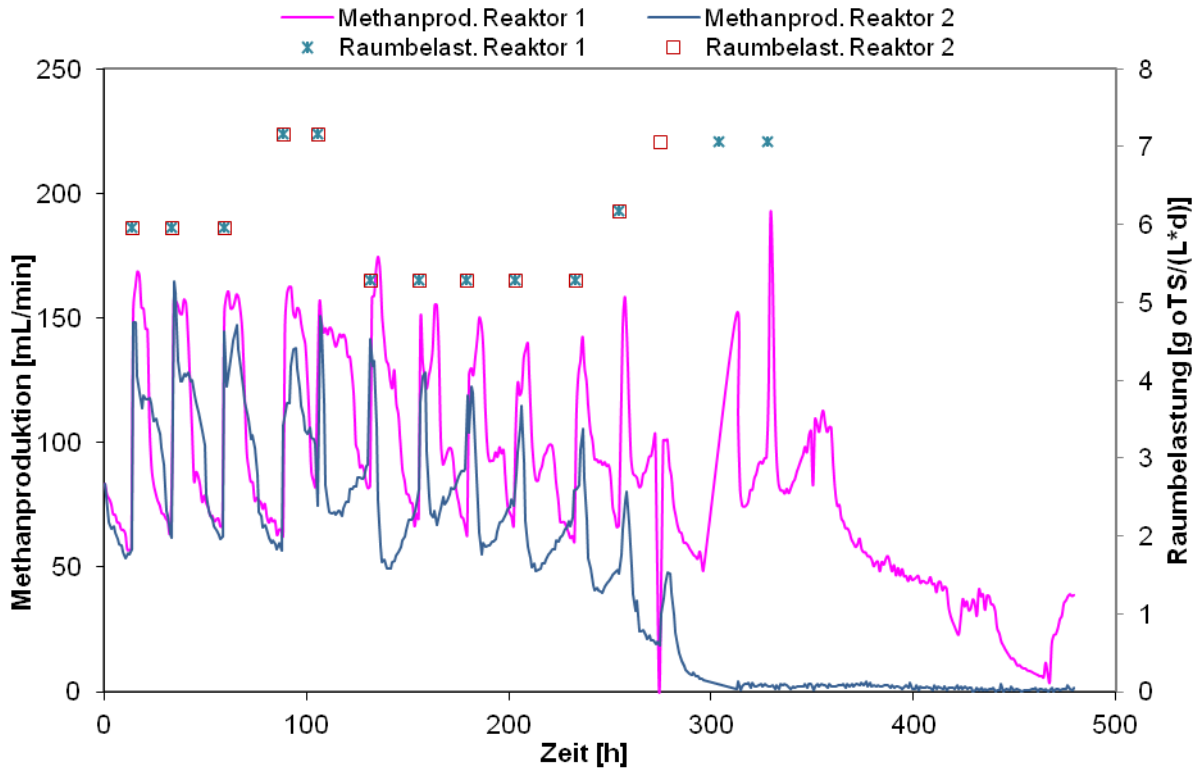

Abbildung 7: Methanproduktion und der Raumbelastung der Reaktoren 1 und 2während der Phase 2 im November 2013

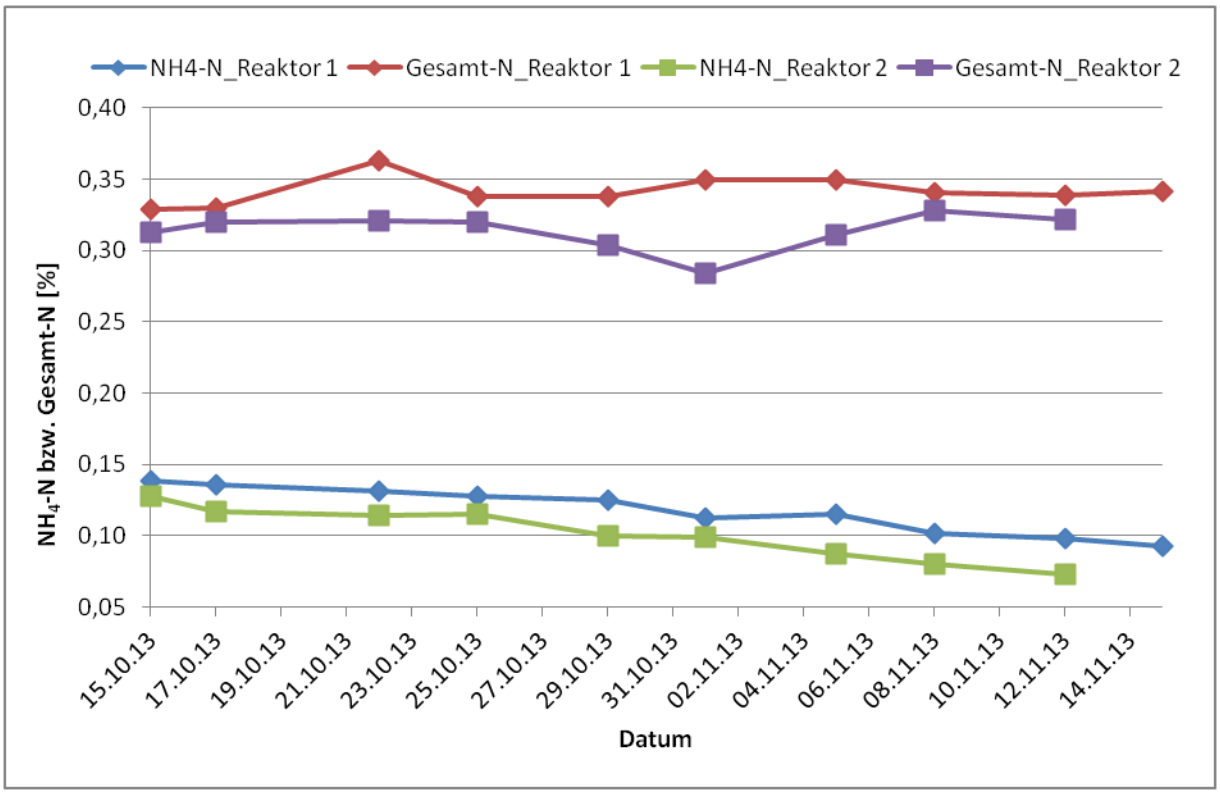

Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf der Ammoniumstickstoff- (NH_4^+-N) bzw. Gesamt-Stickstoff- Gehalte des Fermenterinhalts von Reaktor 1 und 2 (Phase 2)

<u>Phase 3:</u> Substrat: Maissilage (Mono), Prozesstemperatur: thermophil

Im Januar 2014 wurden die Reaktoren langsam auf eine thermophile Betriebsweise bei ca. 55 °C umgestellt. Die Phase 3 lief vom 27.01. bis zum 14.03.2014. Als Substrat diente Maissilage (und Spurenelemente). Der Inline-Säure-Sensor konnte in dieser Phase nicht erprobt werden. Dieser war zuvor an die Laborbiogasanlage angeschlossen worden. Allerdings lieferte der Sensor keine verlässlichen Werte und musste wieder abgebaut und verbessert werden. Die Versuche dienten daher wie in Phase 2 zur Testung der Anlagenkonstruktion und zur Bereitstellung von Fermenterinhalt für die Validierung der Methoden zur Erfassung der organischen Säuren. Als Offline-Analytik wurden die Parameter TS/oTS, NH_4^+/gesamt-Stickstoff, FOS/TAC und Einzelsäuren-Bestimmung angewendet. Hierzu wurden regelmäßig Proben aus den Labor-Biogasreaktoren entnommen und untersucht. Aufgrund der Erkenntnisse der Phase 2 konnte der Probenumfang für die Stickstoffbestimmung verringert werden. Für die gaschromatographische Bestimmung der Einzelsäuren erfolgte an 7 Tagen eine Probenahme. Die Aufarbeitung geschah wie in Phase 2 in vierfacher Wiederholung (zwei ohne, zwei mit Standardzugabe), allerdings nur in Doppelbestimmung, um den Analysenaufwand zu verringern. Insgesamt waren 112 Proben zu analysieren.

Die Stickstoff-Gehalte nahmen im zeitlichen Verlauf stärker ab als in Phase 2 (Abbildung 9). Der Gehalt an Gesamtstickstoff stabilisierte sich nach einigen Tagen, der des Ammonium-Stickstoffs fiel dagegen stetig ab.

