

Verbundprojekt „Bio-iSensor“

Online-Prozessanalytik qualitätsbeeinflussender Parameter bei der Biogasproduktion durch intelligente Sensorik.

FKZ 03SF0425A

Schwefelorganische Verbindungen als Markersubstanzen für die Biogasqualität und Entwicklung eines angepassten, schwefelselektiven Sensors.

Durchgeführt im Auftrag
des Bundesministeriums für Bildung und Forschung
Betreut durch den Projektträger Jülich

Der Bericht umfasst
73 Seiten Text
12 Tabellen
43 Abbildungen

Valley, 23.10.2017

Dr. rer. nat. Andrea Burdack-Freitag
Dr. rer. nat. Wolfgang Hofbauer
Dr. rer. nat. Thorsten Rennebarth

Wir danken der Münchner Stadtentwässerung, der VIVO Warngau (Kommunalunternehmen für Abfall-Vermeidung, Information und Verwertung im Oberland) und der Getreideanlage Leonhard Moser für die kompetente Unterstützung und des zur Verfügung-Stellens der Proben.

INHALT

I	Kurze Darstellung	
1	Aufgabenstellung (Projektziele)	5
2	Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	6
2.1	Ausgangslage	6
2.2	Förderpolitische Ziele	6
3	Zusammenarbeit mit anderen Stellen (Verbundprojektpartner)	7
4	Planung und Ablauf des Vorhabens (Verbundprojektleitung durch das IBP)	9
4.1	Projektphasen und Meilensteine	9
4.2	Verbundprojektleitung und zeitlicher Ablauf	10
5	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde (Stand der Technik und des Marktes)	12
5.1	Einleitung	12
5.2	Biogasprozess	14
5.3	Substrat-Inhaltsstoffe	15
5.4	Biogas-Zusammensetzung	16
5.5	Analytik und Monitoring	17
1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	21
1.1	Individuelle Fragestellung	21
1.2	Spezifischer Stand der Technik	22
1.2.1	Schwefelwasserstoff und schwefelorganische Verbindungen	22
1.2.1	Technische Sensorik	24
1.2.2	Mikrobiologie	25
1.3	Bezug zu den individuellen Vorhabens-Zielen	26
1.4	Konzeption/ Testdesign	26
1.5	Fallstudien	27

1.5.1	Anlagentechnik	27
1.5.1.1	Landwirtschaftliche Anlage	27
1.5.1.2	Kommunales Klärwerk	28
1.5.1.3	Regionaler Entsorger	28
1.5.2	Material und Methoden	29
1.5.2.1	Probenahme vor Ort	29
1.5.2.2	Probenahme an der landwirtschaftlichen Anlage	29
1.5.2.3	Probenahme des Klärgases (kommunales Klärwerk)	30
1.5.2.4	Probenahme am Trockenfermenter (regionaler Entsorger)	31
1.5.2.5	Laboranalytik	32
1.5.2.6	Mikrobiologische Methoden	33
1.5.2.6.1	Probenahme	33
1.5.2.6.2	Laboranalytik	33
1.5.3	Ergebnisse der Fallstudien	34
1.5.3.1	Biogasqualität	34
1.5.3.2	Schwefelorganische Verbindungen in den Gasproben der landwirtschaftlichen Anlage	35
1.5.3.3	Schwefelorganische Verbindungen in den Gasproben der kommunalen Kläranlage	37
1.5.3.4	Schwefelorganische Verbindungen in den Gasproben regionalen Entsorgers	40
1.5.3.5	Mikrobiologische Untersuchungen	44
1.5.3.5.1	Landwirtschaftliche Anlage	44
1.5.3.5.2	Kommunale Kläranlage	44
1.5.3.5.3	Regionaler Entsorger	45
1.5.3.6	Zusammenfassung der Fallstudien	46
1.6	Sensorqualifizierung	47
1.6.1	Material und Methoden	47
1.6.1.1	Sensoren	47
1.6.1.2	Gasprüfstand	48
1.6.2	Ergebnisse der Sensorauswahl	49
1.6.2.1	Selektivität und Sensitivität	49
1.6.3	Zusammenfassung der Sensorqualifizierung	53
1.7	Untersuchungen am Laborfermenter	54
1.7.1	Aufbau des Laborfermenters	54
1.7.2	Tägliche manuelle Fütterung	55
1.7.3	Automatisierte kontinuierliche Fütterung	56
1.7.4	Cystein-Fütterung	59
1.7.5	Spezifizierung der Mikroorganismen	62
1.7.6	Zusammenfassung der Laboruntersuchungen	65
1.8	Gegenüberstellung der Ergebnisse zu den vorgegebenen Zielen	66
1.8.1	Bezug zu individuellen Meilensteinen	66
1.8.2	Bezug zu individuellem Endergebnis	66
1.8.3	Nicht zielführende Ergebnisse (Erkenntnisgewinn für weitere Forschungsarbeit)	67

2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	68
3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	68
4	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	68
5	Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	69
6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	69
7	Literatur	71

I. Kurze Darstellung

Der vorliegende Forschungsbericht wurde im Rahmen des Verbundvorhabens „**Bio-iSensor**“ durchgeführt: **Online-Prozessanalytik qualitätsbeeinflussender Parameter bei der Biogasproduktion durch intelligente Sensorik.**

Die Einleitung der „Eingehenden Darstellung“ wurde gemeinsam von allen Verbundprojektpartnern erstellt und ist in allen Schlussberichten zum Verbundvorhaben identisch. Thematische Zusammenarbeiten und Verweise auf die anderen Projektpartner werden in den individuellen Schlussberichten dargestellt.

1 Aufgabenstellung (Projektziele)

Ein Beitrag zur Erreichung der Ziele liegt in der Effizienzsteigerung von laufenden und neu zu errichtenden Anlagen gegenüber dem jetzigen Stand der Technik. Die Fermentation von Biomasse zu Biogas bildet ein sehr heterogenes Gemenge und stellt für die Analytik eine sehr komplexe Matrix dar. Die moderne Bioprozessanalytik von Substrat und Gas unterstützen das Nutzungspotential, da technische Optimierungen erst durch die Kenntnis der vielschichtigen biologischen, chemischen und physikalischen Parameter und Vorgänge möglich sind. [3]

Die Verbundprojektpartner erforschten und entwickelten neuartige, intelligente Sensor- und Monitorsysteme zur stofflichen Charakterisierung von Prozesssubstraten und Gaserträgen in der Flüssig- und Gasphase von Biogasanlagen. Gemeinsames Ziel war, durch Kenntnis beeinflussender Faktoren während des Biogasprozess, optimalen Bedingungen für die Prozessstabilität durch Entwicklung von angepassten und gekoppelten Sensorsystemen zu realisieren.

Das Verbundvorhaben unterteilte sich in zwei Teilvorhaben:

- **Teilvorhaben A: Intelligente Sensorfusion zum Online-Monitoring von Biogasanlagen als Basis für prozesstaugliche Prozessführungsstrategien.**

Das Generieren von Prozesswissen in Form von On- und Offline-Daten mit hoher zeitlicher Auflösung zur Abbildung typischer Prozessverläufe ist eine wichtige Voraussetzung zur Optimierung der Biogaserzeugung und zur Entwicklung von robusten und leistungsfähigen Prozessführungsstrategien. Die Verbundprojektpartner verfolgten das Ziel, Messsysteme für das Online-Monitoring von Biogasanlagen zu entwickeln, zu testen und nach erfolgreichen Tests methodentechnisch zu fusionieren.

- **Teilvorhaben B: Schwefelorganische Verbindungen als Markersubstanzen für die Biogasqualität und Entwicklung eines angepassten, schwefelselektiven Sensors.**

Durch Kenntnis und Detektion der die Methangasbildung begleitenden schwefelorganischen Verbindungen sollte das Fermentationsoptimum ermittelt werden. Um den Gasbildungsprozess zu begleiten und Prozessveränderungen zu erfassen, sollte ein selektiver Sensor zur Detektion schwefelorganischer Zwischenstufen entwickelt werden. Neue, oberflächenmodifizierende Technologien wurden angewendet.

2 Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

2.1 Ausgangslage

Zur Erzeugung nachhaltiger und klimaneutraler Energie bietet der Einsatz von Biogas eine kostengünstige Alternative zu nicht regenerativen Energien und eröffnet der heimischen Landwirtschaft einen interessanten Markt. Die Vorteile liegen in der dezentralen Produktion und flexiblen Nutzung, sowie der witterungsunabhängigen Speicherung. Biogas wird sowohl zur Erzeugung von Strom und Wärme verwendet, als auch als Kraftstoff für erdgasgetriebene Fahrzeuge. Die erzeugte Energie kann sowohl in das öffentliche Netz eingespeist werden, als auch unmittelbar zur Eigennutzung vor Ort oder für den Betrieb angeschlossener Siedlungen und öffentlicher Gebäude verwendet werden. [1].

2.2 Förderpolitische Ziele

Das Verbundvorhaben wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert und durch den Projektträger Jülich (PTJ) im Rahmen des Programms „Grundlagenforschung Energie 2020+“ betreut. Es startete am 1. Oktober 2012 und endete am 30. September 2016.

Die Bundesregierung strebte mit ihrem 6. Energieforschungsprogramm, eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung durch erneuerbare Energien zu gewährleisten und den Prozess der Umstellung zu beschleunigen. Sie bekannte sich zu einer Technologieförderung erneuerbarer Energien auf breiter Front. Damit erhielten v.a. Technologien den Vorrang, die den Ausbau der erneuerbaren Energien vorantreiben und kostengünstiger machen, um eine schnellere Marktdurchdringung und Diversifizierung zu erreichen. Die Gewinnung von Biogas stellte dabei ein wichtiges Standbein der zukünftigen Versorgungssicherheit durch regenerative Energien dar. Der Prozess ist in hohem Maß geeignet, eine dezentrale Versorgung zu gewährleisten. Biogas fällt bei nahezu allen biogenen Kompostierungs- und Abbauprozessen als „Abfallprodukt“ an, weshalb die einheimische Landwirtschaft als auch regionale Ver- und Entsorger (Klär- und Deponiegas) von dessen Herstellung profitieren. So sollten beispielsweise bis zum Jahr 2020 jährlich 60 Mrd. kWh Biogas und bis zum Jahr 2030 100 Mrd. kWh Biogas in das Erdgasnetz eingespeist werden. [2].

3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen (Verbundprojektpartner)

Das Vorhaben wurde im Verbund aus sieben Einzelprojekten durchgeführt. Die beteiligten Verbundprojektpartner und deren einzelne Projekte sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1:
Verbundprojektpartner und Einzelprojekte.

Förderkennzeichen	Teilvorhaben Partner	Projektleiter Ort	Einzelprojekte
03SF0425E	A: Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V. (iba)	Dr. Thomas Nacke Heilbad Heiligenstadt	Entwicklung von elektronische Zungen (EZ) zur Bestimmung von Stickstoff- und Phosphor-verbindungen, organischen Säuren und ausgewählten Spurenelementen
03SF0425C	A: Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT)	Dr. Wolfgang Becker Karlsruhe	Entwicklung von prozess-analytischen Messmethoden auf Basis von UV/VIS, Nah-infrarot und Raman-spektroskopie zum Monitoring von Biogasprozessen
03SF045C	A: Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik	Frank Schünemeyer Kassel	
03SF0425D	A: Gas- und Umwelttechnik GmbH (DBI)	Udo Lubenau Leipzig	Kontinuierliche Messung von Spurenkomponenten an Biogasanlagen zur Markeridentifizierung
03SF0425F	A: Pattern Expert (PE)	Dr. Olaf Schröder Borsdorf/Leipzig	Entwicklung von intelligenter, lernfähiger Software mit multivarianten Kalibrationsroutinen

03SF0425B	B: Fraunhofer -Institute für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB)	Dr. Achim Weber Stuttgart	Entwicklung einer Oberflächenmodifizierung zur Verbesserung der Sensor-performance der Metalloxid-sensoren für die Detektion schwefelorganischer Verbindungen, sowie der elektronischen Zungen
03SF0425A	B: Fraunhofer- Institut für Bauphysik (IBP)	Dr. Andrea Burdack-Freitag Valley (Verbundprojektleitung)	Chemisch-analytische und mikrobielle Untersuchung der Bildungswege schwefelorganischer Verbindungen bei der Produktion von Biogas, sowie Entwicklung eines selektiven Sensors zur Detektion schwefelorganischer Zwischenstufen für die Reinheitskontrolle von Biogas

4 Planung und Ablauf des Vorhabens (Verbundprojektleitung durch das IBP)

4.1 Projektphasen und Meilensteine

Die Anforderungen gemäß **Teilvorhaben A** wurden durch die sehr enge Zusammenarbeit der Partner iba, ICT, IWES, DBI und PE abgedeckt. Das iba überwachte die Zusammenführung der erforderlichen Messdaten und die Fusion der Sensorik zur Entwicklung der Software-gestützten Online-Prozessführung.

In **Teilvorhaben B** griffen die Arbeitspakete des IBP und IGB direkt ineinander und erfordern hier eine sehr enge Abstimmung. Das IBP überwachte die Entwicklung des schwefelselektiven Sensors auf Basis analysierter, biochemischer Zusammenhänge und überführt die Neuentwicklung in die Online-Prozessanalytik.

Des Weiteren übernahm das IBP die Verbundkoordination im gesamten Verbundprojekt, d.h. es initiiert Projekttreffen, begleitet den Entwicklungsstand aller Partner, überwacht die Erreichung der Meilensteine, berichtet gegenüber dem Projektträger und präsentierte die Ergebnisse in Form eines Statustreffens.

Das Vorhaben gliederte sich in vier für alle Projektpartner verbindliche Phasen, deren Abschluss jeweils einen Meilenstein im Projektverlauf bezeichnete. Die individuellen Meilensteine, Arbeitspakete und Ergebnisse sind in den jeweiligen Schlussberichten der Projektpartner beschrieben.

In **Phase 1**, der konzeptionellen Phase, wurden Installationskonzepte für die Sensorik erarbeitet, Kooperationen zu Biogasanlagenbetreibern aufgebaut, Teststände eingerichtet und erste analytische Screenings durchgeführt.

In **Phase 2**, der Laborpraxis an Biomassesubstraten, wurden wesentliche biochemische Vorgänge der Fermentation von Biomasse untersucht. Die Sensorik sollte an die Erfordernisse der zu regelnden Parameter chemisch-physikalisch, elektro- und informationstechnologisch weiterentwickelt und an den Biogasprozess angepasst werden.

In **Phase 3**, dem Praxistest an Biogas-, bzw. Laboranlagen, wurden die labor-technischen Vorgänge auf praxisrelevante Anlagen übertragen, die Sensorikwerte validiert und die verschiedenen Sensoriken in ein gemeinsames Monitoring-Konzept integriert. Dieses bildet dann den Ansatz zur Weiterentwicklung von Algorithmen zur Prozesssteuerung und Regelung.