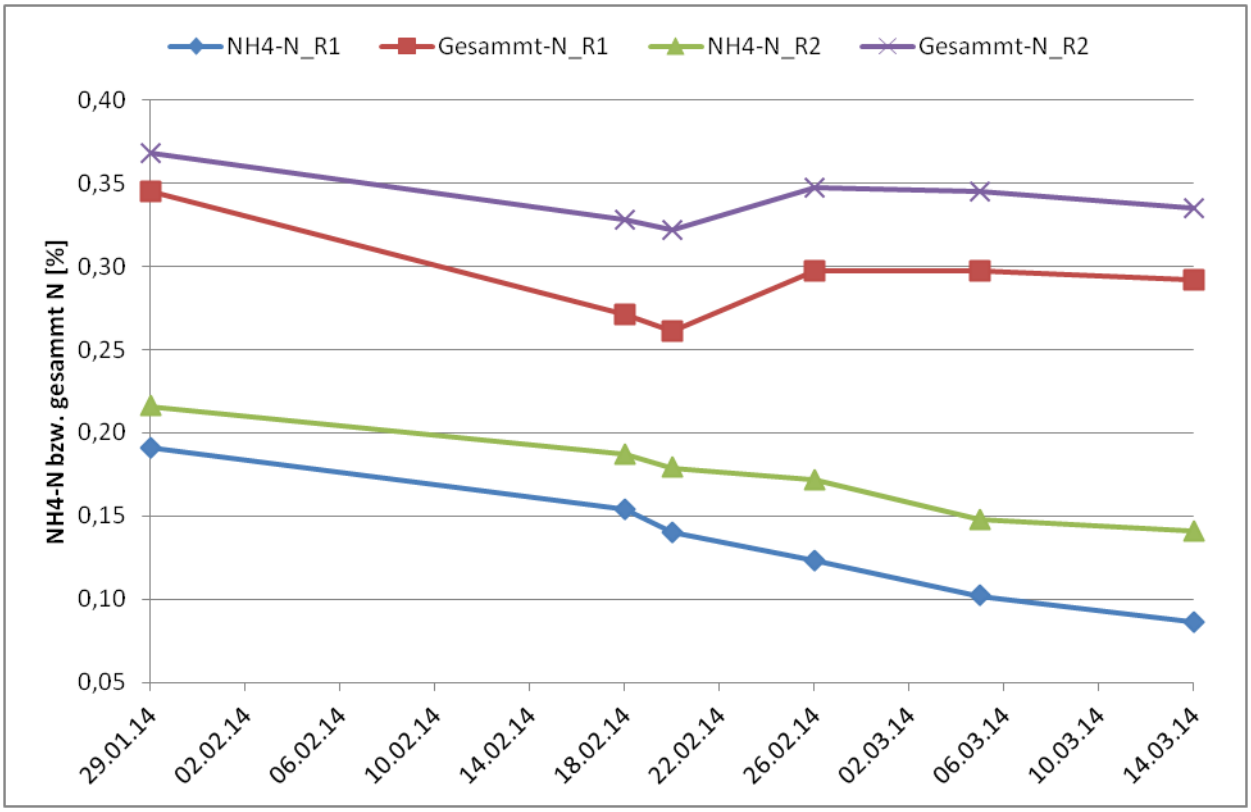

Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Gehalte an Ammonium- (NH_4^+-N) und Gesamt-Stickstoff des Fermenterinhalts der Reaktoren 1 und 2 (Phase 3)

Die Abbildungen 10 und 11 zeigen den zeitlichen Verlauf der FOS/TAC- und pH-Werte für die zwei Reaktoren über den gesamten Versuchszeitraum. Es ist festzustellen, dass sowohl die FOS- als auch die TAC-Werte sichtbar auf die Steigerung der Raumbelastung (2,7-10,3 g_{OTs}/(l*d)) reagiert haben. Die Kurve des TAC-Wertes sank, die des FOS-Wertes stieg durch die vermehrte Säurebildung stetig an.

Durch die verbesserte Referenzanalytik kann nun auch der Verlauf der Säurekonzentration dargestellt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur die Essigsäurekonzentration auf der Sekundärachse aufgetragen. Es ist zu sehen, dass diese mit dem Verlauf des FOS-Wertes korreliert. In beiden Abbildungen folgt die Kurve der Essigsäurekonzentration dem steilen Anstieg des FOS-Wertes sowie dem in Abbildung 10 gezeigten Abfall des FOS-Wertes.

Allerdings gibt es keine Referenzwerte für die Säurewerte am letzten Tag der Messung. Somit kann nur vermutet werden, dass im Reaktor 1 die Säuren weiter stiegen und im Reaktor 2 eine drastische Senkung stattfand.

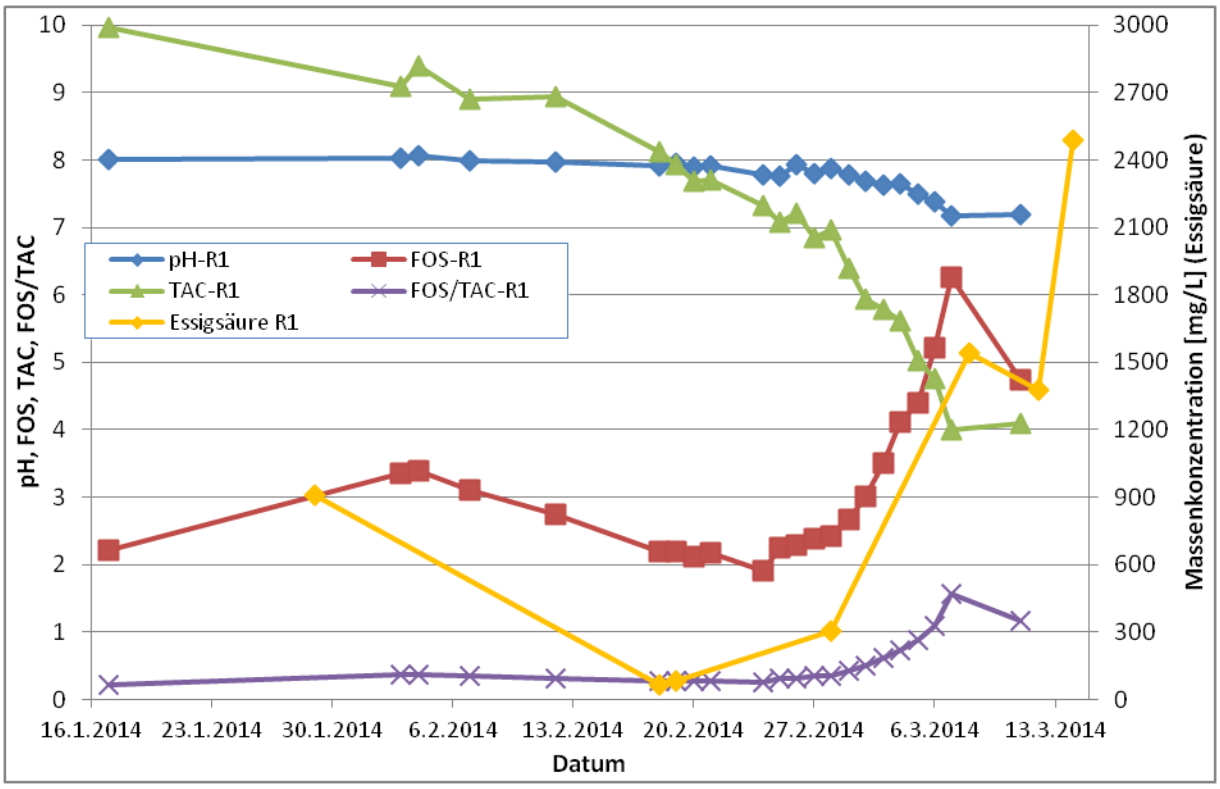

Abbildung 10: Zeitlicher Verlauf des FOS/TAC- und pH-Werte sowie der Essigsäurekonzentration, Reaktor 1, Phase 3

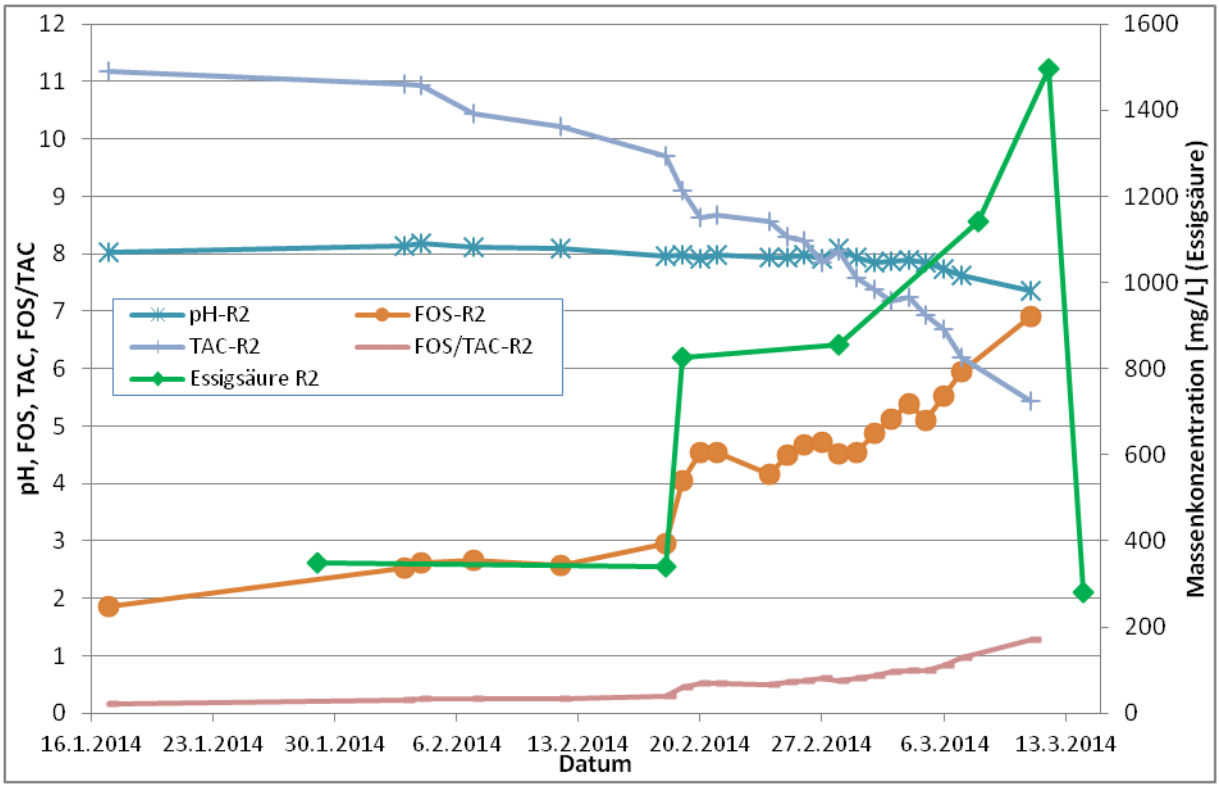

Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf des FOS/TAC- und pH-Werte sowie der Essigsäurekonzentration, Reaktor 2, dritter Versuch