In **Phase 4**, der Optimierung und des Re-Design einzelner Komponenten, sowie der Veröffentlichung und Vermarktung, wurden anhand von Feldstudien der optimale Einsatz der Sensoren ermittelt und Bedienkonzepte für spätere Anwender entwickelt. Teilweise wurden die Ergebnisse bereits in einschlägigen

Fachzeitschriften und Konferenzen veröffentlicht. Eine gemeinsame Veröffentlichung aller Partner über die neu entwickelten Sensoriken ist geplant.

4.2 Verbundprojektleitung und zeitlicher Ablauf

Das Verbundprojekt wurde durch das Fraunhofer Institut für Bauphysik geleitet. Verbundprojektleiter war Dr. Andrea Burdack-Freitag. Sie stand dem Projektträger in allem Belangen des Projektes als Ansprechpartnerin zur Verfügung, erstellte den Verbundprojektsteckbrief und präsentierte die Ergebnisse des gesamten Verbundprojektes auf dem Statusseminar des Projektträgers.

Im Rahmen der Leitungsfunktion wurden die Arbeitspakete sowohl zeitlich als auch organisatorisch abgestimmt. Die Zwischen- und Jahresberichte wurden zentral am IBP eingeholt und als gemeinsamer Bericht an die PTJ als Projektträger weitergegeben. Die für die Meilensteine zu vereinbarten Leistungen wurden eingeholt. Die beantragten Laufzeitverlängerungen wurden organisatorisch umgesetzt. Des Weiteren wurden die jährlichen Projekt-Statustreffen geplant, organisiert und durchgeführt. Einen Überblick über die organisatorischen Tätigkeiten im Rahmen der Verbundleitung gibt Tabelle 2.

Tabelle 2:
Verbundprojektleitung durch das IBP.

Datum	Partner	Gegenstand
1.10.2012	lba, DBI, PE, ICT, IGB, IBP	Abschluss des Kooperationsvertrags
5.12.2012	lba, DBI, PE, ICT/ IWES, IGB, IBP, PTJ	Kick-off-Meeting am: Fraunhofer-Institut für Bauphysik, Fraunhoferstraße 10, 83262 Valley
31.1.2013	DBI, PE, ICT, IGB, IWES	Fachliche Jahresberichte der Projektpartner (Q IV/2012) an IBP
	lba	Kurzer, fachlicher Überblick an IBP (Q IV/2012, für einleitende Zusammenfassung)
8.2.2013	IBP	Fachlicher Gesamt-Jahresbericht durch IBP (Q IV/2012) an PTJ
30.4.2013	lba	Fachlicher Jahresbericht 2012 an PTJ Hier erfolgte in Absprache mit PTJ ein Beschluss. Zukünftig wurden die Zwischen- und Jahresberichte gemeinsam abgeliefert.

31.7.2013	DBI, PE, ICT, IGB, iba	Fachliche Halbjahresberichte der Projektpartner (Q I, Q II 2013) an IBP
9.8.2013	IBP	Fachlicher Gesamt-Halbjahresbericht (Q I, Q II 2013) an PTJ
5.12.2013	Iba, DBI, PE, ICT, IGB, IBP, IWES	Projekt-Statustreffen am: Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V., Rosenhof, 37308 Heilbad Heiligenstadt
31.1.2014	DBI, PE, ICT, IWES, IGB, iba	Fachliche Jahresberichte der Projektpartner (Q III, Q IV 2013) an IBP
7.2.2014	IBP	Fachlicher Gesamt-Halbjahresbericht (Q III, Q IV 2013) an PTJ
30.6.2014	Iba, DBI, PE, ICT, IGB, IBP, IWES	Ende Phase 1 Konzeptionelle Phase, Aufbau von Versuchsständen, Ergebnisdokumentationen des Meilensteins 1 Inbetriebnahme und Funktion der Teststände
31.7.2014	DBI, PE, ICT, IWES, IGB, iba	Fachliche Halbjahresberichte der Projektpartner (Q I, Q II 2014) an IBP
8.8.2014	IBP	Fachlicher Gesamt-Halbjahresbericht (Q I, Q II 2014) an PTJ
31.12.2014	Iba, DBI, PE, ICT, IGB, IBP, IWES	Ende Phase 2 Laborpraxis an Biomassesubstraten, Ergebnisdokumentationen des Meilensteins 2 Verständnis der Zusammenhänge aus biochemischer Konversion und Sensorsignalen
31.1.2015	DBI, PE, ICT, IWES, IGB, iba	Fachliche Jahresberichte der Projektpartner (Q III, Q IV 2014) an IBP
3.2.2015	Iba, DBI, PE, ICT, IGB, IBP, IWES	Projekt-Statustreffen am: DBI Gas- u. Umwelttechnik GmbH, Karl-Heine-Straße 109, 04229 Leipzig
11.2.2015	IBP	Fachlicher Gesamt-Jahresbericht (Q III, Q IV 2014) an PTJ
5.3.2015	IBP, alle geförderten BioProFi-Projekte	PTJ-Statusseminar am: Institute for Advanced Study, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 2a, 85748 Garching

31.7.2015	DBI, PE, ICT, IGB, IWES, iba	Fachliche Halbjahresberichte der Projektpartner (Q I, Q II 2015) an IBP
7.8.2015	IBP	Fachlicher Gesamt-Halbjahresbericht (Q I, Q II 2015) an PTJ
31.12.2015	Iba, DBI, PE, ICT, IGB, IBP, IWES	Ende Phase 3 Praxistest an Biogas-, bzw. Laboranlagen, Ergebnisdokumentationen des Meilensteins 3 Implementierung der Sensorik in praxisrelevante Anlagentechnik
31.1.2016	DBI, PE, ICT, IWES, IGB, iba	Fachliche Jahresberichte der Projektpartner (Q III, Q IV 2015) an IBP
8.2.2016	IBP	Fachlicher Gesamt-Jahresbericht (Q III, Q IV 2015) an PTJ
31.7.2016	DBI, PE, ICT, IGB, IWES, iba	Fachliche Halbjahresberichte der Projektpartner (Q I, Q II 2016) an IBP
16.8.2015	IBP	Fachlicher Gesamt-Halbjahresbericht (Q I, Q II 2016) an PTJ
30.9.2015	Iba, DBI, PE, ICT, IGB, IBP, IWES	Projektende Phase 4 Optimierung und Re-Design einzelner Komponenten, Veröffentlichungen, Vermarktung Projektziel: In-Situ Steuerung einer Pilotanlage zur Biogasproduktion durch neu entwickelte, integrative Prozess-Sensorik

5 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde (Stand der Technik und des Marktes)

5.1 Einleitung

Für die Produktion von Biogas stehen verschiedene organische Substrate zur Verfügung. Als Substrat wird der wasserhaltige Teil der Biomasse bezeichnet, der nicht thermisch verwertet werden kann und in einer Biogasanlage zur Erzeugung von Biogas genutzt wird. Eine Umfrage bei landwirtschaftlichen Anlagenbetreibern aus dem Jahr 2012 ergab einen Substrat-Eintrag aus 54 % Energiepflanzen, 41 % tierische Exkrememente, 4 % Bioabfälle und 1 % industrielle Reststoffe. Von allen Energiepflanzen wird Mais am häufigsten angebaut, da er einen kalkulierbaren Fermentationsprozess mit hohen Gaserträgen bei konstanter Biogasqualität gewährleistet. Der zunehmende Maisanbau zur Gewinnung

von Biogas steht jedoch in der Kritik. Er wirkt sich nachteilig auf die Biodiversität und die Bodenfruchtbarkeit aus. Daher wird intensiv an der Nutzung alternativer Rohstoffe wie Gräser, Rüben, Lebensmittelreststoffe und Landschaftspflegematerial geforscht. Die unterschiedlichen Substrate führen allerdings auch zu variierenden Gas-Qualitäten (verschiedentliche Verunreinigungen) und Gas-Erträgen (Methangasausbeute, Energieertrag). Die nachfolgende Tabelle 3 zeigt exemplarisch Biogasausbeuten in Bezug zum Energieertrag für ausgewählte Substrate.

Tabelle 3:
Biogasausbeute in landwirtschaftlichen Anlagen [3].

Substrat	Methangehalt [%]	Biogasertrag [Nm ³ /FM]	berechneter Energiegehalt [kWh/m ³]*
Schweinegülle	60	20	72
Rindermist	55	100	330
Geflügelmist	55	150	495
Speisereste	60	100	360
Landschaftspflegegras	50	110	330
Bioabfall	60	120	432
Zuckerrübensilage	52	150	468
Grassilage	53	180	572
Maissilage	52	200	624

Nm³ Normkubikmeter

FM Frischmasse

* durchschnittlicher spezifischer Energiegehalt 6 kWh/m³ Biogas

Das FNR [4] ermittelte in einer umfassenden Studie das nutzbare Energiepotenzial von Biogasanlagen in Bezug zu regionaler Substratverfügbarkeit, lokaler Gasnetz-Infrastruktur, Anlagengröße und notwendiger Nachrüstung (Anschluss an Netze, Reinigungs- und Aufbereitungstechnologien) und den politischen Rahmenbedingungen. In Summe wurde ein Nutzungsgrad verwertbarer organischer Reststoffe von 65 % ermittelt, was bedeutet, dass ein noch erheblicher Teil des potentiell nutzbaren Biogases nicht erschlossen ist. Je nach Erzeuger, angestrebten Erträgen und Optimierungsansätzen, wie Netzanschluss, technologische Aufrüstung, Logistik und Substratauswahl, werden unterschiedliche Strategien angegangen.

Im landwirtschaftlichen Bereich sind die Möglichkeiten der Nutzung von tierischen Exkrementen als Substrat für Biogas noch nicht ausgeschöpft. Der Flächenbedarf für den Anbau von Energiepflanzen steht unter strikter Restriktion, da er in Konkurrenz zum Flächenbedarf für den Anbau von Nahrungs- und Futtermitteln steht. Deshalb wird der Fokus für zukünftige landwirtschaftliche Anlagen auf deren technologischen Optimierung liegen.

Biologische Reststoffe, die zur Produktion von Biogas verwendet werden können, entstammen in Deutschland vor allem aus industriellen Rückständen von Brauereien, Schlachtbetrieben und Zuckerraffinerien. Bei der Verwertung der genannten biologischen Reststoffe konkurriert die Biogaserzeugung jedoch mit der Futtermittelherstellung. Darüber, in wie weit die industriellen Bioabfälle für die Energiegewinnung verwendet werden können, gibt es keine Datenbasis.

Im kommunalen Sektor wird die Biogasgewinnung aus Klärschlamm bereits genutzt. Sowohl der Prozess der technischen Biogaserzeugung als auch die nachgeschaltete Biogasverwertung bedürfen keiner weiteren Optimierung. Ein großes Nutzungspotential liegt allerdings in der energetischen Verwertung von kommunalen Reststoffen, wie Bio- und Grünabfälle aus öffentlichen Gartenbau, Haushalten, Gaststätten und Betrieben der Nahrungsmittelverarbeitung (sog. gewerbliche Speisereste). Es wird deutschlandweit von einer durchschnittlichen Nutzungsrate von 50 % ausgegangen, wobei die regionalen Erschließungsquoten sehr unterschiedlich sind. Der Nachteil dieser Reststoffe liegt in der Heterogenität des Materials und den saisonalen Schwankungen. Deshalb sind individuelle Lösungen in Hinblick auf Substratnutzung, logistische und technologische Umsetzung erforderlich.

5.2 Biogasprozess

Die Vergärung von Biomasse zu Methangas unterliegt dem Prozess des anaeroben Abbaus, bei dem ein sauerstofffreies Milieu benötigt wird. Unter Ausschluss von Sauerstoff werden Biopolymere (v.a. Saccharide, Proteine und Fette) zu Methan und Kohlenstoffdioxid abgebaut.

Der Biogas-Prozess durchläuft vier Phasen des Abbaus. Da viele Biogasanlagen kontinuierlich unter stetiger Neubefütterung laufen, können im Substrat alle Zwischenprodukte und korrespondierenden Bakterien nachgewiesen werden:

- Phase 1 „Hydrolyse“: Die Biopolymere werden durch hydrolytische Bakterien zu den Monomeren (v.a. Monosaccharide, Aminosäuren, Fettsäuren, Glykole) abgebaut.
- Phase 2 „Acidogenese“: Fermentative Bakterien bauen die Monomere weiter zu niedermolekularen, organischen Säuren (Essig-, Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure), sowie Kohlendioxid und Wasser ab. Nebenprodukte dieser fermentativen Phase sind niedermolekulare Alkohole und Milchsäure.
- Phase 3 „Acetogenese“: Die organischen Säuren werden mit Hilfe von acetogenen Bakterien weiter bis zur Essigsäure degradiert. Der wichtigste chemische Schritt ist dabei die Decarboxylierung, bei der unter dem strikt anaeroben Milieu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff freigesetzt wird. Wasserstoff ist notwendig für die Aufrechterhaltung der nachfolgenden Phase. Ein zu hoher Wasserstoffpartialdruck führt jedoch zur Hemmung der De-

carboxylierung der organischen Säuren zu Essigsäure, was zu deren Anreicherung führen kann.

- Phase 4 „Methanogenese“: Strikt anaerobe, methanogene Archaeen reduzieren mit Hilfe von Wasserstoff die Essigsäure zu Methan und Kohlendioxid. Ein Teil des bereits vorhandenen Kohlendioxids aus den Vorläuferphasen und das neu gebildete Kohlendioxid werden ebenfalls durch Wasserstoff zu Methan reduziert. Eine enge Lebensgemeinschaft aus methanogenen Archaeen und acidogenen Bakterien gewährleistet ein optimales Milieu, in dem sich Wasserstoffneogenese und –Degradation ein Gleichgewicht eingehen um eine Hemmung der Methanogenese durch zu hohe Konzentrationen an organischen Säuren zu verhindern.

Der Prozess lässt sich nicht vollständig sauerstofffrei durchführen, da bei der Fütterung der Fermenter stets geringe Sauerstoffmengen eingebracht werden. Durch Vergesellschaftung der Archaeen mit fakultativ anaeroben Bakterien wird der Sauerstoff jedoch abgefangen und eine Schädigung der strikten Anaerobier verhindert [5].

5.3 Substrat-Inhaltsstoffe

Wesentliche Kenngrößen des Substrats sind die organische Trockenmasse (oTM), die Inhalts- und Fremdstoffe, die Prozesstemperatur, der pH-Wert und das Redoxpotenzial [6].

Anaerobe Bakterien bevorzugen eine hohe Konzentration an organischer Fracht, die in Form von organischer Trockenmasse (oTM) bestimmt wird. Es wird zwischen flüssigen Substraten (oTM < 6 %), Schlämmen (6 – 15 % oTM) und festen Substraten (> 15 % oTM) unterschieden. Unterhalb 2 % oTM wird die aerobe Vergärung präferiert. Oberhalb 40 % oTM muss das Substrat befeuchtet werden, damit der Fermentationsprozess nicht abbricht.

Die organische Trockenmasse beschreibt somit die maximal abbaubare Menge an Material. Es wird nicht zwischen funktionellen Makroverbindungen (wie Fette, Proteine, Zucker) unterschieden, die unterschiedliche Abbauraten aufweisen. Um darüber einen Aussage treffen zu können, wird mit dem chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) gearbeitet. Dieser Wert gibt an, wieviel Sauerstoff zur vollständigen Oxidation der organischen Stoffe zu Kohlendioxid und Wasser benötigt wird. Dieser Wert lässt sehr gute Rückschlüsse auf das Energiepotential des Substrats zu.

Das Substrat bildet ein Gemenge aus suspendierten Partikeln mit variablen festen und flüssigen Anteilen. Diese bestehen aus den Verbindungen der organischen Trockenmasse und aus mineralischen Beimengungen. Je nach Korngröße und Anteil ausfällbarer Salze (z. B. Carbonate) können sie der Anlagentechnik erhebliche Schäden zufügen.

Viel weitreichendere Auswirkungen auf den gesamten Fermentationsprozess können unerwünschte Hemmstoffe haben. Deren Toxizität kann entweder reversibel sein, durch aeroben Prozess unschädlich gemacht werden oder den gesamten Prozess beeinflussen. Teilweise wird die Hemmwirkung auch gezielt für Prozesssteuerung und –Abbruch genutzt. Häufig anzutreffende Hemmwirkung haben Basen, die durch Alkalisalze (Kalium-, Natrium-, Magnesium-, Calcium-Ionen) und Ammoniak gebildet werden können. Hohe Gehalte an gelösten Anionen, wie Nitrit, Sulfat und Carbonat beeinflussen die Lebensdauer der methanogenen Bakterien. Schwefelverbindungen (in Form von Sulfiden und Sulfaten) inaktivieren enzymatische Prozesse durch Ausbildung von Disulfidbrücken. Weiter wirken sich hohe Sulfatanteile negativ aus, da sie das Wachstum von sulfatreduzierenden Bakterien fördern, welche mit den methanogenen Bakterien um das Nahrungsangebot konkurrieren. Freie höherkettige Fettsäuren (ab ca. C12) beeinflussen die Partikelbildung negativ und niedrigere Fettsäuren blockieren die Acetogenese [7].

5.4 Biogas-Zusammensetzung

Die verschiedenen Verunreinigungen im Rohgas können sich negativ auf nachgeschaltete Prozesse (energetische Verwertung, Speicherung, Transport) auswirken. Je nach Fermentationsverfahren weist es hohe Mengen an Kohlendioxid, Sauerstoff, Wasserstoff, Wasserdampf, aber auch Spurenstoffe wie Ammoniak, Alkane, Siloxane und Schwefelwasserstoff auf. Diese Stoffe wirken sich auf unterschiedliche Weise und Stärke auf Kontaktmaterialien der nachgeschalteten Rohrleitungssysteme und Anlagentechnik aus [8].

Hohe Kohlendioxid-Gehalte und damit niedrige Methangehalte werden im Wesentlichen durch hohe Anteile an organischen Anionen (Oxalat, Acetat, Zitat) und freien organischen Fettsäuren bestimmt. Hochmolekulare Fette und Öle wiederum steigern den Methananteil. Auch bewirken bestimmte Prozessparameter, wie ein geringer oTM-Gehalt, niedrige Temperaturen und hohe Drücke, dass vermehrt Kohlendioxid in Form von Carbonat im Substrat gelöst wird und der Methangehalt steigt.

Wasserstoff ist für viele Wasserstoff-verbrauchende Prozesse während der Fermentation notwendig (Fettsäureabbau, Methanogenese, Sulfatreduktion). Wie bereits oben erwähnt hemmen jedoch hohe Wasserstoff-Gehalte die Decarboxylierung der Propionsäure [9]. Der optimale Wasserstoffgehalt definiert sich aus der Bindung von Wasserstoff an Wasserstoffübertragenden Co-Enzymen (NADH/H⁺) und dem frei verfügbaren gasförmigen Wasserstoff (H₂). Hier bildet sich ein spezifisches Gleichgewicht, ausgedrückt im Wasserstoffpartialdruck, welcher für die verschiedenen Fermentationsprozesse variieren kann. Üblicherweise bewegt sich der Wasserstoffgehalt um die 0,5 % [4].

Viele der beim Biogas-Prozess beteiligten Bakterien sind fakultativ anaerob (z. B. acidogene Bakterien), das heißt sie vertragen einen geringen Anteil an Sauerstoff. Strikt anaerobe Bakterien (wie die methanogenen Bakterien) wer-

den durch Sauerstoffeintrag gehemmt. Die gleichzeitige Aktivität der fakultativ anaeroben Bakterien verstoffwechselt den Sauerstoff und Verhindert somit die Hemmung. Normalerweise werden Sauerstoffgehalte bis 2 % als unproblematisch betrachtet. Problematische Sauerstoffkonzentrationen können bei der Befüllung des Fermenters auftreten, was eine angepasste Fütterungstechnologie erfordert.

Unterhalb des Gas-Taupunktes kondensiert Wasser an den Kontaktmaterialien und begünstigt die Wasserkorrosion. Sie entsteht durch im Wasser gelöste, reaktive Inhaltsstoffe, wie Salze, Mikroorganismen und organische Verbindungen. Besonders hohe Kohlendioxid-Gehalte führen zu einer pH-Wert-Erniedrigung, die unterhalb von pH 4 Eisen korrodieren. Hohe Sauerstoffgehalte führen bei Anwesenheit von Wasser zu Schwermetall-Oxidhydraten (v.a. bei Fe, Cu, Pb, Ni), welcher sich in Form von Lochfraß in Metalllegierungen bemerkbar macht. Die Anwesenheit von Wasser begünstigt auch die Absorption von Wasserstoff in die Materialien, welche zu Rissbildung (Hydrogen Induced Cracking, HIC) führen kann. All diese Prozesse werden wesentlich von physikalischen Parametern, wie Temperatur, Druck und Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst.

Besonders aggressiv auf die Materialien wirkt sich Schwefelwasserstoff aus. Mit Wasser reagiert er zu schwefeliger Säure, welche mit Metallen (Ag, Fe, Cu, Ni, Messing) schwer lösliche Sulfide bildet. Nicht nur metallische Bestandteile sondern auch organische Materialien, wie Schmieröle oder Fette werden von Schwefelwasserstoff verunreinigt und verlieren dadurch ihre Schutzfunktion.

Ammoniak wird durch Reaktion mit Wasser zu einer schwachen Base, die die Wasserstoffabsorption in Materialien verstärken kann. Einige Kunststoffe quellen auch bei Anwesenheit von Ammoniak auf und verlieren ihre Druckstabilität.

In geringen Mengen treten Siloxane auf, die vermutlich aus Entschäumern, Reinigungsmitteln und Fermenterbeschichtungen stammen. Diese werden im Verbrennungsprozess von nachgeschalteten Gasmotoren zur Energiegewinnung zu scharfkantigen, mikrokristallinen Silikaten umgewandelt und schädigen Ventile und Kolben durch Abrasion [7].

5.5 Analytik und Monitoring

Der Prozess der Biogasbildung ist ein hochkomplexer, biotechnologischer Prozess, welcher zu höchst unterschiedlichen Methangaskonzentrationen und –Qualitäten aufgrund der Heterogenität der Substrate aus Biomasse führt. Die Gasausbeute und –Qualität hängt von der gelösten Trockenmasse, der Suspensierbarkeit der Substratteilchen, der Zusammensetzung und den Prozessbedingungen ab.

Teilweise können im Vorfeld erhobene Analysedaten und kontinuierlich erhobene Messergebnisse während der Fermentationsprozesse aufwendige Reini-

gungsstufen verhindern, da bereits proaktiv in den Fermentationsprozess eingegriffen werden kann.

Dies erfordert umfassende Kenntnis über Messstrategien, Kenngrößen und zulässige Grenzwerte, bzw. Außer-Kontroll-Situationen. Bezugsgrößen für Rohbiogas, sowie eine optimale Biogasqualität zur Einspeisung (Reingas) sind in Tabelle 4 dargestellt. Für die Einspeisung muss das Gas technisch frei von Nebel, Staub und Flüssigkeit sein. Das Biogas darf keine Komponenten und/oder Spuren enthalten, die einen Transport, eine Speicherung oder eine Vermarktung behindern oder eine besondere Weiterbehandlung erfordern.

Tabelle 4:
Qualität von Roh- und Reingas aus Biomasse [10; 11].

Parameter	Rohgas aus		Reingas *
	Nachwachsenden Rohstoffen	Bioabfall	
Methan	50 – 55 %	60 – 70 %	≥ 90 % (Erdgas L) ≥ 95 % (Erdgas H)
Kohlendioxid	45 – 50 %	30 – 40 %	≤ 6 %
Stickstoff	0 – 2 %		-
Sauerstoff	0 – 1 %		≤ 3 % (trockene Netze) ≤ 0,5 % (feuchte Netze) ≤ 0,001 % (erwünscht)
Wasserstoff	< 200 ppm		≤ 5 ppm
Schwefelwasserstoff	< 3000 mg/m ³	< 30.000 mg/m ³	< 5 mg/m ³ (Mittel) < 10 mg/m ³ (Spitze)
Ammoniak	< 1 mg/m ³	< 10.000 mg/m ³	-
Siloxan	< 100 mg/m ³ (< 30 mg/m ³ Silizium _{absolut})		≤ 5 mg/m ³ (empfohlen)
Kohlenwasserstoffe	< 100 ppm		< Kondensationspunkt
Wasser	gesättigt (100 % r. H ≈ 24 g/m ³ bei 1 bar und 20 °C)		< Kondensationspunkt: 50 mg/m ³ (< 16 bar Gasdruck) 200 mg/m ³ (≥ 16 bar Gasdruck)

*Technische Mindestanforderungen für die Auslegung und den Betrieb des Netzanschlusses dezentraler Erzeugungsanlagen zur Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz: DVGW-Arbeitsblatt G260 – Gasbeschaffenheit; DVGW-Arbeitsblatt G262 - Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung Gasanlagen – Instandhaltung.

Abgesehen von den physikalischen Parametern Gasvolumen und -Volumenstrom, Gasfeuchte, Gas- und Substrattemperatur, Fütterungs- und

Gasdruck werden online nur wenige typische chemische Messgrößen während des Fermentationsprozesses ermittelt. In der Gasphase sind das üblicherweise der Kohlendioxid- und Methangehalt, der Sauerstoff-, Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgehalt.

Der Methan- und Kohlendioxidgehalt in der Biogasphase kann kontinuierlich über diskrete Wellenlängen in der NDIR-Spektroskopie, Wärmeleitfähigkeitsmessung oder Ultraschall-Durchflussmessung ermittelt werden [12]. Für Methan bietet sich auch ein diskontinuierliches Verfahren über Flammenionisationsdetektion (FID) an, bei dem ein definierter Gasstrom abgezweigt wird [Methodensammlung]. Der Sauerstoffgehalt wird mit einem elektrochemischen Sensor, bei dem an einer Bleianode oxidative Vorgänge gemessen werden, oder mit einem paramagnetischen Sensor, bei dem die hohe charakteristische Polarisierung des Sauerstoffs in einem elektromagnetischen Feld (Suszeptibilität) gemessen wird [13]. Wasserstoff wird amperometrisch durch Ermittlung des Wasserstoffpartialdrucks im Substrat oder elektrochemisch mittels Palladium-basierter Sensoren im Gas bestimmt [Methodensammlung, AMT Analysenmesstechnik/ Handy-Download]. Die Konzentration des Schwefelwasserstoffs kann über UV-Detektion oder durch elektrochemische Sensoren erfolgen. Beide Messmethoden werden auch von den Signalen des Wasserstoffs überlagert, was eine präzise Kalibrierung auf die diskreten Messwerte der Sensoren erfordert [12].

In der Substratphase werden üblicherweise der pH-Wert und das Redoxpotenzial online ermittelt. Prozesstechnisch optimale Zielwerte für organische Säuren liegen bei 1000 mg/kg Essigsäure und 250 mg/kg Propionsäure. Werte über 2000 mg/kg Essigsäureäquivalent hemmen die Fermentation. Das pH-Wert Optimum für methanogene Bakterien liegt bei 6,8 – 8,2. Wird mit einem zweistufigen Verfahren gearbeitet, bei dem in einem Vorfermenter zunächst die acidogenen Bakterien aktiv sind, so kann dieser bei pH 5,0 bis 6,3 betrieben werden. Üblicherweise halten natürliche Carbonat- und Ammonium/Ammoniak-Puffer das pH-Wert Optimum aufrecht. Das Verhältnis der Summe organischer Säuren zum pH-Wert Optimum als Indikator für die Pufferwirkung (FOS/TAC – flüchtige organische Säuren zu total anorganic carbon) sollte unter 0,3 liegen [14]. Der FOS/TAC-Wert kann derzeit nur im Laborverfahren ermittelt werden, da die Analytik der organischen Säuren sehr aufwendig ist. Der pH-Wert ist online bestimmbar. pH-Elektroden sind robuste Glaselektroden, welche die Nernst-Spannung gegenüber einer Referenzelektrode bestimmen [15]. Sie werden diskontinuierlich eingesetzt, d. h. in einem definierten Zeitintervall werden automatisiert Substratproben in einen Probennehmer abgezweigt und vermessen. Dies ist notwendig, da die Elektrode nach dem Vorgang zur Regeneration gespült und recalibriert werden muss.

Das Redoxpotenzial wird mit einer potentiometrischen Elektrode aus Gold oder Platin bestimmt. Für die Aufrechterhaltung der Bakterienaktivität sind niedrige Redoxpotenziale von -300 bis 330 mV optimal. Im Fermenter treten auch höhe-

re Redoxpotenziale auf. Die Messung erfolgt kontinuierlich im Substratstrom oder diskontinuierlich parallel zur pH-Wert-Bestimmung [6].