Erprobung des Messsystems

Im Januar 2014 wurde das VFA-Messsystem erneut in einen Biogasreaktor integriert. Beim Test des Messsystems in der Biogaslaboranlage konnten keine Säuren-Konzentrationen nachgewiesen werden, was zum einen an der unzureichenden Empfindlichkeit des Messsystems und zum anderen daran lag, dass verhältnismäßig wenig gefüttert wurde und der Säuregehalt dadurch vergleichsweise gering war. Eine genaue Beschreibung der Integration des Messsystems und die Begründung für den Ausbau sind im Bericht des KSI beschrieben. Zwei weitere Erprobungen des Messsystems erfolgten im April und Mai 2014. Es konnte erfolgreich über einen längeren Zeitraum die Säurekonzentrationen bestimmen. Zum Vergleich der Messwerte diente aktueller Fermenterinhalt, der, wie in Abschnitt 1.1.5.6 beschrieben aufgearbeitet und bestimmt wurde. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte im IASP, die Einzelsäure-Bestimmung an einer GC am KSI. Die Ergebnisse sind im Bericht des KSI beschrieben (II. 1.1.3. Erprobung des Messverfahrens in den Laborreaktoren).

1.1.4 Erprobung des Messsystems an einer ausgewählten Praxisanlage

Das Messsystem wurde an einer Biogasanlage in Sachsen getestet. Zum Vergleich der Messwerte dienten Offline-Werte. Diese erstellten ein unabhängiges Labor sowie das IASP in Kooperation mit dem KSI.

Die Wiederfindungsraten der Einzelsäurenbestimmung lagen zwischen 27 und 33 %. Die Raten einer Säure bei verschiedenen Proben sind allerdings ähnlich, so dass vermutet wird, dass bei einem Arbeitsschritt ein jeweils ähnlicher Analytverlust stattfand.

Die Auswertung zum Messsystem ist im Schlussbericht des KSI ausführlich dargestellt. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Messsystem auch bei einer Medientemperatur von 38 °C in der Lage ist, sehr geringe Essigsäurekonzentrationen aufzuzeichnen.

1.1.5 Qualitätssicherung: Anwendung, Validierung und Vergleich verschiedener Methoden zur Erfassung der organischen Säuren im Gärprozess

1.1.5.1 Problemstellung und Zielsetzung

Standardisierte Methoden zur chemischen Analytik für den Bereich Biogas gibt es bisher kaum, stattdessen bedient man sich der Methoden aus anderen Bereichen wie z. B. der Abwasser- oder Futtermittelanalytik. Bezüglich der Analyse flüchtiger organischer Säuren kann grundsätzlich zwischen Methoden zur Erfassung der Gesamtsäuren, ausgedrückt in Essigsäureäquivalenten, und Methoden zur Erfassung der Einzelsäuregehalte unterschieden werden. Im Biogasbereich kommen beide Methoden zur Anwendung, wobei der Gesamtsäuregehalt insbesondere in Verbindung mit der FOS/TAC-Messung bestimmt wird.

Ein Ziel war es, die verschiedenen in Frage kommenden Methoden zur Analyse flüchtiger organischer Säuren aus der Literatur zu recherchieren und diese zu testen, anzupassen, zu vergleichen und zu validieren. Des Weiteren sollten Versuche zur Probenlagerung durchgeführt werden, wobei insbesondere die Faktoren Temperatur und Zeit von Interesse waren.

1.1.5.2 Material und Methoden

Für die *Gesamtsäureanalyse* wurden drei Methoden ausfindig gemacht und getestet:

- FOS/TAC-Analysator,
- Wasserdampfdestillation mit anschließender Titration sowie
- Küvettentest mittels Fotometer.

Für die *Einzelsäureanalyse* wird die Analyse der vorbereiteten Probe in aller Regel mit einem Gaschromatographen (GC) oder mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) durchgeführt. Deutliche Unterschiede gibt es demgegenüber in der Probenaufbereitung. Folgende Methoden wurden ausfindig gemacht:

- Wasserdampfdestillation nach DIN 38414-19 [15]
- Kaltwasserextraktion
- Chloroformextraktion
- Zentrifugation + Filtration

Zudem wurde deutlich, dass es von Bedeutung ist, die mikrobiellen und enzymatischen Umsetzungsprozesse in der Fermenterprobe bis zur Analyse zu stoppen, da Säuren neu gebildet oder abgebaut werden können, was die Werte verfälschen würde. Ein Stoppen der Reaktionen wird in der Regel durch eine extreme Veränderung des pH-Wertes nach oben oder unten durch Zugabe von Lauge oder Säure erreicht. Da für die Probe zur Vorbereitung für die GC mit einem internen Standard angesäuert wird, wurde ein Schwerpunkt auf die Säuren gelegt. Folgende Möglichkeiten wurden aus der Literatur ermittelt:

- Lauge: Kaliumhydroxid (KOH)
- Säuren: Schwefelsäure (H_2SO_4), Phosphorsäure (H_3PO_4), Salpetersäure (HNO_3), Ameisensäure (CH_2O_2)

1.1.5.3 Methode 1: FOS/TAC (Gesamtsäureanalyse)

Fragestellung: Kühlschrank vs. Gefrierschrank-Lagerung + Zeitfaktor

Der FOS/TAC ist der Quotient aus dem Gehalt der flüchtigen organischen Säuren und dem gesamten anorganischen Kohlenstoff, welcher ein Maß für die Pufferkapazität ist. Die Messung beruht auf Rieger und Weiland (2004) [16].
Fermenterinhaltproben aus einer Praxisbiogasanlage wurden zunächst frisch, dann nach einem Tag, einer Woche, zwei Wochen und einem Monat Lagerung im Kühlschrank bzw. in der Gefriertruhe analysiert. Jede Probe wurde in dreifacher Wiederholung gemessen. Der Untersuchungszeitraum war vom 13. Februar bis zum 13. März 2012. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt.

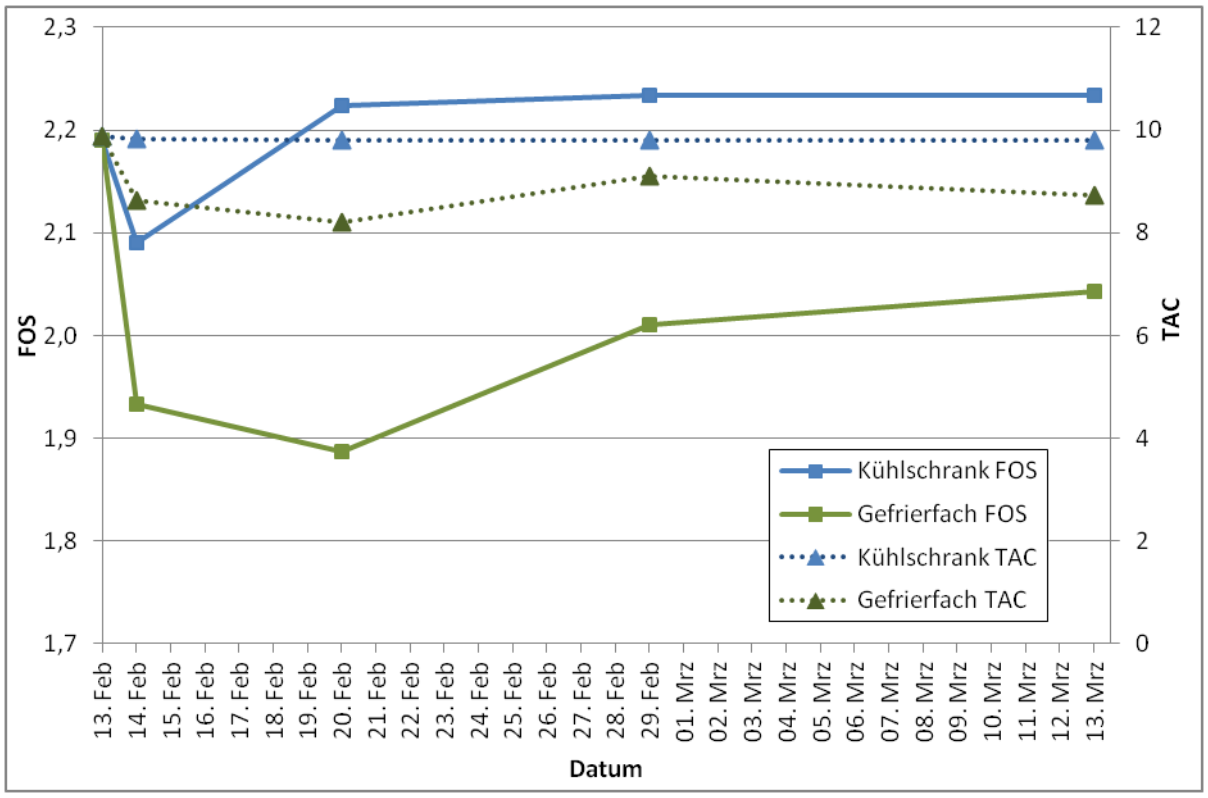

Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf der FOS- und TAC-Werte nach Lagerung der Proben im Kühlschrank bzw. in einer Gefriertruhe

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Durch Lagerung im Kühlschrank bis zu einem Monat (soweit getestet) ändert sich der FOS-Wert gegenüber der frischen Probe kaum, der TAC-Wert bleibt sehr stabil.
- Einfrieren verringert demgegenüber sowohl den FOS als auch den TAC-Gehalt, somit bleibt das Verhältnis FOS/TAC etwa gleich.
- Eine Erklärung, für den Säureabbau, wurde noch nicht gefunden, möglich wären Verflüchtigung, Abbau oder (bzw. im Gegensatz zur Kühlschrank-Probe) keine Neubildung.