Für viele andere Kennzahlen müssen Gas- und Substratproben für die offline-Analyse im Labor gezogen werden. Eine umfangreiche Sammlung an analytischen Labormessmethoden zur Bestimmung der Biomassesubstrate und Biogasqualitäten wurde in einer Schriftreihe für die „Energetische Biomassenutzung“ zusammengestellt [16], z. B. Bestimmung organischer Spurenstoffe (Volatile organic compounds VOC, Schwefelorganische Stoffe, Siloxane) mittels Gaschromatographie, titrimetrisches FOS/TAC-Verfahren, Bestimmung der organischen Säuren mittels Ionenchromatographie oder Hochleistungsflüssigchromatographie, Nasschemischer Aufschluss zur Ammoniakbestimmung, Protein-Gehalt mittels TOC/TN-Analyzer (Total organic compound/ Total nitrogen - Chemo-Luminiszenz).

II. **Eingehende Darstellung**

Teilvorhaben B:

Schwefelorganische Verbindungen als Markersubstanzen für die Biogasqualität und Entwicklung eines angepassten, schwefelselektiven Sensors

1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

1.1 Individuelle Fragestellung

Die Komplexität des Biogasprozesses bedingt unterschiedliche Qualitäten von Methangas hinsichtlich Konzentration, Nebenprodukte und Reinheit. Die Biogasausbeute ist derzeit kaum zu steuern, da die Natur der unterschiedlichen Substrate zu einem bisher kaum kontrollierten Fermentationsprozess führen. Von besonderem Interesse waren flüchtige organische Verbindungen (VOC), die als Vorstufe für unerwünschte Gas-Kontaminanten fungierten. Über die Generierung von VOCs und deren Beitrag zu einer konstanten Gasqualität ist bisher wenig bekannt. Ein besonders unerwünschter Vertreter dieser Nebenprodukte ist der Schwefelwasserstoff (H_2S), der neben korrosiven Eigenschaften für nachgeschaltete Bauteile auch unangenehm riecht und toxisch ist.

H_2S steht am Ende einer Kette aus Substrat-Abbauprodukten. Ein Teil des Projektes beschäftigte sich mit der Identifizierung der Edukte und Zwischenprodukte. Hier lag der Fokus auf der Gruppe der organischen Schwefelverbindungen, mit der grundlegenden Untersuchung der Beziehung zwischen der mikrobiellen Aktivität im Substrat und der Bildung von flüchtigen organischen Schwefelverbindungen in der Gasphase. Des Weiteren sollten erste Erkenntnisse zum Bildungsmechanismus der organischen Schwefelverbindungen gewonnen werden. Darauf aufbauend sollte ein angepasster schwefelselektiver Sensor entwickelt werden, der den Gasbildungsprozess begleiten kann, um das Fermentationsoptimum (minimaler H_2S -, maximaler Methangasgehalt) zu erreichen. Sensoren für die Endstufe H_2S selbst sind am Markt verfügbar. Es gibt aber keine Sensoren, die eine kontrollierte Überwachung des Bildungsprozesses abbilden.

Der derzeitige Prozess erfordert nach der Biogas-Fermentation die Implementierung von umfangreichen Gasreinigungs- und Anreicherungsverfahren. Ein selektiver Sensor für die Detektion der H_2S -Vorstufen würde es ermöglichen, regelungstechnisch in den Fermentationsprozess einzugreifen. Durch die sensorgestützte Steuerung von substratunabhängigen Biogasprozessen können zukünftig Außer-Kontroll-Situationen verhindert werden. Die hierfür im Projekt anvisierte Technologie basiert auf keramischen Halbleitersensoren mit einer entsprechend angepassten Mess- und Regelungstechnik.

1.2 Spezifischer Stand der Technik

1.2.1 Schwefelwasserstoff und schwefelorganische Verbindungen

Nebenprodukte der Biogasfermentation sind Schwefelwasserstoff (H_2S) und schwefelorganische Verbindungen. Unter anaeroben Bedingungen verläuft deren Bildung parallel zur Methangasbildung. Durch Degradation von Proteinen werden schwefelorganische Aminosäuren (v.a. Cystein und Methionin) gebildet und durch mehrstufige enzymatische Prozesse zunächst zu Thiolen und Sulfiden, dann anschließend zu H_2S abgebaut. Bild 1 skizziert die Bildungswege zu Methanthiol und Schwefelwasserstoff [17].

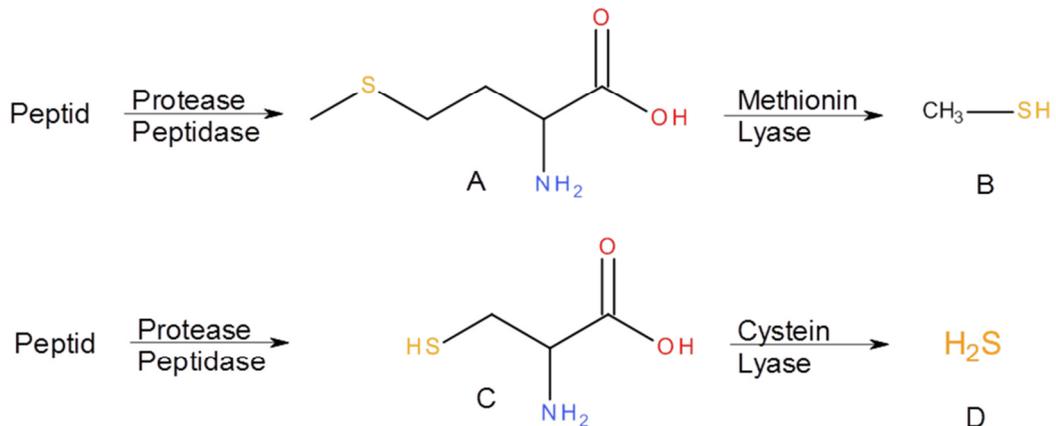


Bild 1:
Skizze von Proteinen zu MT und H_2S (A Methionin, B Methanthiol, C Cystein, D Schwefelwasserstoff).

Dimethylsulfid entsteht in einem gesonderten Mechanismus unter leicht oxidativen Bedingungen. Fakultativ anaerobe Bakterien sind in der Lage H_2S und Methanthiol bei Anwesenheit von Methylendonatoren (z.B. methoxylierte Aromaten aus Huminsäuren) zu methylieren und Dimethylsulfid zu bilden. Die Reaktionsmechanismen sind in Bild 2 beschrieben [17; 18].

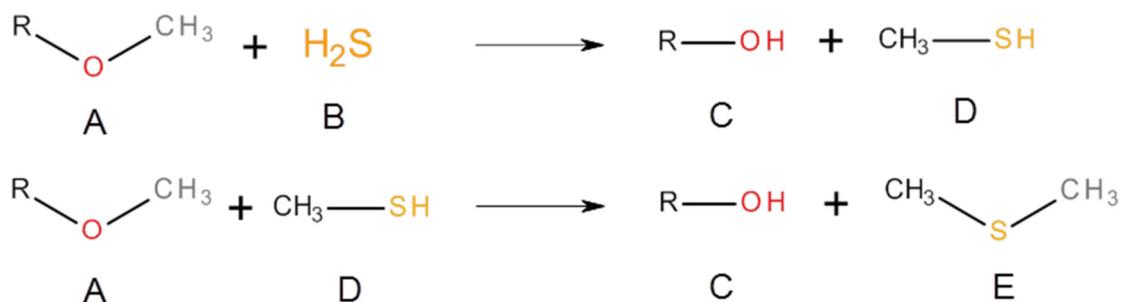


Bild 2:
Bildung von Methanthiol und Dimethylsulfid; (A Methoxy-Verbindung (Rest: Aromat, Aliphath), B Schwefelwasserstoff, C Alkohol, D Methanthiol, E Dimethylsulfid).

Als weitere typische schwefelorganische Nebenprodukte bei der Biogasfermentation wurden in vorhergehenden Studien Schwefelkohlenstoff (CS₂), Carbonylsulfid (COS), längerkettige Thiole (Ethanthiol, Propanthiol), Polysulfide (Dimethyldisulfid, Alkyldisulfide, Dimethyltrisulfid und Alkyltrisulfide) und Thiophene (Thiophen, Methyl-/Ethylthiophen) identifiziert [19; 20]. H₂S und die schwefelorganischen Verbindungen CS₂, COS, Methanthiol, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid traten in den genannten Studien je nach Fermentationsprozess in unterschiedlichen Konzentrationen auf. Bei Einsatz von reinem Pflanzensubstrat wurden tendenziell relativ geringe H₂S-Konzentrationen (60 – 200 ppm), hingegen hohe Konzentrationen an kleinen schwefelorganischen Verbindungen (bis ca. 180 ppm) gemessen. Wurden Anteile an tierischem Faeces mit fermentiert, so stiegen die H₂S-Werte bis auf 2.500 ppm. Kleine schwefelorganische Verbindungen wurden hingegen nicht nachgewiesen.

Das Auftreten von kleinen schwefelorganischen Verbindungen und die Formation von H₂S hängen von unterschiedlichen Fermentationsbedingungen ab. Die Degradation von Methanthiol (als Repräsentant der kleinen schwefelorganischen Verbindungen) resultiert in der Bildung von H₂S und Methan unter Einwirkung methanogener Mikroorganismen. Dieser Abbau ist kinetisch begünstigt, da die freiwerdende Energie durch die Hydrierung von Methanthiol doppelt so hoch ist wie die Energie aus dem eigentlichen Methanthiol-Metabolismus. Einfluss auf die bevorzugte Bildung von H₂S oder Methanthiol haben der pH-Wert, die Temperatur und das Substrat. Bei tendenziell niedrigeren Prozesstemperaturen (bis ca. 38 °C) treten bevorzugt mesophile Mikroorganismen auf, die mit der Bildung von Methanthiol korrelieren. Steigen die Prozesstemperaturen bis auf 55 °C werden thermophile Mikroorganismen bevorzugt. Gleichermaßen wird H₂S verstärkt gebildet [21; 22; 23; 24].

Einen ganz entscheidenden Einfluss auf die Bildung von Methanthiol und H₂S hat der pH-Wert. Saure Bedingungen (≤ pH 5,5) bewirken ein verstärktes Auftreten sowohl von H₂S als auch von kleinen schwefelorganischen Verbindungen. Ein pH-Wert über 8 verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite längerkettiger schwefelorganischer Verbindungen und Polysulfide. Die Ursache liegt in der Absorption von temporär gebildeten Methanthiol und H₂S aus der Aminosäuredegradation im Substrat und die Verhinderung der Freisetzung in die Gasphase [25; 26]. Bild 3 stellt das Formelgleichgewicht aus gebildetem H₂S, bzw. Methanthiol, und dem zugehörigen wasserlöslichen Hydrosulfid dar.

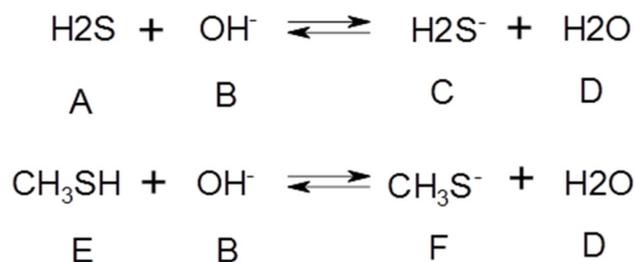


Bild 3

Absorption von Methanthiol und Schwefelwasserstoff im Substrat (A Schwefelwasserstoff, B Hydroxid-Ion, C Hydrosulfid-Ion, D Wasser, E Methanthiol, F Methiolat-Ion).

1.2.1 Technische Sensorik

Die technische Sensorik des Biogases als Steuerungselement für eine optimierte Prozessführung würde eine kontinuierliche und kostengünstige Möglichkeit darstellen. Der Nutzen des Einsatzes von Schwefelwasserstoff und Organoschwefel selektiven Sensoren ist unumstritten. Denkbare Prinzipien der Chemosensorik sind Wärmeleitfähigkeitsdetektion, Spektrometrie, Elektrochemie und Paramagnetische Sensorik. Einen Überblick der Detektionsprinzipien und der Zielgase gibt Tabelle 5. Eignung der Gassensoren für die Analyse von Biogas [16]. Derzeit gibt es jedoch noch keinen flächendeckenden Einsatz, da relevante Kennwerte für Schwellenwertregelungen noch nicht existieren. Auch stehen viele technologische Möglichkeiten noch auf der Ebene der Forschung und können noch nicht serienreif angeboten werden.

Tabelle 5:
Eignung der Gassensoren für die Analyse von Biogas [16].

Messverfahren	CH ₄	CO ₂	O ₂	H ₂ S
Wärmeleitfähigkeitssensor	X	X		
NIR - Spektroskopie	X	X		
UV - Spektroskopie				X
Elektrochemische Gassensoren			X	X
Paramagnetische Gassensoren			X	

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass flüchtige organische Verbindungen, zu denen die schwefelorganischen Verbindungen gehören, derzeit messtechnisch mit einem geeigneten Gassensor nicht erfasst werden. Als Ausgangsbasis für Detektion von schwefelorganischen Verbindungen eignen sich sog. VOC-Sensoren auf Metalloxidbasis. Diese Sensoren werden bereits zur Lüftungsregelung in Innenräumen und für Fahrzeug-Lüftungsklappen eingesetzt.

Metalloxid-Sensoren bestehen aus einem Halbleiter, der mit einer sensitiven keramischen Schicht belegt ist. Diese Keramiken werden aus kalzinierten und getemperten Metalloxiden gebildet. Übliche Keramiken bestehen aus Metalloxiden der III und IV. Hauptgruppe (z.B. Al₂O₃, SnO₂, GeO₂) oder aus den Nebengruppenelementen (z.B. WO₃, AgO, CuO). Diese werden zur Steigerung der Sensitivität dotiert (z.B. Pd, Pt, Au).

Darunter liegen Edelmetall-Elektroden (Platin, Gold...) Üblicherweise werden die Sensoren mit Betriebstemperaturen von 200 bis 400 °C beheizt um einen Regeneration (Adsorption und Desorption der Gase) zu bewirken.

Das Messprinzip liegt im Anlegen einer Eingangsspannung und Messung der elektrischen Leitfähigkeit, bzw. des Widerstands als charakteristischen Wert. Bei Adsorption

eines Zielgases ändert sich die Leitfähigkeit je nach Eigenschaften des Analyten. Da üblicherweise durch die Adsorption Elektronen in die Keramikschichten eingebracht werden steigt die Leitfähigkeit. Metalloxid-Halbleiter sind somit n-Typ-Halbleiter [27; 28; 29].

1.2.2 Mikrobiologie

Der Abbau von organischem Material in einer anaeroben Umwelt erfolgt abhängig vom der jeweiligen Substratqualität und den Umgebungsbedingungen auf unterschiedlichen Wegen, in denen einzelne Abbaustufen kaskadenförmig aufeinander folgen und mit anderen Abbauwegen synergistisch oder antagonistisch ineinandergreifen können (siehe Kapitel 5.2) Bei der Biogasfermentation stellt die Methanogenese nur eine dieser komplexen Stoffwechsellkaskaden dar. Der gewünschte Schlusspunkt in Form der Methanfreisetzung wird von so genannten methanogenen Mikroorganismen (spezialisierte Bakterien und Archaeen) durchgeführt, setzt mehrere vorangehende Abbauschritte voraus, wobei nicht alle Prozesse, die während der Biogas-Fermentation auftreten auch zur Methanogenese beitragen. So werden parallel zu den methanbildenden Prozessen organische Schwefelverbindungen in der Desulfuration ebenfalls über mehrere Stufen zu H_2S abgebaut, das wiederum je nach Substrat und Prozessführung nur Intermediärprodukt für die Desulfuration oder die Sulfid-Oxidation oder (unerwünschtes) Endprodukt sein kann (siehe Bild 4). Die Prozesse, die zur Methanbildung führen, können durch Ungleichgewichte (z.B. Übersäuerung) oder auftretende Produkte (zu große Mengen H_2S) gestört werden. Aufgrund der verschiedenartigen Fermentationssubstrate und der Vielzahl an unterschiedlich beteiligten Mikroorganismen besteht aber eine hohe Wahrscheinlichkeit an einer positiven Beeinflussbarkeit des Gesamtprozesses.

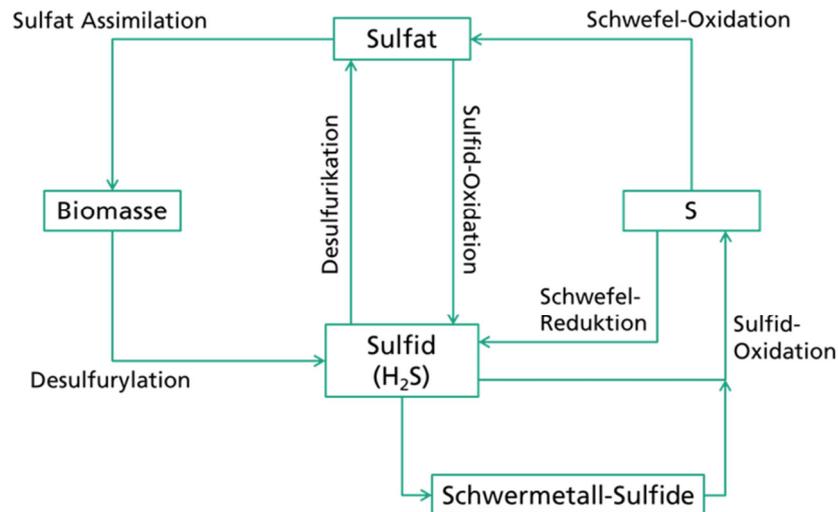


Bild 4
Schwefelkreislauf.

Die Einzelheiten des gesamten Prozesses in der Biogas-Fermentation sind nach wie vor nur in seinen Grundzügen verstanden. Die beteiligten Organismen werden in zunehmenden Maße identifiziert [30; 31; 32; 33; 34], wobei hier neben „klassischen“ mikrobiologischen Analyseverfahren (wie anaerobe Kulturtechniken) im größer werdenden

Umfang neue oder aufgrund der technischen Möglichkeiten wesentlich verbesserte Verfahren wie etwa verschiedene Methoden der phylogenetischen Analyse oder auch Gensonden angewendet werden [35; 36; 37; 38; 39]. Hinzu kommen bildgebende Verfahren wie die Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierung (FISH) die auch einen Einblick in die räumliche Verteilung der Mikroorganismen gewähren [40].

Trotz aller Fortschritte bleibt die Analyse der Biogasfermentation sehr problembehaftet. Das Substrat in den Fermentern enthält Lignin, Huminstoffe und phenolische Substanzen, die insbesondere die DNA-basierten Techniken empfindlich stören können [41]. Das Anzüchten von Mikroorganismen, die obligat anaerob sind, ist mit hohem Aufwand verbunden. Die Medien, die zur Anzucht benötigt werden, sind in der Zusammensetzung oft deutlich komplexer als die meisten Nährmedien für aerotolerante Bakterien und kommen hierbei stets nur den Bedürfnissen eines relativ schmalen Bereichs der Artenvielfalt nach.

Ein weiterer möglicher Ansatz für eine Annäherung an das Thema stellt die Auswahl bestimmter Leitorganismen dar, die zwar nicht ein vollständiges Abbild liefern, aber über einfachere Analytik nachgewiesen und quantifiziert werden können und somit einen Überblick über die Prozesse geben. Die Auswahl bestimmter Leitorganismen findet an anderer Stelle seit Langem Anwendung. Ein bekanntes Beispiel ist *Escherichia coli*, die als Darmbakterium nur ein Organismus von vielen darstellt, aber wegen des leichten Nachweises als Leitorganismus für fäkale Verunreinigungen dient. Eine Anwendung im Bereich der Biogaserzeugung ist derzeit aber nicht bekannt.

In einem ähnlichen Ansatz werden nicht einzelne Spezies oder Gruppen genetischer Verwandtschaft nachgewiesen, sondern Gruppen, die durch bestimmte Stoffwechselwege definiert werden. Es werden Gensonden verwendet, mit denen letztlich die Fähigkeit nachgewiesen wird, Enzyme für bestimmte Stoffwechselprozesse zu bilden. [42].

1.3 Bezug zu den individuellen Vorhabens-Zielen

Der individuelle Fokus des vorliegenden Projektes (im Rahmen des gesamten Verbundprojektes Bio-iSensor) lag auf der chemisch-analytischen und mikrobiellen Untersuchung der Bildungswege schwefelorganischer Verbindungen bei der Produktion von Biogas, sowie die Entwicklung eines selektiven Sensors zur Detektion schwefelorganischer Zwischenstufen für die Reinheitskontrolle von Biogas.

1.4 Konzeption/ Testdesign

Die Untersuchungen waren in drei Felder untergliedert – eine empirische Fallstudie, eine technologische Entwicklung und eine analytische Laborstudie.

In der Fallstudie wurden drei reale Biogasanlagen mit unterschiedlicher Verfahrenstechnologie und Biomasse untersucht. Für die Feldstudien stellten sich drei externe Partner zur Verfügung. Es handelte sich dabei um eine kommunale Großkläranlage mit sehr geringen Trockensubstratanteil, deren Fermenter mit Mischsubstrat verschiedener Einleiter beschickt wurde, einen regionalen Entsorger für Haushalts-Bioabfälle mit sehr hohem

Trockensubstratanteil und um eine klassische landwirtschaftliche Anlage mit mittlerem Trockensubstratanteil für die Vergärung von Putenmist und Maishäcksel. Die Kläranlagenfermenter und die landwirtschaftliche Anlage wurden regelmäßig beschickt, wobei der Zustrom zu den Faulbehältern kontinuierlich erfolgte und die landwirtschaftliche Anlage einmal täglich beschickt wurde. In beiden Fällen wiesen die Anlagen eine theoretische Verweilzeit auf, da das Substrat ständig mit Frischsubstrat vermengt und dieselbe Menge abgezogen wurde. Die Fermentation verlief somit kontinuierlich auf gleichbleibendem Niveau mit konstanter Biogas-Qualität und -Ausbeute.

Anders die Entsorgeranlage: Sie wurde 4 Wochen lang im Batch-Verfahren betrieben, bis die Biomasse-Fermentation vollständig beendet war. Der Fermentationsprozess verlief entlang verschiedener Phasen - Initiierung, Produktionsphase, Abklingphase – mit schwankender Biogas-Qualität und -Ausbeute.

Die Technologieentwicklung konzentrierte sich auf die Untersuchung und Weiterentwicklung von Metalloxidsensoren auf die Detektion von gasförmigen, schwefelorganischen Stoffen. Die Sensoren wurden sowohl an einem Gasprüfstand unter definierter Testgasatmosphäre untersucht um sie zu spezifizieren, als auch an der Laborfermenter-Anlage um den realen Einsatz zu simulieren.

Die analytische Laborstudie adressierte die Vorstufen bei der Bildung von Schwefelwasserstoff in der Biogas-Phase. Der Fermentationsprozess wurde in einem Laborfermenter mit zwei identischen Parallelreaktorsystemen durchgeführt, die unterschiedlich gesteuert werden konnten. Als Substrat lag Rindergülle vor, die über die gesamte Projektlaufzeit aus derselben Quelle erhältlich war. Aus der Gasphase über dem Substrat wurden Proben zu unterschiedlichen Fermentationsphasen entnommen und auf die Bildung von schwefelorganischen Verbindungen untersucht.

1.5 Fallstudien

Bei den untersuchten Real-Biogasanlagen handelte sich um eine kommunale Großkläranlage, einen regionalen Entsorger für Bioabfälle und um eine klassische landwirtschaftliche Anlage. Die Bauart der drei Anlagen und deren Substratzusammensetzung werden im Folgenden dargestellt.

1.5.1 Anlagentechnik

1.5.1.1 Landwirtschaftliche Anlage

Die Anlage bestand aus zwei Fermentern, wovon der erste den Hauptfermenter bildete, der manuell mehrfach täglich (ca. 4- bis 5-mal) beschickt und das Substrat danach in den Nachfermenter geführt wurde. Beide Fermenter bestanden aus einem Innen- und Außenring. Das Substrat wurde in den Innenring beschickt und lief danach im Überlaufverfahren in den Außenring.

Das Substrat bestand im Mittel aus 34 % Puten-Mist (Einstreu), 20 % Grasschnitt und 45 % Maishäcksel. Die Inhaltsstoffe des Substrats setzten sich zum größten Teil aus pflanzlicher, zellulosehaltiger Biomasse mit einem geringen Zusatz an tierischen Proteinen zusammen.

Im Schnitt wurden 100 t Frischsubstrat pro Tag zugeführt. Die theoretische Verweilzeit betrug 150 Tage. Der Trockensubstratgehalt betrug 12 % mit einem pH-Wert von 8,2. Die Substrattemperatur betrug 55 °C. Zur Fällung von Schwefelwasserstoff wurden 300 L Eisenchlorid pro Tag (ca. 10 %) zugesetzt.

1.5.1.2 Kommunales Klärwerk

Das Klärwerk betrieb 4 Faulbehälter, wovon wechselweise 3 aktiv waren und einer redundant gehalten wurde. Das Fassungsvermögen je Faulbehälter betrug 14.500 m³. Die Beschickung erfolgte kontinuierlich automatisch auf halber Fermenterhöhe. Mittels eines Mischers erfolgte ca. alle 2 Stunden eine komplette Umwälzung des Substrats.

Das Substrat selbst setzte sich zusammen aus dem Primärschlamm, mit einem Trockensubstratgehalt von 0,5 bis 2 %, und dem Sekundärschlamm, mit einem Trockensubstratgehalt von ca. 0,8 %. Den Faulbehältern wurden ca. 80 m³/h Rohschlamm-Gemisch aus eingedicktem Primär- und Sekundärschlamm mit ca. 4 – 5 % Trockensubstratgehalt, frisch zu dosiert. Da es sich in erster Linie um humane Fäkalien handelte, war der Proteingehalt hoch. Bei hoher Umwälzgeschwindigkeit führen hohe Proteingehalte zu Schaumbildung. Daher wurde ein Entschäumer zugesetzt, um dem Prozess entgegenzuwirken. Die Substrattemperatur betrug 38 °C, der pH Wert lag bei 8,4. Die theoretische Verweildauer betrug 20 Tage.

In dem jeweiligen Faulbehälterkopf erfolgte die Gasabnahme. In Summe wurden pro Stunde ca. 1700 m³ mit einem Systemdruck von 3 bis 4 bar entnommen und als Mischgas der Gasreinigung zugeführt. Zunächst wurde das Gas über ein Kiesbett zur Entwässerung abgeleitet. Danach erfolgte die eigentliche Reinigungsstufe in einer Mischbett-Festphase bestehend aus dotierter Aktivkohle und Eisenoxid-Granulat. Das Gas wurde anschließend in einem Niederdruckbehälter bis zum eigentlichen Verbrauch im BHKW zwischengespeichert.

1.5.1.3 Regionaler Entsorger

Der regionale Entsorger betrieb eine Trockenfermentationsanlage bestehend aus vier Containern mit den Dimensionen 30 m Länge, 5 m Breite und 4 m Höhe (ca. 600 m³). Diese wurden wechselweise im Batch-Verfahren betrieben. Je Container erfolgte alle drei Wochen eine neue Beschickung bis ca. die Hälfte des Containers befüllt war. Die Fermentationsdauer betrug je Container 20 Tage, zuzüglich einem Tag mit Abfahren des Altsubstrats, Entleerung des Containers und Neubeschickung.

Das Substrat setzte sich überwiegend aus Bioabfall, Gehölze und Grasschnitt zusammen. Die Trockenmasse war mit 60 % sehr hoch. Der pH-Wert schwankte im schwach basischen Bereich. Unmittelbar nach der Beschickung und dem Verschließen des einzelnen Containers wurde kurzzeitig Sauerstoff in das System eingeblasen, um durch oxidative Gärung eine Starttemperatur von 40 °C zu erreichen. Nach dem Abschalten der Sauerstoffzufuhr sank der Sauerstoffanteil im Container aufgrund dessen aktiven Verbrauchs relativ rasch (wenige Stunden) auf unter 1 %. Die aerobe Phase wurde beendet. Die anaerobe Gärung begann.

Das sich bildende Methangas wurde aus den Kopfräumen der Container entnommen und in einer Sammelleitung als Mischgas zusammengeführt. Das entstandene Gas bil-

dete in den Leitungen einen Systemdruck von 0,55 bar. Nicht unmittelbar genutztes Gas wurde in einem Gasdruckballon mit einem Innendruck von 1 bis 2 bar gesammelt. Das aktuell benötigte Gas wurde in einem Aktivkohlebett gereinigt und für den Betrieb eines BHKWs verwendet.

1.5.2 Material und Methoden

Die Methoden untergliedern sich in eine Probenahme vor Ort und der anschließenden instrumentellen Analyse im Labor.

1.5.2.1 Probenahme vor Ort

Die Probenahme erfolgte gemäß DIN EN ISO 16000-5:2007 [43]. Mittels eines Gasprobennehmers (Sarstedt-Group, DESAGA GS-301) wurden aus der Gasphase definierte Mengen an Gas (0,5 bis 2 NL) entnommen und auf einen Adsorber (Tenax-TA®, siehe Bild 5) gezogen. Das Material ist geeignet flüchtige organische Verbindungen (VOC, volatile organic compounds) zu adsorbieren.



Bild 5:
Tenax-TA®-Tube zur Adsorption von flüchtigen organischen Verbindungen.

Der jeweilige Probenahmeort wurde durch die Bedingungen vor Ort bestimmt. Die Parameter für die Auswahl waren:

- Gasfeuchte: der Adsorber verträgt Gasfeuchte bis 80 %,
- Gasdruck: Handhabbarkeit, Bedienung der Pumpe,
- Zugänglichkeit: in Absprache mit dem Betreiber,
- Kontaminationsgefahr: Minimierung der Exposition am Ansaugort.