Der Versuch wurde in ähnlicher Weise später nochmals wiederholt mit vergleichbaren Ergebnissen: Im Kühlschrank gelagerte Proben bleiben über einen längeren Zeitraum stabil, in der Gefriertruhe verringert sich sowohl der FOS- als auch der TAC-Wert.

1.1.5.4 Methode 2: Destillation + Titration bzw. GC (Gesamt- und Einzelsäureanalyse)

Fragestellung: Testen der Methode mit Fermenterprobe und Säurestandardlösung

Bei dieser Methode werden erst die organischen Säuren mittels Wasserdampfdestillation aus den Proben bzw. Standardlösungen extrahiert und das Destillat anschließend titriert (Gesamtsäuren) bzw. über eine GC den Gehalt der einzelnen organischen Säuren bestimmt. Für den Vergleich der Ergebnisse diente die Bestimmung der Wiederfindungsrate nach Gleichung (1) und (2). Ziel ist es, eine Wiederfindungsrate in einem Bereich zwischen 90 % und 110 % zu erreichen (nach [15]). Größere Genauigkeiten sind aufgrund der Schwierigkeiten sowie der Schwankungen bei der Titration sowie der GC-Messung zur Bestimmung der organischen Säuren nicht realistisch.

$$Wiederfindungsrate[\%] = \frac{Gärrest\ mit\ Standard\left[\frac{g}{l}\right] - Gärrest\ ohne\ Standard\left[\frac{g}{l}\right]}{Zugabe\ an\ Standard\ zum\ Gärrest\left[\frac{g}{l}\right]} * 100 \quad (1)$$

$$Wiederfindungsrate[\%] = \frac{aqua\ dest.mit\ Standard\ nach\ Aufbereitung\left[\frac{g}{l}\right]}{aqua\ dest.mit\ Standard\ vor\ Aufbereitung\left[\frac{g}{l}\right]} * 100 \quad (2)$$

Destillation und Titration

Beim Testen der Methode stellten sich einige Probleme heraus: Die Durchführung der Destillation nach der Vorschrift DIN 38414-19 (1999) ist sehr zeitaufwändig, womit die Analyse von drei Wiederholungen verschiedener Proben, z. B. frisch, kühlschrank- und gefriertruhengelagert, an einem Tag nicht möglich ist. Zudem ist die Titration bis zum optischen Umschlagpunkt sehr ungenau.

Trotz der Problematiken konnte gezeigt werden, dass sich die Destillation für die Gesamtsäurebestimmung mittels Titration gut eignet. Mit den Werten aus Tabelle 2 und der Gleichung (3) kann beispielhaft eine Wiederfindungsrate von ca. 92 % bestimmt werden.

Tabelle 2: Ergebnisse Wiederfindungsrate Wasserdampfdestillation mittels Titration

Probe	**Verbrauch NaOH (Standardlösung destilliert)**	**Verbrauch NaOH (Phosphorsäure destilliert)**	**Verbrauch NaOH (Standardlösung)**
	[ml]	**[ml]**	**[ml]**
1	5,57	0,70	5,23
2	5,51	0,73	5,23
3	5,56	0,84	5,21
Mittelwert	**5,54**	**0,75**	**5,22**

Verwendete NaOH-Konzentration = 0,1 mol/L

$$\text{Wiederfindungsrate } [\%] = \frac{V1-V2}{V3} \cdot 100\% = \frac{5{,}54-0{,}75}{5{,}22} \cdot 100\% = 91{,}8\% \quad (3)$$

mit:

V1 Verbrauch an NaOH bei Titration der Standardlösung **nach** Wasserdampfdestillation [ml]

V2 Verbrauch an NaOH bei Titration von Aqua dest. und Phosphorsäure für die Blindwertbestimmung [ml]

V3 Verbrauch an NaOH an Standardlösung **vor** der Wasserdampfdestillation [ml]

Destillation und GC

Für die Einzelsäurebestimmung mittels GC konnten für keine Säure akzeptable Wiederfindungsraten bestimmt werden. Die Raten lagen weit über dem zulässigen Schwankungsbereich von 90 % - 110 % (siehe Tabelle 3). Diese GC-Analysen wurden mit einer zu ungenauen GC-Kalibrierung (3-Punkt-Kalibierung) durchgeführt. Für die durch die Destillation sehr verdünnten Proben reichte auch der Kalibierbereich nicht aus, da die geringen Gehalte unterhalb des Kalibrierbereichs lagen.

Tabelle 3: Wiederfindungsraten Destillation + GC

Probe	Wieder-holung	Wiederfin-dungsrate [%] Essigsäure	Wiederfin-dungsrate [%] Propionsäure	Wiederfin-dungsrate [%] Buttersäure	Wiederfin-dungsrate [%] Valeriansäure
Aqua dest. + Std. 1	1	150,0	182,7	140,0	140,0
	2	150,0	182,7	137,3	137,3
Aqua dest. + Std. 2	1	160,6	205,1	161,5	161,5
	2	159,9	202,8	160,6	160,6
Aqua dest. + Std. 3	1	148,7	197,2	149,6	149,6
	2	145,8	190,2	146,9	146,9

Std. = Standardlösung

Anzumerken ist, dass durch die Wasserdampfdestillation eine Probenverdünnung nicht zu vermeiden ist. Bei geringer Säurekonzentration wirkt sich diese Verdünnung nachteilig auf die Bestimmung aus, da schnell eine Unterschreitung der Bestimmungsgrenzen erfolgt.

Nach aktuellem Kenntnisstand ist die Wasserdampfdestillation für die Gesamtsäurebestimmung geeignet, für die Einzelsäurebestimmung aufgrund der Verdünnung hingegen nicht. Weiterführende Untersuchungen an der GC des KSI, wie bei Methode 4, erfolgten nicht, da der Zeitaufwand nicht im Verhältnis zum Nutzen stand. Die aufwändige Aufarbeitung sowie die Verdünnung der Probe sprachen gegen weitere Untersuchungen.

Fragestellung: Vergleich zwischen den Methoden FOS/TAC und Destillation + Titration:
Zwischen FOS-Werten und den Ergebnissen aus Destillation und Titration liegt etwa der Faktor 10. Rieger & Weiland [16] schreiben zu diesem Phänomen: „Die Titration realer Proben erfasst neben dem Carbonatpuffer auch den Ammonium-/Ammoniak-Puffer. Ferner werden die flüchtigen organischen Säuren weder vollständig noch ausschließlich erfasst, so dass die Gleichsetzung der titrierten FOS-Gehalte mit dem durch HPLC- oder GC-Analyse gewonnenen Essigsäureäquivalent nicht zulässig ist.“

1.1.5.5 Methode 3: Küvettentest mit Photometer (Gesamtsäureanalyse)

Fragestellung: Testen der Methode mit Fermenterinhalt und Säurestandardlösung

Für das IASP-Laborphotometer werden zur quantitativen Analyse verschiedener Substanzen Testsätze angeboten, für welche die Eichgeraden bereits mit angeboten werden. Für die Analyse flüchtiger organischer Säuren in Faulschlamm, Belebtschlamm und Prozesswasser wird auch ein Testsatz angeboten. Trübe Proben sollen hierfür laut Anweisung filtriert werden. Anschließend ist mit den fünf beigefügten Chemikalien Schritt für Schritt das in der Anleitung beschriebene Vorgehen abzuarbeiten, dann werden die Proben im Photometer gemessen. Zur Qualitätssicherung kann eine Standardlösung nach Vorschrift erzeugt und gemessen werden. Beim Testen der Methode traten Probleme auf. Zum einen verlangt es mehrere Aufreinigungsschritte, bis eine Probe nicht mehr trüb ist und es ist unsicher, wie viele der organischen Säuren dabei verloren gehen. Es wurden verschiedene Testreihen auch von unterschiedlichen Personen durchgeführt. Verschiedene Verdünnungsstufen eines Aliquots aus Fermenterinhalt erbrachten Ergebnisse, die nicht den Verdünnungen entsprachen. Auch die Analyse einer Standardsäurelösung führte zum falschen Ergebnis. Eine

Nachfrage beim Hersteller des Testsatzes ergab, dass der Testsatz bisher wenig in der Praxis verwendet wird und grundsätzlich sehr empfindlich reagiert. Genauere Ergebnisse als +/-50 % Abweichung waren in den beschriebenen Versuchsreihen nicht zu ermitteln. Die Eignung dieses Testsatzes konnte damit für flüchtige organische Säuren (Gesamtsäuren bzw. Essigsäureäquivalent) für Biogas-Fermenterinhalt nicht nachgewiesen werden.

1.1.5.6 Methode 4: Messung mittels GC (Einzelsäureanalyse)

Zur Einzelsäureanalytik mittels GC wurden verschiedene Testreihen mit unterschiedlichen Fragestellungen durchgeführt. Die Bearbeitung der einzelnen Teilaufgaben erfolgte auf Grundlage von Vorkenntnissen und Vorversuchen.
Für die Bestimmung der Proben mittels GC mussten die Proben nahezu frei von Partikeln sein; dies wurde durch Zentrifugieren und Filtrieren während der Aufarbeitung oder durch eine Wasserdampfdestillation sichergestellt. Wie bereits in Methode 2 beschrieben, eignet sich die Wasserdampfdestillation nicht für die Einzelsäurenbestimmung. Daher wurde in den folgenden Versuchen nur die Aufarbeitung „Zentrifugieren und Filtrieren“ angewendet.
Die folgenden Fragestellungen dienen der Optimierung der GC-Analyse in Bezug auf die Aufarbeitung und Stabilisierung der Probe.