1.5.2.2 Probenahme an der landwirtschaftlichen Anlage

In der landwirtschaftlichen Anlage wurde zunächst versucht die Gasproben aus der direkten Gasphase über dem Substrat zu entnehmen. Da das Gas nahezu 100 % Feuchte aufwies wurde das Probenahme-Röhrchen so stark kontaminiert, dass das Adsorbentmaterial zerstört wurde.

Bild 6 zeigt ein kontaminiertes Röhrchen, welches einer zu hohen Gasfeuchte im Fermenter ausgesetzt war. Die Schwarzfärbung deutet auf feste, schwefelhaltige Niederschläge hin.



Bild 6:
Mit Feuchtigkeit und schwefelhaltigen Niederschlägen kontaminierter Adsorber.

Der neu gewählte Standort für die Probenahme lag am Ende der zusammengeführten Rohrsysteme des Vor- und Hauptfermenters, kurz vor der Einspeisung in die Generatoren. Es wurden zwei Probenahme-Zeitpunkte gewählt. Der erste erfolgte vor der täglichen FeCl_3 -Fällung, der zweite ca. 4 h nach der Fällung. In der Zuführung kondensierte mit Hilfe einer Kondensat-Falle die Gasfeuchtigkeit auf unter 5 vol % aus. Somit konnte hier eine wasserfreie Probenahme gewährleistet werden. Das Mischgas hatte eine mittlere Temperatur von 25 °C und wurde direkt in mehrere BHKWs eingespeist.

In diesem Fall war es möglich das ungereinigte Rohgas direkt in das BHKW einzuspeisen, da die Entstehung von korrosivem Schwefelwasserstoff durch die direkte Zugabe von FeCl_3 in das Substrat unterbunden wurde. Zum Zeitpunkt der Probenahme lag der H_2S -Wert deutlich unter 20 ppm. Der Systemdruck des entnommenen Gases betrug 20 – 30 mbar.

1.5.2.3 Probenahme des Klärgases (kommunales Klärwerk)

Das Rohgas wurde direkt aus dem Faulbehälterkopf der Faulbehälter abgezogen und durch ein Kiesbett geleitet um das Rohgas zu entfeuchten (< 5 % r. H.). Die erste Probenahme-Stelle war der Zulauf aus dem Kiesbett, direkt unmittelbar vor der Einleitung in die Gasreinigungsanlage (siehe Bild 7). Diese Stelle bot sich an, da hier auch regelmäßig von der werkseigenen Analytik die Qualität des Rohgases überprüft wurde. Die zweite Probenahme-Stelle lag unmittelbar nach der Gasreinigung um die Qualität des Reingases zu erhalten. Durch die Gasreinigung werden Siloxane mittels Aktivkohle und schwefelhaltige Verbindungen durch Eisenoxid abgeschieden.



Bild 7:
Rohgas-Probenahme vor der Gasreinigung.

1.5.2.4 Probenahme am Trockenfermenter (regionaler Entsorger)

Die Probenahme erfolgte ähnlich der landwirtschaftlichen Anlage nach der Gaskondensation, so dass eine trockene Probenahme gewährleistet war (< 5 % r. H., siehe Bild 8). Die nachfolgende Gasweiterleitung erfolgte über einen Gasballon als Zwischenspeicher. Von dort wurde gezielt Rohgas entnommen, durch einen Aktivkohlefilter zur Gasreinigung geleitet und in ein BHKW eingespeist.



Bild 8:
Rohgas-Probenahme vor Einleitung in Gasspeicher-Ballon.

1.5.2.5 Laboranalytik

Die labortechnische Analyse der vor-Ort gezogenen Gasproben erfolgte mit der Methode der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (DIN ISO 16000-6:2012-11, siehe Bild 9) [44].



Bild 9:
Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer zur Detektion der schwefelorganischen Verbindungen.

Die flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) wurden vom Adsorber mittels eines Thermodesorbers der Serie 2 UNITY (Markes International) desorbiert. Die Eluenten wurden auf eine Chromatographie-Trennsäule injiziert (Factor Four TM Capillary Column VF-5ms, Varian) welche mit einem Gaschromatograph der Serie 6890 N Network GC Systems (Agilent Technologies) betrieben wurde. Die Detektion erfolgte auf einem Massenspektrometer der Serie 5973 inert Mass Selective Detector (Agilent Technologies). Der Fokus der Identifizierung lag ausschließlich auf schwefelhaltigen organischen Verbindungen. Die Zielgruppen waren Sulfide, Polysulfide, Thiole und Thiophene.

Die Quantifizierung erfolgte mittels der Methode der externen Kalibrierung, d.h. es wurde eine definierte Menge an Referenzsulfiden und Referenzthiolen in einem Lösungsmittel eingewogen. Damit wurde ein frisch regenerierter Adsorber dotiert. Dieser wurde parallel zu den Proben vermessen. Wegen des intensiven und geruchlich extrem unangenehmen Potentials dieser Verbindungen wurde eine Quantifizierungsstrategie gewählt, bei der die Exposition so gering wie möglich gehalten wurde. Der Signalresponse am GC war unabhängig von der chemischen Struktur für alle Sulfide und Thiole ähnlich. Die gemessenen Integrale (Signalintensitäten) aller Thiole und unabhängig davon aller Sulfide (einschließlich Polysulfide) wurden aufaddiert und gegenüber einem externen Sulfid- und Thiol-Standard vermessen. Für die aufaddierten Gesamt-Thiole wurde 2-Butanthiol als Standard (2-Butanthiol-Äquivalent) gewählt, da diese Substanz die Hauptkomponente aller Thiole bildete. Für eine Einzelsubstanzbetrachtung wurde neben 2-Butanthiol auch 2-Propanthiol verwendet. Für die Gesamt-Sulfide wurde Dime-

thylsulfid (Dimethylsulfid-Äquivalent) gewählt, welches die Hauptkomponente der Sulfide bildete.

Bei den Messungen war es unerheblich, für jede einzelne Substanz den exakten Messwert zu bestimmen. Wichtiger waren eine Gesamtbetrachtung der Sulfide und Thiole, sowie die Abschätzung der relativen Veränderung im Laufe der Biogasproduktion.

1.5.2.6 Mikrobiologische Methoden

1.5.2.6.1 Probenahme

Während für die Gasanalytik Proben aus dem (vorgereinigtem) Biogas der Partneranlagen entnommen wurden, stammten die Proben für die mikrobiologische Analyse aus den Fermenterhaltenen.

In der landwirtschaftlichen Anlage wurde die Probe direkt aus dem Fermenter geschöpft. Die Proben aus den Faultürmen der kommunalen Kläranlage wurden aus dem Umlauf gewonnen, der sowohl zur Durchmischung der Faultürme als auch zum Zusatz des neuen Substrates dient. Eine Probenahme direkt aus dem Fermenterinhalt der Anlage der kommunalen Entsorgungsbetrieben war technisch nicht möglich. Stattdessen wurden hier Proben der Perkulationsflüssigkeit entnommen. Die Probenahme an den Partneranlagen erfolgte jeweils an den gleichen Messtagen, wie die Probenahme für die Gasanalytik. Die Proben wurden in sterile Glasflaschen gefüllt und verschlossen. Während der Probenahme wurde Vermischungen mit Luft vermieden, um die anaeroben Verhältnisse in der Probe möglichst wenig zu stören.

1.5.2.6.2 Laboranalytik

Für die mikrobiologische Analyse der Proben aus den Fermenterhaltenen wurde jeweils aus der (unter anaeroben Bedingungen) gut durchmischten Probe ein Aliquot von 1 g Substrat entnommen und mit mikrobiologischen Schwemmmittel aufgeschwemmt. Aus der Aufschwemmung wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt und die Verdünnungsstufen 10⁻⁴, 10⁻⁵ und 10⁻⁶ in jeweils drei Parallelen auf Fertigmedien ausplattiert. Verwendet wurden Anaerobiermedium nach Brewer und SRB-Medium (Sulfate-Reducing-Broth). Die inokulierten Medien wurden anaerob bei 37 °C inkubiert. Das Anaerobiermedium enthält neben Nährsalzen einen farblichen Redoxindikator. Das SRB-Medium bevorzugt aufgrund seiner Zusammensetzung sulfatreduzierende Bakterien. Es war des Weiteren geplant, auch auf LDS-Medium (Lysin-Decarboxylase-Sulfhydrase-Test-Medium) auszuplattieren. Dieses Medium hätte über verschiedene Indikatoren die Lysin-Decarboxylase-Aktivität und die Fähigkeit der ggf. angewachsenen Kolonien, Schwefelwasserstoff zu bilden, angezeigt. Das erworbene Fertigmedium wies jedoch zum Ausplattieren ungeeignete mechanische Eigenschaften auf, und konnte daher nicht angewendet werden.

Die angewachsenen Kolonien auf den Nährmedienplatten wurden nach 3, 5 und 10 Tagen gezählt. Die Koloniezahlen wurden anhand der Verdünnungsfaktors in die Gesamtzahl der koloniebildenden Einheiten (KBE) pro g Substrat umgerechnet.

1.5.3 Ergebnisse der Fallstudien

Die landwirtschaftliche Anlage und das Klärwerk wurden punktuell im laufenden Betrieb untersucht. Der regionale Entsorger konnte zu verschiedenen Prozesstagen und somit zu verschiedenen Prozessstufen untersucht werden.

1.5.3.1 Biogasqualität

Alle drei Anlagen verfügten über eine online-Prozess-Messtechnik zur Ermittlung der wichtigsten Kennzahlen. Die aktuelle Qualität des Biogases der Probenahme - Tage wurde von den Betreibern zur Verfügung gestellt. Für die nachfolgenden labortechnischen Untersuchungen waren die Gehalte an Methan, Kohlendioxid, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff relevant. Für die Trockensubstratanlage wurden Messwerte über einen gesamten Batch-Zyklus von der Einbringung in den Fermenter bis zur Belüftung nach Beendigung des Fermentationsprozesses abgefragt. In Tabelle 1 sind die abgefragten Daten aufgelistet.

Tabelle 6:
Biogasqualität an den Probenahme-Tagen.

Probenahme - Ort / Probenahme - Tag	Methan [%]	Kohlen- dioxid [%]	Sauerstoff [%]	Schwefel- wasserstoff [ppm]
Landwirtschaftliche Anlage				
— Hauptfermenter	55,8	45,0	0,7	38
— Mischgas (aus Haupt- und Nebenfermenter) vor BHKW	55,2	47,0	0,8	0 (nach FeCl ₂ - Fällung)
Großkläranlage				
— Rohgas vor Filter	60,6	37,2	0,4	60
— Reingas nach Filter	60,6	37,2	0,4	1
Regionaler Entsorger				
— Rohgas in Sammelleitung	56,8	36,4	0,7	108
— Reingas nach Aktivkohle- filter	56,8	36,4	0,7	9
— Prozesstage:				
Tag 1 (nach Container- verschluss, Initiierungs- phase)	3,7	47,3	0,5	138
Tag 5 (nahezu vollständige Methanogenese er- reicht)	51,9	43,6	0	1715
Tag 11 (vollständige Me- thanogenese)	58,7	38,1	0	568
Tag 17 (vollständige Me- thanogenese)	59,3	37,4	0	364
Tag 21 (Abklingen)	5,5	12,2	17,7	0

Die Qualitäten der Biogase unterschieden sich deutlich aufgrund unterschiedlicher Prozesstechnik und der Zusammensetzung der Substrate. Die höchsten Ausbeuten an Methan und gleichzeitig niedrigsten Kohlendioxidgehalte erreichte das Klärwerk, welches den höchsten technischen Aufwand von allen Anlagen betrieb. Die niedrigsten Schwefelwasserstoffgehalte im Rohgas zeigte die landwirtschaftliche Anlage. Ohne Reinigungsstufen lagen alle Schwefelwasserstoffgehalte über den für die Netzeinspeisung geforderten 3,5 ppm ($< 5 \text{ mg/m}^3$), was eine erhebliche Korrosionsgefährdung für nachgeschaltete Prozesse bedeutete. Nach der Gasreinigung unterschritten die landwirtschaftliche Anlage und die Kläranlage den Grenzwert. Der regionale Entsorger lag etwas über den Einspeisewert. Für ihn war die erhaltene Reinheit ausreichend, da er das produzierte Gas selbst nutzte und nicht in das öffentliche Netz einspeiste.

1.5.3.2 Schwefelorganische Verbindungen in den Gasproben der landwirtschaftlichen Anlage

Die landwirtschaftliche Anlage wurde vor und ca. 4 h nach der FeCl_3 -Fällung beprobt. Die Schwefelwasserstoffkonzentration sank von zuvor gemessenen 38 ppm auf 0 ppm. Die gemessenen schwefelhaltigen organischen Verbindungen in den gezogenen Gasproben sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7:
Schwefelorganische Verbindungen in den Gasproben der landwirtschaftlichen Anlage.

schwefelorganische Verbindung [$\mu\text{g/m}^3$]	vor FeCl_3 -Fällung	nach FeCl_3 -Fällung (ca. 4 h später)
Thiole		
2-Butanthiol	3.956	4.670
3-Methyl-2-butanthiol	32	52
2-Pentanthiol	88	108
3-Pentanthiol	20	228
2-Propanthiol	1.184	54
Summe Thiole	5.290	5.120
Sulfide und Sulfid-ähnliche Verbindungen		
sec-Butylisopentyldisulfid	82	
sec-Dibutyldisulfid	516	494
2,3-Dihydro-5-methylthiophen	354	
Dimethyldisulfid	190	192
Dimethylsulfid	708	29
2,5-Dimethylthiophen		92
3,4-Dimethylthiophen	82	
Diethyldisulfid		114
Dipropyldisulfid	76	74
2-Ethyl-5-propylthiophen	56	
2-Ethylthiophen	122	
3-Ethylthiophen	234	110
Isopropylpropyldisulfid	202	164

schwefelorganische Verbindung [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	vor FeCl_3 -Fällung	nach FeCl_3 -Fällung (ca. 4 h später)
Methylethyldisulfid	176	152
2-Methy-5-ethylthiazol	126	
4-Methyl-5-ethylthiazol		138
2-Methylthiobutan	420	518
2-Methylthiophen	650	568
3-Methylthiophen	286	346
2-Methylthiopropen	298	398
2-Pentylthiophen	316	204
Propylbutyldisulfid	360	268
2-Propylthiophen	418	442
Thiophen	282	376
Summe Sulfide	5.964	4.674
sonstige schwefelhaltige Verbindungen		
Schwefelkohlenstoff	76	
Dimethylsulfoxid	138	
6-Thiotheopyllin	242	152

Es wurde eine Vielzahl an Sulfiden und Sulfid-ähnlichen Substanzen (funktionelle Gruppen: Thiophene, Disulfide, Thiazole) sowohl vor als auch nach der Fällung gemessen. Die Konzentrationsverteilung erstreckte sich relativ gleichmäßig über alle identifizierten funktionellen Gruppen. In Summe nahmen die Sulfid-Konzentrationen vom Zeitpunkt vor bis nach der Fällung leicht ab, beeinflussten das Sulfid-Spektrum jedoch kaum.

Die Fällung hatte einen größeren Einfluss auf die Thiol-Konzentrationen. In Summe gab es zwar kaum eine Konzentrationsverschiebung, doch wirkte sich der FeCl_3 -Einsatz sehr stark auf die Konzentration von 2-Propanthiol aus, welches fast vollständig gebunden wurde. 2-Butanthiol und 3-Pentanthiol hingegen nahmen erkennbar zu. Offensichtlich wurde das Spektrum von kürzerkettigen zu längerkettigen Thiolen verschoben.

Neben den beiden Hauptgruppen, Thiole und Sulfide, wurden weitere schwefelhaltige Verbindungen identifiziert, die Ausgangs- und Nebenprodukte der Schwefelwasserstoff-Bildung sein könnten: Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid und 6-Thiotheopyllin (siehe Bild 10). Diese wurden durch die FeCl_3 -Fällung fast vollständig aus der Gasphase eliminiert.

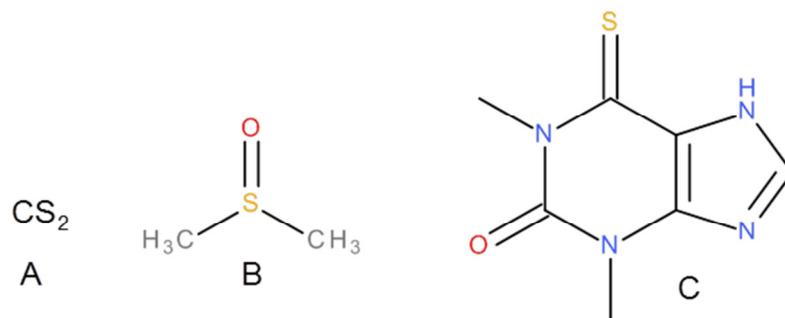


Bild 10:
Schwefelhaltige Nebenprodukte der Schwefelwasserstoffbildung (A Schwefelkohlenstoff, B Dimethylsulfoxid, C 6-Thiotheophyllin).

Bei dem in Bild 11 skizzierten Reaktionsmechanismus von Schwefelwasserstoff mit Eisen-(III)-chlorid fällt auf, dass zur Reaktion die Elimination eines Protons des H_2S notwendig ist [45].

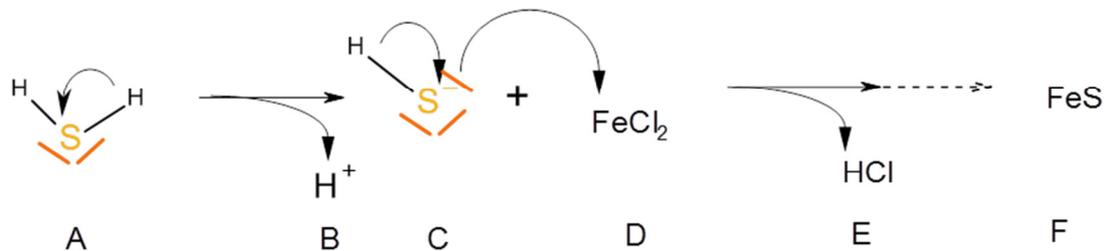


Bild 11:
Reaktionsmechanismus von Schwefelwasserstoff bei der Fällung mit Eisen-(II)-chlorid (A Schwefelwasserstoff, B Proton, C Hydrosulfid-Ion, D Eisen-(II)-chlorid, E Hydrogenchlorid, F Eisen-(II)-sulfid).

Vermutlich ist das Proton am sekundären Thiol des 2-Propanthiols ähnlich in der Lage das Proton zu abzuspalten und im weiteren Schritt mit FeCl_2 zu komplexieren (siehe Bild 12).

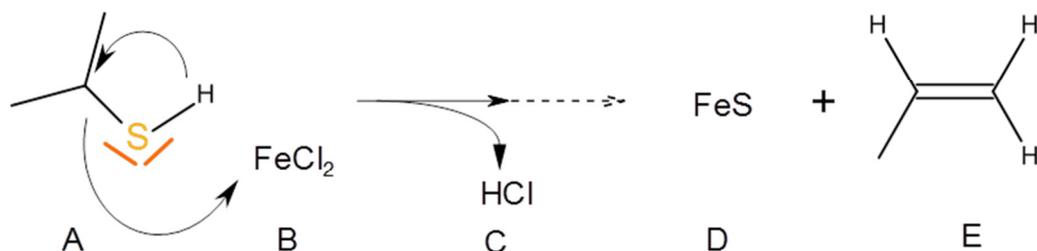


Bild 12:
Hypothetische Fällungsreaktion von 2-Propanthiol (A) mit Eisen-(II)-chlorid (B) (C Hydrogenchlorid, D Eisen-(II)-sulfid, E Propen).

Sulfide sind vollständig durch Alkylreste belegt. Daher können sie kein Proton abspalten und werden somit auch nicht durch FeCl_3 gefällt.

1.5.3.3 Schwefelorganische Verbindungen in den Gasproben der kommunalen Kläranlage

Aus der werkseigenen Analytik konnten die flüchtigen organischen Schwefelverbindungen als Summenwert bestimmt werden. Tagesabhängig lagen sie bei $0,5 - 30,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Reinheit und die Ausbeute des gewonnenen Methans war somit bereits im Rohzustand hoch. Allerdings lagen die H_2S -Werte von 50 bis 80 ppm für die Einspeisung in das BHKW immer noch zu hoch. Die Auswertung früherer Daten ergab teilweise sogar Werte von 100 bis 130 ppm.

Der zweite Probenahme-Punkt war unmittelbar nach der Gasreinigungsstufe. Schwefelwasserstoff reduzierte sich auf 0,3 bis 1,5 mg/m³ (0,3 bis 1 ppm). Die Summe der flüchtigen organischen Schwefelverbindungen reduzierte sich auf 0,2 bis 0,4 mg/m³. Mit diesen Gehalten konnte das Reingas problemlos dem BHKW zugeführt werden.

Die analysierten Konzentrationen der im Labor identifizierten, schwefelhaltigen Verbindungen in den Gasproben sind in Bild 13 dargestellt.

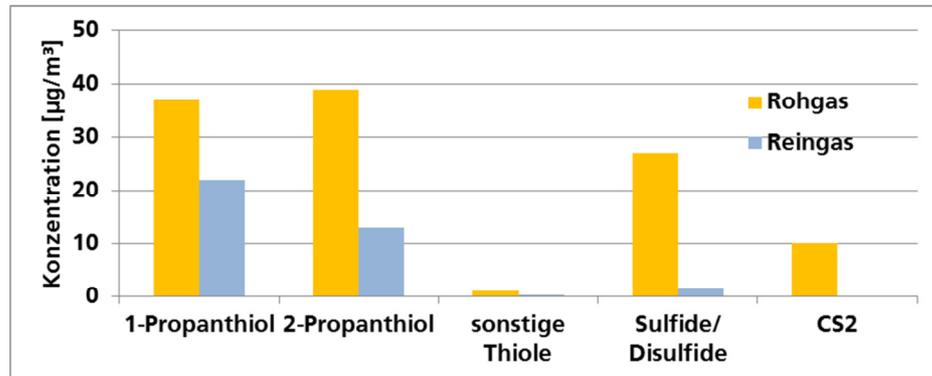


Bild 13:
Konzentrationen der wichtigsten schwefelhaltigen Verbindungen im Roh- und Reingas des Klärgases.

Die Laboranalyse ergab als Hauptkomponenten 1- und 2- Propanthiol. Daneben wurden noch 2- Butanthiol und 2-Methyl-1-propanthiol identifiziert (siehe Bild 14).

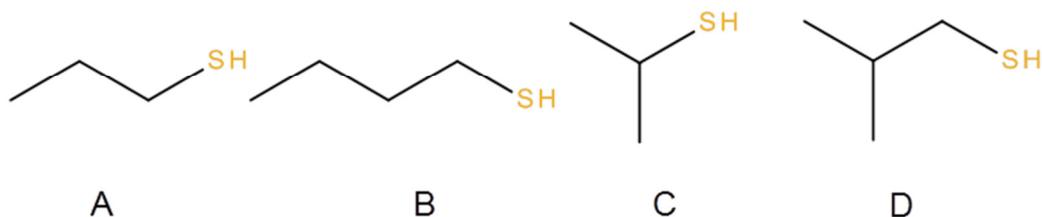


Bild 14:
Flüchtige organische Schwefelverbindungen als geruchsaktive Hauptkomponenten in Klärgas. A 1-Propanthiol, B 1-Butanthiol, C 2-Propanthiol, D 2-Methyl-1-propanthiol.

Als schwefelhaltige Nebenprodukte im Rohgas wurden hauptsächlich 2-Methylthiopropen, Dipropyldisulfid, 1-Methylethylpropyldisulfid, Benzothiazol und Schwefelkohlenstoff identifiziert.

Im Reingas wurden ebenfalls die beiden Thiole 1- und 2-Propanthiol als schwefelhaltigen Hauptkomponenten identifiziert, jedoch in geringeren Konzentrationen als im Rohgas. Weitere schwefelhaltige Komponenten waren nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden.

Darüber hinaus wurden im Totalionenchromatogramm (TIC des GC-MS-Laufs) des Rohgases schwer flüchtige schwefelhaltige Verbindungen identifiziert, die ggf. als Vorstufen für die Bildung flüchtiger, geruchsaktiver Schwefelverbindungen betrachtet werden könnten: die L-Cysteinsulfonsäure und die Essigsäure-2-(methoxythiooxomethyl)-hydrazid (siehe Bild 15).

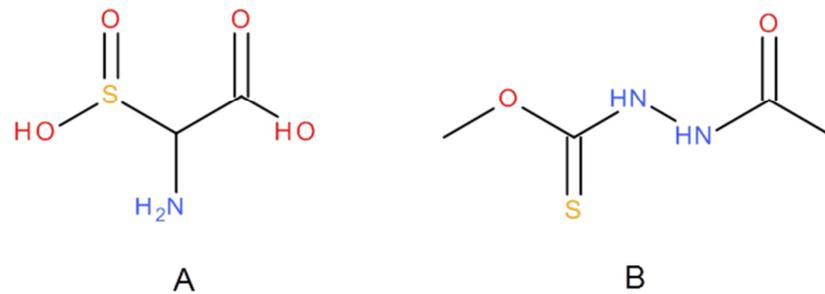


Bild 15:
Potentielle organische, schwefelhaltige Vorstufen in Klärgas. A L-Cysteinsulfonsäure, B Essigsäure-2-(methoxythiooxomethyl)-hydrazid.

In beiden potentiellen Vorstufen bildete die Aminosäure L-Cystein einen Baustein, welche als Ausgangsprodukt für flüchtige Schwefelverbindungen bei der Herstellung von Biogas vermutet wurde (siehe Bild XXX). L-Cystein selbst ist wichtiger Bestandteil natürlicher Proteine (v.a. tierischer Herkunft), wie sie beispielsweise in Faeces vorkommen [17].

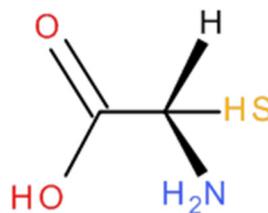


Bild 16:
L-Cystein als potentieller Ausgangsstoff bei der Bildung von flüchtigen organischen Schwefelverbindungen in Klärgas.

Untersuchungen von Higgins et al. [17] wiesen die Degradation der beiden Aminosäuren Methionin und Cystein unter anaeroben Bedingungen nach (siehe Bild 17).

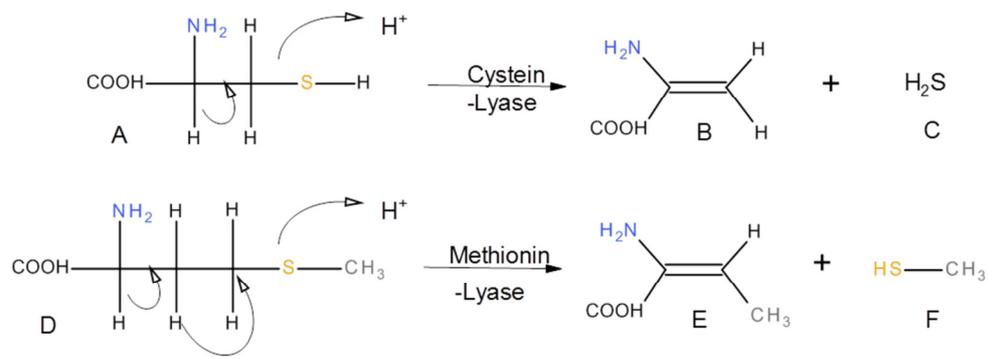


Bild 17:

Untersuchungen zur Degradation schwefelhaltiger Aminosäuren unter anaeroben Bedingungen. A Cystein, B 2-Amino-2-propensäure, C Schwefelwasserstoff, D Methionin, E 2-Amino-2-butensäure, F Methanthiol.

Hauptverantwortlich für die Degradation seien demzufolge strikt anaerobe Archaeen, die unter Aktivierung der Enzyme Cystein-Lyase und Methionin-Lyase Methionin und Cystein zu Serin hydrieren. Als Nebenprodukt entstehen Schwefelwasserstoff und Methanthiol. Methanthiol konnte hingegen in den untersuchten Gasproben nicht nachgewiesen werden. Bereits in der Literatur [21; 22; 23; 24] wurde nachgewiesen, dass Methanthiol nicht notwendigerweise als stabiles Produkt bestehen bleibt. Besonders der Einsatz von tierischen und menschlichen Exkrementen führt zu einer schnellen Degradation von Methanthiol.

1.5.3.4 Schwefelorganische Verbindungen in den Gasproben regionalen Entsorgers

Die Anlage des regionalen Entsorgers wurde als Trockenfermenter im Batch-Verfahren betrieben. Ein Zyklus dauerte 20 Tage vom Zeitpunkt der Beschickung mit Kompost aus Haushalten bis zum Zeitpunkt an dem die Bildung von Methan abgeschlossen war, zusätzlich einem Tag Entleerung (Tag 21). Ein kompletter Zyklus wurde begleitet. Die Probenahme-Tage waren über den gesamten Zyklus gleichmäßig verteilt. Beprobte wurden Tag 1 nach Verschließen des Containers, Tag 5 an dem die Methanogenese fast vollständig erreicht wurde, Tag 11 und 17, bei denen die Methanogenese vollständig ablief und Tag 21, kurz vor der Öffnung des Containers, an dem die Methan-Bildung erschöpft war.