Fragestellung: Einfluss der Probenlagerung und Zustandsstabilisierung mittels KOH-, H_2SO_4- oder H_3PO_4-Zugabe

Da häufig die Probenanalyse z. B. aus zeitlichen Gründen nicht sofort nach der Probenentnahme ausgeführt werden kann, sollte mit dieser Versuchsreihe geklärt werden, ob das Einfrieren einer bereits vorbereiteten Probe das Analysenergebnis verändert. Des Weiteren wurde untersucht, ob eine Behandlung mit KOH, H_2SO_4 oder H_3PO_4 zur Stabilisierung der Werte beiträgt.
Eine Hemmung der mikrobiologischen Prozesse tritt ab einem pH-Wert von 4,5 ein [17]. Eine Absenkung des pH-Wertes auf < 4,5 würde somit den mikrobiellen Abbau oder auch die Bildung organischer Säuren verhindern. Durch die Senkung des pH-Wertes auf pH = 1,3 liegen die Fettsäuren aber vermehrt im undissoziierten Zustand vor. Dadurch verbessert sich ihre Verdampfbarkeit, wodurch es zu Verlusten kommen kann. Um der Verdampfung entgegen zu wirken, müssen die Proben entweder kühl gelagert oder der Gasraum über der Probe stark verringert werden. Am besten ist eine Kombination aus beiden Möglichkeiten. Die Probengefäße müssen demnach vollständig gefüllt sein und tiefgekühlt gelagert werden. Mit dieser Art der Lagerung wird eine zeitlich verzögerte Messung ermöglicht.
Die Zugabe von Phosphorsäure oder Schwefelsäure zum Ansäuern der Proben verbessert deutlich die Trennwirkung bei der Zentrifugation. Schwebstoffe aus nicht angesäuerten Proben setzten sich nicht ab, die der angesäuerten Proben hingegen setzten sich sehr gut ab (Abbildung 13). Der Überstand der behandelten Proben ist nur noch leicht getrübt und eignet sich im Vergleich zu unbehandelten Proben wesentlich besser zum Filtrieren. Nach der Aufarbeitung wurden die Proben mittels GC analysiert.

Abbildung 13: Proben nach der Zentrifugation, links mit und rechte ohne Ansäuerung

Die Ergebnisse einer Testreihe zur Probenlagerung und -ansäuerung mit verschiedenen Methoden sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Proben wurden mittels GC gemessen.

Tabelle 4: Ergebnisse zur Analyse flüchtiger organischer Säuren in Fermenterinhalt mit und ohne Zugabe einer Standardlösung bzw. Säure zur Zustandsstabilisierung (Mittelwerte aus drei Wiederholungen)

	Einheit	AA*	PA*	i-BA*	n-BA*	i-VA*	n-VA*	n-CA*
Frisch, unbehandelt (22.08.)	**[mg/L]**	**95,0**	**10,0**	**0,0**	**10,0**	**20,0**	**20,0**	**10,0**
Frisch, mit KOH (22.08.)	**[mg/L]**	**315,0**	**30,0**	**15,0**	**25,0**	**25,0**	**30,0**	**50,0**
1 d eingefroren, unbehandelt (Probe vom 22.08.)**	**[mg/L]**	**17,3**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**
1 d eingefroren, mit KOH, (Probe vom 22.08.)**	**[mg/L]**	**271,8**	**36,4**	**5,5**	**7,7**	**6,7**	**8,9**	**12,5**
Frisch, unbehandelt (23.08.)	**[mg/L]**	**19,8**	**13,4**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**
Frisch, mit KOH (23.08.)	**[mg/L]**	**108,8**	**3,3**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**
Frisch, mit H_2SO_4 (23.08.)	**[mg/L]**	**16,2**	**19,6**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**

* AA: acetic acid (Essigsäure), PA: propionic acid (Propionsäure), i-BA: iso-butyric acid (i-Buttersäure), n-BA: n-butyric acid (n-Buttersäure), i-VA: iso-valeric acid (i-Valeriansäure), n-VA: n-valeric acid (n-Valeriansäure), n-CA: n-caproic acid (n-Capronsäure)
** Überstand nach Zentrifugation wurde eingefroren

Die Gehalte an Butter-, Valerian- und Capronsäure lagen zum Teil unterhalb der Bestimmungsgrenze. Da die frische Probe kurz nach der Entnahme analysiert wurde, werden durch die KOH-Behandlung die Werte, wahrscheinlich durch chemische Umsetzungsprozesse (Verseifung), erhöht, was nicht erwünscht ist. Diese Methode eignet sich somit nicht zur Zustandsstabilisierung. Durch das Einfrieren der vorbereiteten Probe verringern sich die Werte deutlich, wie bereits bei der FOS/TAC-Analytik festgestellt wurde. Diese Probenlagerung ist somit ungünstig. Die Behandlung mit H_2SO_4 hält die Werte über einen längeren Zeitraum stabil, diese Methode eignet sich somit besser zur Zustandsstabilisierung.
Aufgrund der teilweise geringen Säurekonzentrationen wurden Proben vor der Aufbereitung mit einem Säurestandard angereichert. Dies dient der Ermittlung der Wiederfindungsraten, durch die eventuelle Verluste während der Aufarbeitung festzustellen sind. Weitere Versuche

zur Zustandsstabilisierung von H_2SO_4 fanden statt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Ergebnisse zur Analyse flüchtiger organischer Säuren in Fermenterinhalt mit und ohne Zugabe einer Standardlösung bzw. Säure zur Zustandsstabilisierung; Mittelwerte aus drei Wiederholungen

	Einheit	AA*	PA*	i-BA*	n-BA*	i-VA*	n-VA*	n-CA*
Standard SOLL	[mg/L]	525,0	490,0	0,0	480,0	0,0	469,0	0,0
Standard IST	[mg/L]	468,9	446,7	0,0	435,5	0,0	457,9	0,0
Wiederfindungsrate	[%]	89,3	91,2	-	90,7	-	97,6	-
Frisch	[mg/L]	26,7	26,7	0,0	15,0	0,0	15,0	0,0
Frisch + Standard	[mg/L]	497,4	489,6	0,0	422,5	0,0	459,6	0,0
(Frisch + Standard) – Standard IST	[mg/L]	28,4	42,9	0,0	-13,0	0,0	1,7	0,0
Frisch + Standard + H_2SO_4	[mg/L]	494,4	468,0	0,0	407,3	0,0	400,2	0,0
(Frisch + Standard + H_2SO_4) - Standard IST	[mg/L]	25,4	21,2	0,0	-28,2	0,0	-57,8	0,0

* AA: acetic acid (Essigsäure), PA: propionic acid (Propionsäure), i-BA: iso-butyric acid (i-Buttersäure), n-BA: n-butyric acid (n-Buttersäure), i-VA: iso-valeric acid (i-Valeriansäure), n-VA: n-valeric acid (n-Valeriansäure), n-CA: n-caproic acid (n-Capronsäure)

Die Wiederfindungsraten (Gleichung (2)) des Standards liegen in einem zufriedenstellenden Bereich zwischen 89 und 98 %. Bei Standardzugabe entstehen teilweise negative Säuregehalte, da der Säuregehalt der Probe + Standard niedriger war als die Säurezugabe im Standard. Die Säurebestimmung mittels GC bzw. die Probenaufarbeitung zeigt Schwankungen auf. Eine genaue Aussage, ob und wie gut H_2SO_4 die Probe stabilisiert, kann daher nicht getroffen werden.
Da die Proben in der Regel nur sehr geringe Säuremengen enthielten, wurde in den nächsten Fragestellungen geklärt, wie sich die GC-Methode bei anderen Faulraumbelastungen verhält.

Fragestellung: Wie reagiert die GC-Methode auf eine Veränderung der Säuregehalte durch Variation der Faulraumbelastung?
Diese Versuchsreihe sollte klären, wie die bisher verwendete GC-Methode auf Veränderungen der Faulraumbelastung reagiert. Hierzu wurde eine Beprobung des Gärrückstandes nach einer dreitägigen Fütterungsunterbrechung sowie einer im Anschluss kurzzeitigen Steigerung der täglichen Fütterungsmengen von 450 g Maissilage auf 550 g Maissilage durchgeführt. Nach der Fütterungsunterbrechung sollten die organischen Säuren größtenteils verstoffwechselt worden sein und dementsprechend eine geringere Säurekonzentration vorliegen. Die Ergebnisse der Wiederfindungsraten dieser Proben sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Ergebnisse der Wiederfindungsraten nach der Fütterungserhöhung und damit der potenziell höheren Säuregehalte sind in Tabelle 7 dargestellt. Ist die GC-Methode ausreichend optimiert, sollten die Wiederfindungsraten sowohl bei geringer als auch bei hoher Säurekonzentration nahe 100 % liegen.

Tabelle 6: Wiederfindungsraten von flüchtigen organischen Säuren in Gärrückstand aus einer Biogasanlage nach einem dreitägigen Fütterungsstopp (geringe Säuregehalte)

	Wiederfindungsrate [%] Essigsäure	Wiederfindungsrate [%] Propionsäure	Wiederfindungsrate [%] Buttersäure	Wiederfindungsrate [%] Valeriansäure
Gärrückstand + Standardlösung 1	92,5	72,4	-80,3	-31,6
	93,9	73,4	-79,5	-32,7
Gärrückstand + Standardlösung 2	89,5	68,9	-98,3	-52,7
	99,7	78,8	-81,8	-28,4

Tabelle 7: Wiederfindungsraten von flüchtigen organischen säuren in Gärrückstand aus einer Biogasanlage nach einer 30 %igen Erhöhung der Fütterungsmenge (hohe Säuregehalte)

	Wiederfindungsrate [%] Essigsäure	Wiederfindungsrate [%] Propionsäure	Wiederfindungsrate [%] Buttersäure	Wiederfindungsrate [%] Valeriansäure
Gärrückstand + Standardlösung 1	114,6	104,2	76,2	95,1
	146,6	123,2	94,2	104,5
Gärrückstand + Standardlösung 2	118,9	110,7	82,0	97,2
	126,7	117,3	87,9	102,4

Bei der Betrachtung der Wiederfindungsraten fällt auf, dass die Ergebnisse innerhalb einer Doppelbestimmung fast aller Säuren große Schwankungen aufweisen, vor allem bei „Gärrückstand + Standardlösung 1“.
Die Wiederfindungsraten in Tabelle 7 sind für Valeriansäure in einem guten Bereich. Bei den anderen Säuren treten zum Teil starke Abweichungen um bis zu 46 % auf.
Wie in Tabelle 6 zu erkennen ist, weist Valeriansäure nach einem dreitägigen Fütterungsstopp die niedrigsten Wiederfindungsraten auf. Hier sind die Säurekonzentrationen am geringsten und damit nicht mehr im Bereich der Kalibrierung. Die Wiederfindungsraten nach Erhöhung der Fütterungsmenge schwanken auch, allerdings nicht so stark wie nach dem Fütterungsstopp. Die zum Teil negativen Wiederfindungsraten ergeben sich, da die Messwerte mit Standard geringer waren als die ohne Standard. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die durchgeführte Dreipunktkalibrierung der GC für niedrige Konzentrationen nicht anwendbar ist. Dies konnten weitergehende Versuche bestätigen. Für geringe Konzentrationen hätte eine genauere Kalibrierung im unteren Konzentrationsbereich durchgeführt werden müssen. In dem beauftragten Labor war dies nicht möglich, weshalb für die weiteren Versuche das GC-Gerät des KSI-Meinsberg genutzt wurde.
An der beim KSI verwendeten GC konnte eine 9-Punkt-Kalibierung erstellt werden. Die Kurvenverläufe der Kalibrierung für Essig- und Propionsäure (Abbildung 14) sowie von Valerian- und Buttersäure (Abbildung 15) sind nicht linear. Dies erklärt, weshalb bei den vorigen Versuchen solche Werte, die außerhalb des Kalibrierbereiches lagen, mit starken Abweichungen behaftet waren. Die Wiederfindungsraten von den Messungen, deren Werte innerhalb des Kalibierbereiches lagen, betrugen in der Regel nicht mehr als ± 10 %.
Zu beachten ist auch, dass die Messungen eine pH-Abhängigkeit aufweisen. Ein Grund dafür könnte in der schlechten Verdampfbarkeit dissoziierter Säuren liegen. Bei niedrigen pH-Werten liegen mehr undissoziierte Säuren vor, die verdampfen können. Eine Säurenaufkonzentration führt bei verschiedenen pH-Werten zu verschiedenen Messwerten.

Daher sollte die Kalibrierung für nur einen pH-Wert erstellt werden, auf den dann alle Proben eingestellt werden.

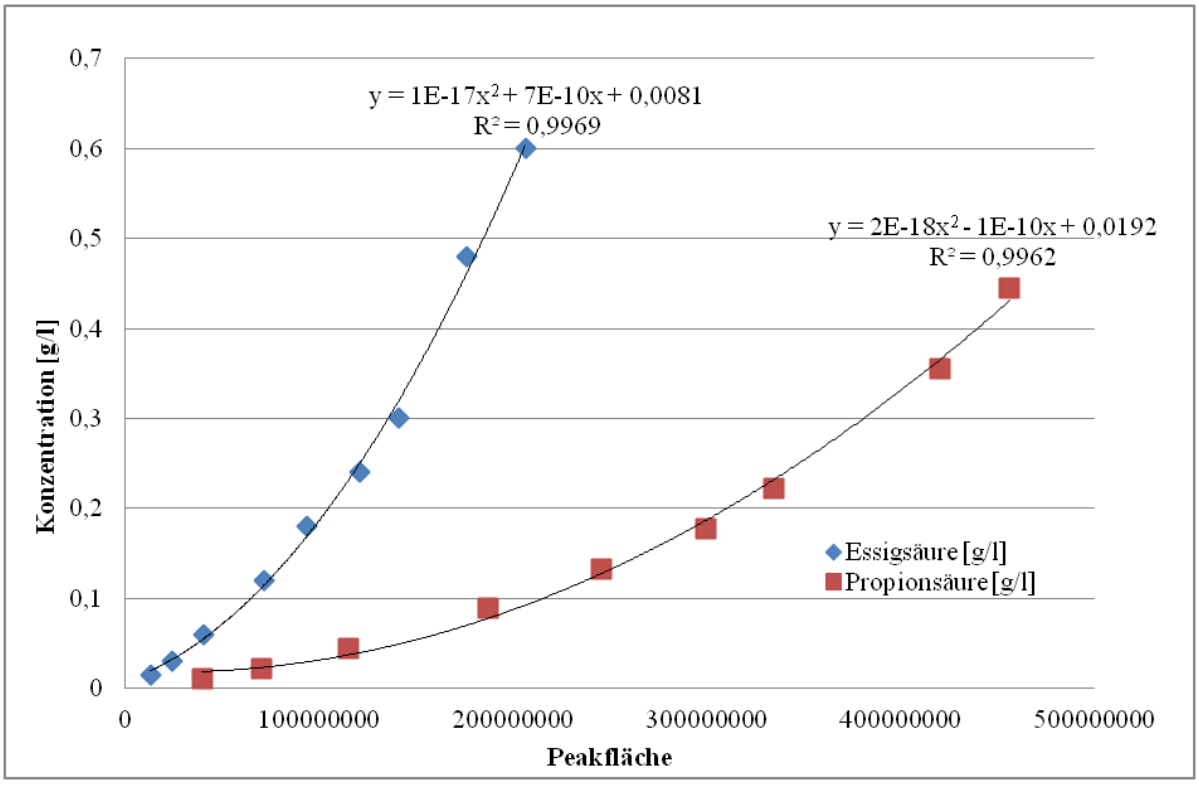

Abbildung 14: Kalibrierkurven von Essig- und Propionsäure an der GC vom KSI Meinsberg

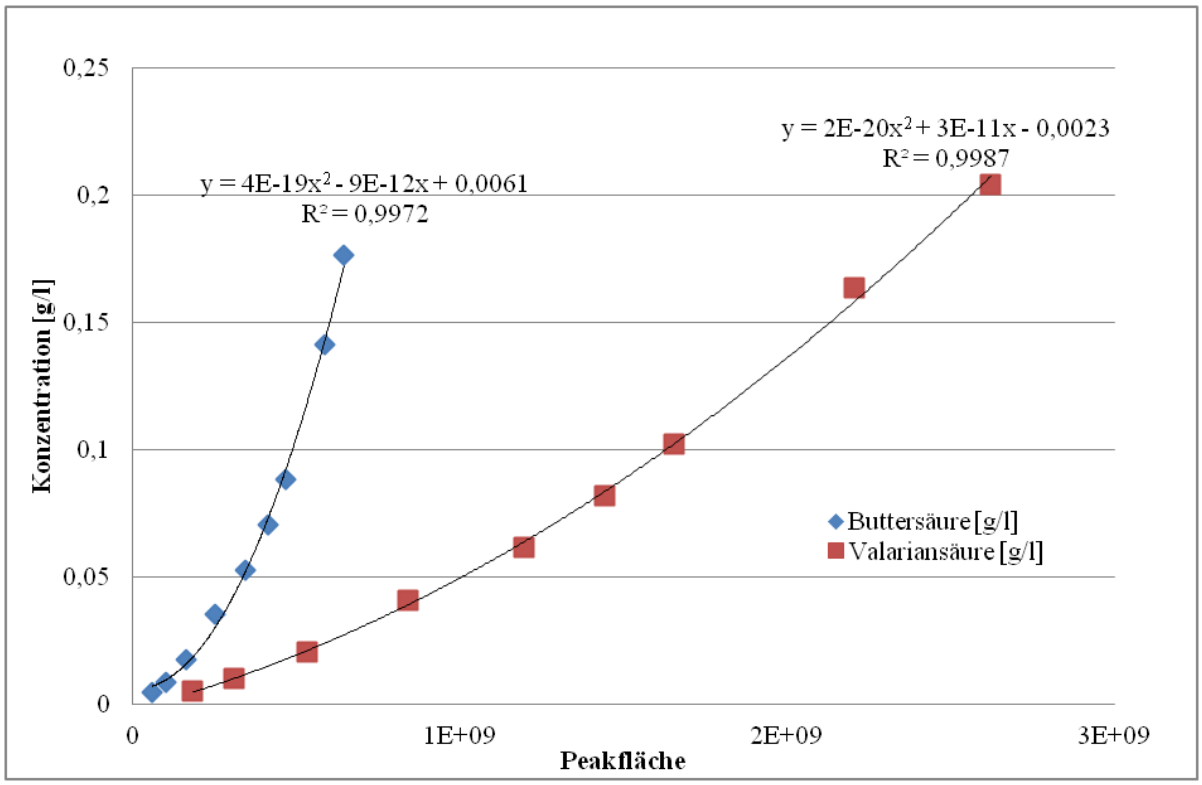

Abbildung 15: Kalibrierkurven von Butter- und Valeriansäure an der GC vom KSI Meinsberg

Durch eine vorgeschaltete Zentrifugation des Gärrests steht eine pipettierbare Flüssigkeit zur Verfügung, welche somit auch genauer zu dosieren war. Die Proben wurden auf einen pH-Wert von 3,0 eingestellt, da das Adsorptionsmaterial diesem standhält.

Die Aufarbeitung der Proben aus Phase 3 erfolgte mit dem in den vorangegangenen Versuchen optimierten Verfahren. Die Probenaufbereitung wurde wie folgt durchgeführt:

- Gegebenenfalls Proben auftauen (max. 30 °C)
- ca. 45 mL in ein Zentrifugenröhrchen geben und 20 min bei 4600 rpm zentrifugieren
- Überstand in ein weiteres Zentrifugenröhrchen geben
- homogenisieren (leichtes Schwenken)
- genau 5,00 g Gärrest in ein 300 mL Becherglas (hohe Form) einwiegen
- gegebenenfalls Standard hinzugeben (100 µL) Zusammensetzung siehe unten
- auf ca. 240 g mit dest. Wasser auffüllen
- pH auf 3,0 mit halbkonz. ortho-H_3PO_4 (ca. 42 %) einstellen min. 215 µL
- auf genau 250,00 g Endgewicht mit dest. Wasser auffüllen
- ca. 45 mL in ein Zentrifugengefäß füllen und 20 min bei 4600 rpm zentrifugieren
- Zentrifugat in eine Spritze (10 mL) aufnehmen
- mit Spritzenfilter (Porengröße 0,45 µm) in ein separates Becherglas filtrieren
- 1,5 mL in ein beschriftetes Vial geben, fest verschließen
- Lagerung im Tiefkühlfach

Der in Abbildung 16 dargestellt Essigsäure-Verlauf korreliert scheinbar mit den FOS-Werten. Die Wiederfindungsraten liegen in einem Bereich zwischen 2 % und 95 %. Der Mittelwert aller Wiederfindungsraten von Essigsäure liegt bei ca. 50 %. Daher ist der Kurvenverlauf in Abbildung 16 nicht aussagekräftig. Der zugegebene Standard konnte nicht im tolerierbaren Bereich wiedergegeben werden. Analytverluste können in der Probenaufarbeitung liegen sowie in Probenlagerung und Transport.
Unerklärlich ist die gefundene Zusammenhang zwischen Wiederfindungsrate und Konzentration. In Abbildung 16 ist dies beispielhaft gezeigt.

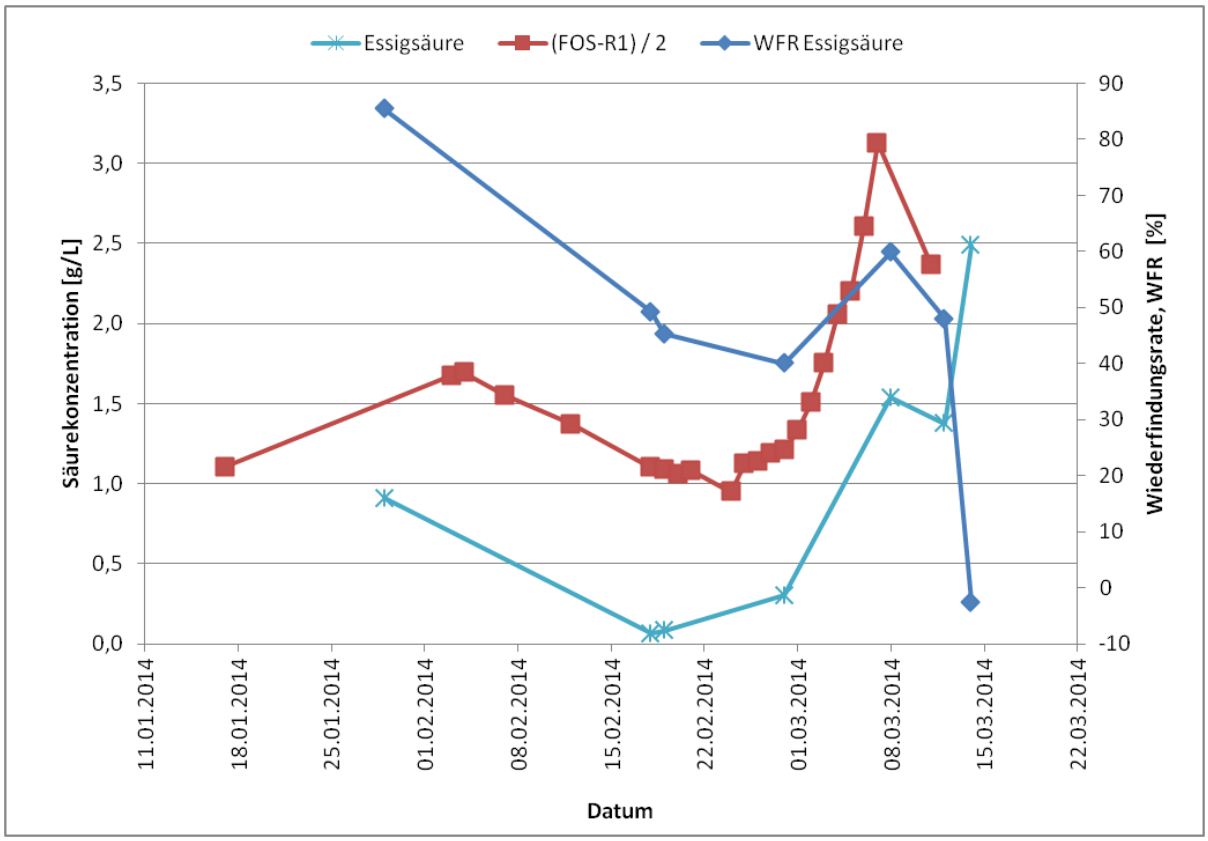

Abbildung 16: Essigsäurekonzentration und Wiederfindungsrate(WFR), Phase 3, Reaktor 1

Bei einem Abfall der Säurekonzentration sinkt auch die Wiederfindungsrate. Im hinteren Teil der Abbildung dreht sich dieses Verhältnis um. Hier sinkt die Wiederfindungsrate deutlich bei steigenden Säurekonzentrationen. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden.

1.2 die erreichten Nebenergebnisse

Es wurden keine nennenswerten Nebenergebnisse gewonnen, die über die oben dargestellten Ergebnisse hinausgehen.

1.3 die gesammelten wesentlichen Erfahrungen

Gesamtsäureanalyse

Von den drei ausgewählten Methoden zur Analyse der Gesamtsäuregehalte stellte sich der Küvettentest für das Photometer als sehr ungenau heraus. Die Messungen der FOS/TAC-Ge-

halte funktionieren sehr zuverlässig und robust, und es konnte eine Korrelation zu den Werten, welche mit dem neuen innovativen Messsystem erzielt wurden, gefunden werden. Ein direkter Vergleich der Werte ist jedoch nicht möglich. (siehe Bericht KSI Abschnitt II. 1.1.3. Erprobung des Messverfahrens in den Laborreaktoren, Bild 18). Die Versuche zur Wasserdampfdestillation haben gezeigt, dass diese Methode zur Bestimmung der Gesamtsäure zwar eignet, allerdings sehr zeitaufwendig ist, um damit größere Probenumfänge zu bearbeiten. Durch die hohe erforderliche Verdünnung bei der Destillation ist die Extraktionsmethode Destillation nicht als Probenvorbereitung zur Einzelsäurenbestimmung mittels GC geeignet.

Einzelsäureanalytik

Als *Probenaufbereitung* bzw. Extraktion hat sich die Wasserdampfdestillation durch die hohe Verdünnung und durch den Zeitaufwand als nicht geeignet erwiesen. Alle weiteren Versuche wurden mit der Extraktion mittels Zentrifugation und anschließender Filtration durchgeführt. Durch die Versuche zur Inaktivierung von Mikroorganismen stellte sich heraus, dass das Zufügen von Phosphorsäure oder Schwefelsäure das Aufreinigungsergebnis deutlich verbessert. Beide Säuren erleichtern die Aufarbeitungsschritte und stabilisieren die Proben. Insgesamt konnten bei den Messungen mit der Gaschromatographie keine zufriedenstellenden Wiederfindungsraten gefunden werden. Es ist zu vermuten, dass ein oder mehrere Aufarbeitungsschritte diesen Analytverlust verursachen.

Probenbehandlung

Es wurden Versuche zur Probenlagerung und zur Stabilisierung der Säuregehalte (Inaktivierung von Mikroorganismen) durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass sich Schwefelsäure und Phosphorsäure besser für die Inaktivierung der Mikroorganismen eignen als Kaliumhydroxid. Für die Lagerung der Proben im Zeitraum von einem Monat sollten die Proben im Kühlschrank gelagert und ein Tiefkühlen vermieden werden.

2 Verwertung

2.1 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Neben der Bereitstellung des neuen VFA-Messsystems besteht der Nutzen des Vorhabens vor allem auch in der weiteren Aufklärung der im Vergärungsprozess ablaufenden komplizierten biologischen Prozesse. Die in dem Vorhaben durchgeführten Grundlagenexperimente und wissenschaftlichen Untersuchungen an verschiedenen Biogasmedien sind wesentliche Voraussetzungen für die erfolgreiche Verwertbarkeit der Ergebnisse, die durch enge Kooperation von Wissenschaft und Wirtschaft gewährleistet werden soll. Durch die Entwicklung des innovativen empfindlichen Messsystems für den direkten Einsatz in Biogasanlagen zur Online-Erfassung der Konzentration der organischen Säuren (Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure) in verschiedenen Biogasmedien können die ablaufenden Prozesse nicht nur dargestellt sondern auch optimiert werden, was für den Landwirt als Betreiber von zentraler Bedeutung ist.

Das neue VFA-Messsystem sowie bei der Durchführung dieses Vorhabens gewonnene wertvolle Erkenntnisse sollen auch bei der Bearbeitung weiterer bereits in Arbeit bzw. in der Vorbereitungsphase befindlicher Forschungsprojekte genutzt werden. Damit wird die Forderung

erfüllt, mit öffentlichen Mitteln erzielte Forschungsergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans möglichst umfassend und effektiv anzuwenden.

2.2 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende bzw. Aussichten für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse

Das wissenschaftliche Ziel des Vorhabens war vor allem gerichtet auf die Aufklärung von Vorgängen beim Übergang von organischen Säuren von der Flüssig- in die Gasphase sowie auf die fundierte Beurteilung von Biogasprozessen auf der Grundlage von Konzentrationswerten für diese Säuren. Dazu wurden Untersuchungen über die Säurebildung und vor allem die Anreicherung der Säuren im Biogasprozess im Zusammenhang mit anderen ebenfalls erfassten Betriebsparametern (pH-Wert, CO_2-, H_2- und CH_4-Konzentration) und äußeren Stressbedingungen (z. B. Fütterungsumstellung, inhomogene Substrate) durchgeführt. Es bestehen gute Erfolgsaussichten, dass interessierte Hersteller und Betreiber von Biogasanlagen weitere innovatorische Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der gewonnenen neuen wissenschaftliche Kenntnisse über den Verlauf der chemisch-biologischen Prozesse im Reaktor unternehmen werden.

Für das IASP hat das Vorhaben vielfältige, auch über dessen Laufzeit hinaus wirkende wissenschaftliche Erfolge erbracht:

- Der im Rahmen des Projektes durchgeführte Methodenvergleich hat umfangreiche neue Erkenntnisse gebracht, die sich auch auf die Herangehensweise in anderen Forschungsprojekten auswirkt bzw. auf die Durchführung gleichgelagerter Untersuchungen bei anderen Verbundpartnern.
- Die gesammelten Erkenntnisse mit den beiden LIMOS-Laborbiogasreaktoren wirken sich direkt auf ähnlich gelagerte Forschungsprojekte aus.
- Das neue Messverfahren soll nach Möglichkeit mit dem Partner KSI zusammen in neuen Forschungsprojekten angewendet und weiterentwickelt werden.
- Wie aus Abschnitt II.4 ersichtlich ist, wurden die im Vorhaben erzielten Ergebnisse in internationalen und nationalen Fachzeitschriften publiziert sowie auf Tagungen in Postern und Vorträgen vorgestellt. Weitere Publikationen und Vorträge sind vorgesehen.
- Ergebnisse des Vorhabens werden in die akademische Lehrtätigkeit der Institutsmitarbeiter einbezogen.

2.3 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Für Projektanten, Hersteller und Betreiber von Biogasanlagen resultieren wirtschaftliche Erfolgsaussichten u.a. aus folgenden Ergebnissen des Vorhabens:

- Das in diesem Vorhaben entwickelte Messsystem ermöglicht es, die Effizienz und Betriebssicherheit der Biogasanlagen wesentlich zu steigern. Wenn es das bisher übliche Gasmessgerät zur Erfassung der Gaszusammensetzung ersetzt, werden Kosten eingespart bzw. sind keine zusätzlichen Ausgaben erforderlich. Da eine aufwendige regelmäßige Kalibrierung des neuen Messsystems nicht nötig sein wird, werden Aufwand und Wartungskosten eingespart, die sonst jährlich ca. 10 % des Anschaffungswerts betragen können.

- Unter der Annahme, dass durch den Einsatz der zu entwickelnden Verfahrensoptimierung eine durchschnittliche Leistungssteigerung aller bundesweit 2009 bestehenden Biogasanlagen um 1 % erreicht werden kann, würde die erhebliche Energiemenge von

0,1 Mrd. kWh/Jahr zusätzlich erzeugt werden können, ohne dass weitere Anlagen errichtet werden müssen. Bei einer durchschnittlichen Einspeisevergütung von 0,1 EUR/kWh ergibt sich für die Anlagenbetreiber jährlich ein Nutzen von 10 Mio. EUR/Jahr, wobei Gewinnsteigerungen durch vermiedene Reaktorabstürze, Wegfall der Folgekosten für nötige Entsorgungen und Ertragsminderungen durch mangelnde Leistung in der erneuten Anfahrphase sowie zusätzliche Vergütungsmöglichkeiten wie NaWaRo- und Güllebonus noch nicht berücksichtigt wurden.

Darüber hinaus resultieren aus der Notwendigkeit, neue Messsysteme für die Applikation des Messverfahrens in größerer Anzahl zu fertigen, auch für eine Reihe weiterer Unternehmen aus folgenden Gründen gute wirtschaftliche Erfolgsaussichten:

- Die erzielten Entwicklungsergebnisse können durch einschlägige KMU relativ kurzfristig umgesetzt werden. Der Transfer der Projektergebnisse in die Praxis und deren perspektivische kommerzielle Umsetzung und branchenübergreifende Nutzung sind somit gewährleistet.
- Das primär für Biogasanlagen entwickelte VFA-Messsystem kann vorteilhaft auch auf zahlreichen weiteren Einsatzgebieten genutzt werden. Für mittelständische Unternehmen, die auf die Fertigung von Mess- und Sensortechnik in kleinen und mittleren Stückzahlen spezialisiert sind, ist das VFA-Messsystem daher ein attraktives Angebot zur Bereicherung ihres Produktportfolios und Entwicklung innovativer neuer Messeinrichtungen.

3 Erkenntnisse von Dritten

3.1 während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Es sind keine Ergebnisse Dritter bekannt, die sich auf Relevanz oder Realisierbarkeit der Versuche auswirken können.

4 Veröffentlichungen

4.1 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Zur Thematik des Vorhabens wurden bisher folgende Arbeiten publiziert:

- M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: Gelöstgas-Analytik in biogenen Medien. Proceedings 10. Dresdner Sensor-Symposium 2011, S. 313 – 316.
- J. Zosel, M. Schelter, U. Guth , V. Vashook: Coulometrische Festelektrolyt-Gassensoren für Konzentrationen im ppb-Bereich. Proceedings 16. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2012, S. 324 – 331. doi:10.5162/sensoren2012/3.2.4
- M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: A Solid Electrolyte Sensor for Trace Gas Analysis. Proceedings 14th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS) 2012, S. 1591 – 1594. doi:10.5162/IMCS2012/P2.6.2
- M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: A solid electrolyte sensor for trace gas analysis, Sensors and Actuators B: Chemical 187, 209-214 (2013); doi: 10.1016/j.snb.2012.10.111
- M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, M. Mertig: A novel method for measuring dissolved gases in liquids, Sensors and Actuators B: Chemical 193, 113–120 (2014); doi: 10.1016/j.snb.2013.11.070

- M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, M. Mertig, E. Ritzi, V. Wragge, B. Habermann: Inline-Messung organischer Säuren in Biogasmedien, Tagungsband des 11. Dresdner Sensorsymposiums, S. 431–434; doi: 10.5162/11dss2013/L9
- E. Ritzi, V. Wragge, M. Palela, B. Habermann: Methoden zur Bestimmung der organischen Säuren im Gärprozess, Poster, Fachtagung Biogas 2013
- M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, M. Mertig: New in-situ sensors and sensor platform for control and optimization of biogas plants, Poster, BioTech 2014: Interdisciplinary conference on bioprocess analytics and sensor technology, Wädenswil, Schweiz

Auf nationalen und internationalen Fachtagungen wurden folgende Vorträge zur Thematik des Vorhabens gehalten:

- J. Zosel, M. Schelter, U. Guth , V. Vashook: Coulometrische Festelektrolyt-Gassensoren für Konzentrationen im ppb-Bereich. 16. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2012, Nürnberg, 22.-23.05.2012
- M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: Measurement of Dissolved Hydrogen in Biogas Plants, Fachkongress zur Achema 2012, Frankfurt am Main, 19.06.2012
- M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: Measuring system for dissolved gases, Seminar des „Arbeitskreises Elektrochemie in Sachsen“ am 24.07.2012
- J. Zosel, M. Schelter, V. Vashook, U. Guth: New developments on coulometric solid electrolyte sensors. 19. Solid State Ionics 2013, Kyoto, Japan, 2.-7.06.2013
- M. Schelter: Neue Anwendungen von coulometrisch betriebenen Festelektrolytsensoren. 19. Seminar des „Arbeitskreises Elektrochemie in Sachsen“ am 09.07.2013 in Jena

Folgende Patente wurden zur Thematik des Vorhabens angemeldet:

- J. Zosel, M. Schelter, W. Oelßner, M. Mertig: Vorrichtung und Verfahren zur Extraktion gelöster Komponenten aus Flüssigkeiten; Offenlegungsschrift DE 10 2011 108 133.3 (24.01.2013)
- U. Guth, J. Zosel, W. Oelßner, M. Schelter: Gasanalysator; Offenlegungsschrift DE 10 2012 004 756.8 (12.09.2013)
- M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, M. Mertig: Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung flüchtiger organischer Säuren in Gasgemischen; Anmeldung Dez. 2013

Sobald noch weitere publikationswürdige wissenschaftlich-technische Ergebnisse bezüglich des im Rahmen des Vorhabens entwickelten VFA-Messsystems und dessen Erprobung in Biogas-Anlagen vorliegen, werden diese in einschlägigen internationalen und nationalen Fachzeitschriften sowie auf Fachtagungen vorgestellt.