Bild 18 zeigt den Verlauf der Schwefelwasserstoffbildung während des gesamten Zyklus.

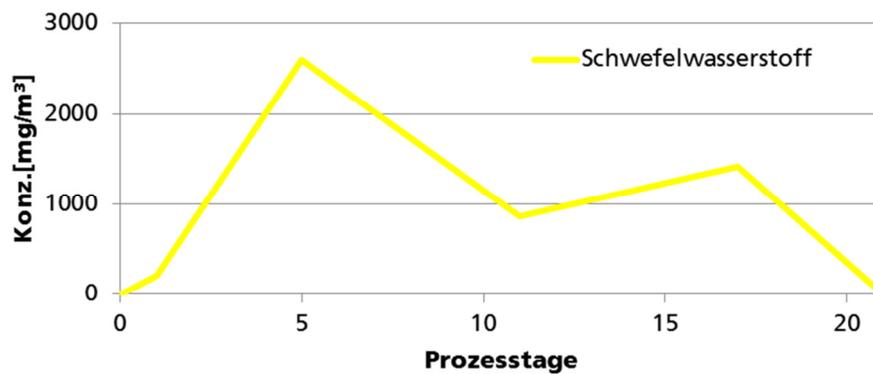


Bild 18:
Schwefelwasserstoff-Bildung im Trockenfermenter des regionalen Entsorgers.

Erwartungsgemäß lagen die H₂S-Werte über den gesamten Bildungsprozess sehr hoch, da die vergärbare Trockenmasse bei 60 % lag.

Die organischen Schwefelverbindungen wurden je nach Prozessstufe und funktioneller Gruppe unterschiedlich gebildet. In Tabelle 8 wurde nach den funktionellen Gruppen der Thiole und Sulfide unterschieden. Darüber hinaus wurden die Schwefelverbindungen aufgelistet, die die höchsten Konzentrationen im Verlauf des gesamten Prozesses erreichten.

Tabelle 8:
Schwefelorganische Verbindungen in den Gasproben der Trockenfermentationsanlage des regionalen Entsorgers.

Konzentration [µg/m³]	Tag				
	1	5	11	17	21
⇒ 2-Propanthiol	-	213	101	47	-
⇒ 1-Propanthiol	-	759	-	-	-
⇒ 2-Butanthiol	-	305	548	129	-
Summe Thiole	-	1.277	649	192	-
⇒ Dimethylsulfid	4.066	174	-	-	-
Summe Sulfide	4.081	501	653	301	-
Sonstige					
Dipropyldisulfid	-	62	185	75	-
Schwefelkohlenstoff	236	158	82	68	-

„-“ nicht nachgewiesen.

Die organischen Sulfide lagen zu Beginn der Methanogenese am höchsten. Dies war der Zeitpunkt an dem die aerobe Gärung noch sehr aktiv war. Die Sulfide setzten sich an Prozesstag 1 fast vollständig aus Dimethylsulfid zusammen. Im Verlauf der Sulfid-Bildung wurde Dimethylsulfid vollständig abgebaut. Stattdessen wurde Dipropyldisulfid neu gebildet. Nach Beendigung der Methanbildung (Tag 21) konnten keine Sulfide mehr nachgewiesen werden. Als anorganisches Sulfid wurde Schwefelkohlenstoff in der Gasphase nachgewiesen. Dieser verhielt sich analog dem Dimethylsulfid. Die Konzentrationen waren zu Beginn am höchsten und sanken im Prozessverlauf ab.

Thiole waren zu Beginn der Gärung nicht vorhanden, bildeten sich mit zunehmender anaerober Gärung. Mit ca. $750 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bildete 1-Propanthiol die Hauptkomponente. 2-Propanthiol und 2-Butanthiol lagen mit 200 bis $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ etwas darunter.

Der Verlauf der beiden funktionellen Gruppen organische Thiole und Sulfide wurde in Bild 19 dargestellt.

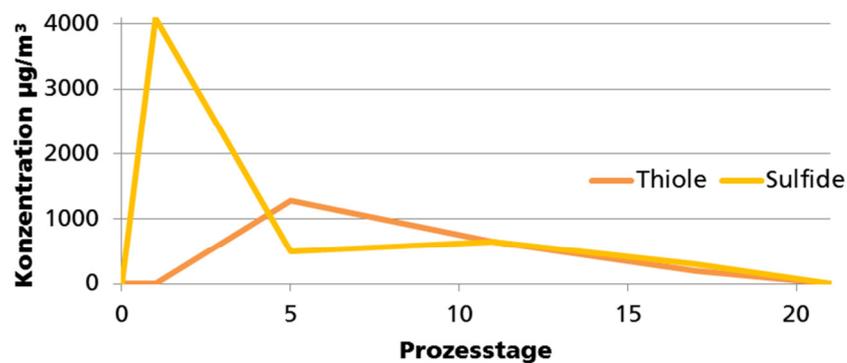


Bild 19:
Verlauf schwefelorganischer Verbindungen im Trockenfermenter des regionalen Entsorgers.

Aus den Verläufen wurde ein hypothetischer Bildungsweg erstellt. Bei Anwesenheit von Sauerstoff tendieren die schwefelhaltigen Vorstufen zur Bildung von Sulfiden (organische Sulfide und Schwefelkohlenstoff). Steigt der anaerobe Anteil und somit auch der verfügbare Wasserstoff, so bilden sich primär Thiole, die ihrerseits wiederum als Vorstufe für die Schwefelwasserstoff-Bildung fungieren können.

In der oben genannten Studie von Higgins et al. [17] konnte die Bildung der Sulfide erklärt werden (siehe Bild 20). Diese stellen ein cyclisches Gleichgewicht aus Schwefelwasserstoff, Methanthiol und weiterer Sulfide und Disulfide dar. Die treibende Kraft ist dabei ein geringer Sauerstoffanteil, welcher eine aerobe Oxidation begünstigt.

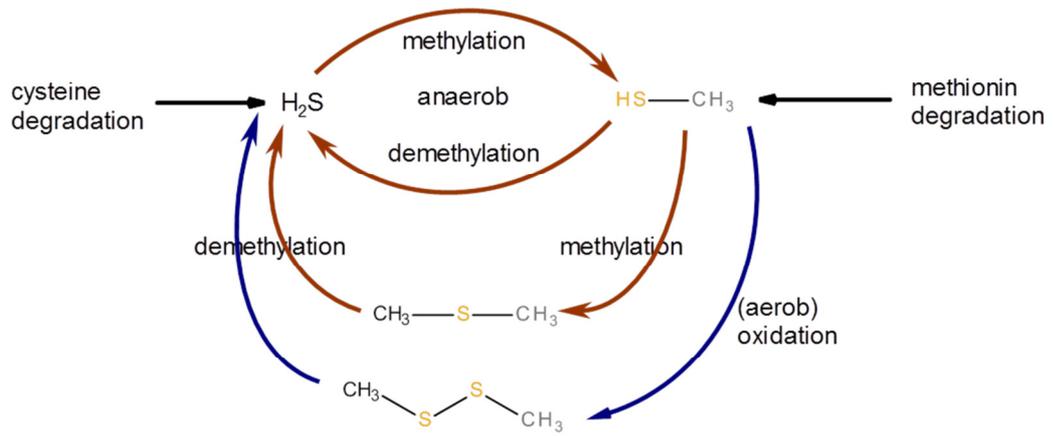


Bild 20:
 Untersuchungen zur Bildung von Sulfiden im cyclischen Gleichgewicht aus an-
 aeroben und aeroben Bedingungen.

1.5.3.5 Mikrobiologische Untersuchungen

An den drei verschiedenen laufenden Anlagen wurden Proben des Substrates entnommen und auf Selektivmedien angezchtet, um die jeweiligen Mikroorganismengemeinschaften zu untersuchen. Für die relativ früh im Projektablauf stehenden Untersuchungen waren die optimierten Selektiv- und Indikatormedien noch nicht verfügbar, so dass die Messmethodik noch nicht vollumfänglich Ergebnisse lieferte. Insgesamt waren Unterschiede in der Gesamtkeimzahl der Partneranlage (soweit auswertbar) und in der Artenzusammensetzung sichtbar.

1.5.3.5.1 Landwirtschaftliche Anlage

Die Proben aus der landwirtschaftlichen Partneranlage wurden aus dem Außenring des Hauptfermenters direkt entnommen. Die Anzahl der anzüchtbaren Bakterien auf Anaerobier-Agar in den Proben aus dem Fermenterinhalt lag bei $2,30 \times 10^6$ KBE/ml. Die Bakteriendichte liegt somit über den Bakterienzahlen aller übrigen hier behandelten Anlagen (siehe Bild 21). Die Typen von unterschiedlichen Kolonien auf dem Nährboden waren im Vergleich zu den Proben aus dem kommunalen Klärwerk wenig divers, was auf eine geringere Artenvielfalt schließen lässt.

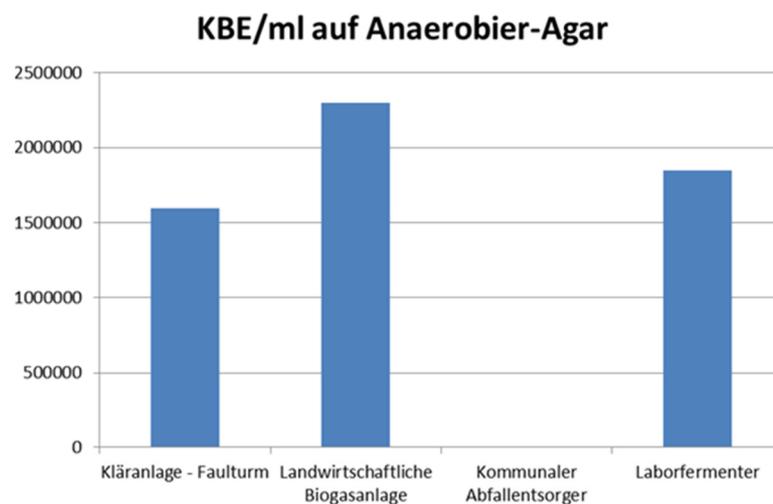


Bild 21:
Vergleich der Keimzahlen der Anlagen der Fallstudien und der Laborfermenter (Betrieb mit Rindergülle).

Die vergleichsweise homogene Zusammensetzung und regelmäßige Fütterung der Anlage begünstigt offenbar die starke Entwicklung einer angepassten Bakterien-Flora im Fermenter.

1.5.3.5.2 Kommunale Kläranlage

Im den Faulschlammbehälter der als Projektpartner gewonnenen Kläranlage wurde eine Umwälzung des Substrates mit Hilfe Mischers vom Faulbehälterboden aufwärts zum Faulbehälterkopf realisiert. Über den Umlauf fand auch die Substratbeimischung und die Temperierung des Faulbehältersubstrates statt. Die Probe des Klärschlamm-Substrates wurde aus dem Umlauf zweier Faulbehälter entnommen. Die Proben beider Fermenter weisen Keimzahlen von $1,60 \times 10^6$ KBE/ml auf. Die Anzahl der koloniebildenden Einheiten war somit niedriger als im Falle der Biogasanlage des landwirtschaftli-

chen Betriebes, aber in einem Bereich, in denen auch die Keimzahlen unserer Versuchsfementer lagen. In den mikrobiologischen Proben war eine auffällige Diversität verschiedener Kolonietypen auf dem Anaerobier-Agar sichtbar (siehe Bild 22).

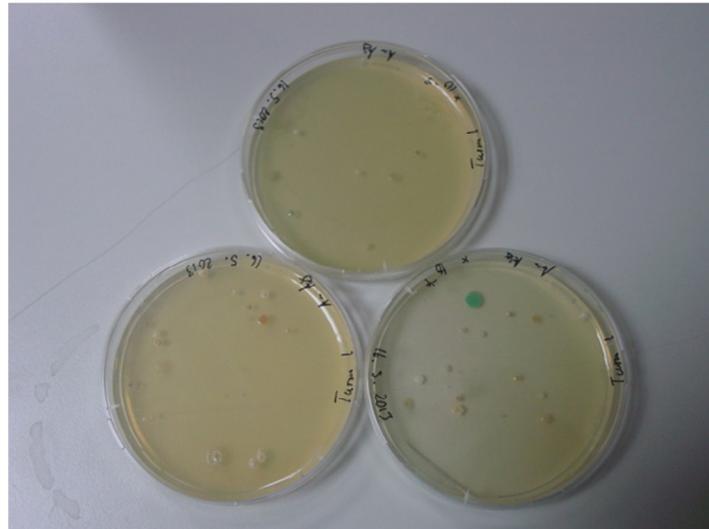


Bild 22:
Bestimmung der Gesamtkeimzahl aus Proben des Klärwerkes auf Anaerobie-
agar, sichtbar unterschiedliche Typen von Kolonien.

1.5.3.5.3 Regionaler Entsorger

Aus technischen Gründen wurden die mikrobiologischen Proben nicht direkt aus einem der vier Fermenter entnommen, sondern aus dem Perkolat der Anlage. Eine Trockensubstanzmessung der Perkolationsflüssigkeit wurde nicht vorgenommen, jedoch ließ die sehr dünnflüssige Konsistenz der Probe einen sehr geringen Trockensubstanz-Gehalt erwarten. Über die gewählten Kulturverfahren konnte keine Keimzahl ermittelt werden, da auf allen Nährböden sich statt zählbarer diskreter Kolonien eine durchgehende Schleimschicht („Schmier“) ausbildete. Dies erlaubte keine Rückschlüsse auf die Anzahl der Bakterien in der Probe. Alternativverfahren wie Durchflusszytometrie oder der mikroskopischen Auszählung in einer Zählkammer wären angesichts der dunkel gefärbten partikelreichen Probe ebenfalls problematisch und darüber hinaus mit erheblichen Mehraufwand verbunden gewesen.

Die Ursache für die Ausbildung eines Schmiers ist in der Regel das Vorhandensein gut beweglicher Bakterien in der Probe. Bewegliche Bakterien können durch das sehr dünnflüssige Perkolat in Ihrer Entwicklung begünstigt sein.

1.5.3.6 Zusammenfassung der Fallstudien

Die drei Anlagen unterschieden sich in der Anlagenführung und im Substrat. Demzufolge wurden unterschiedliche Gehalte an Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen gebildet. Methanthiol wurde in keiner der beprobten Anlagen nachgewiesen. Vermutlich lag dies in den Prozessführungen. Alle Anlagen zeichneten sich durch höhere pH-Werte und den Einsatz von Faeces aus.

Die Bildung von Thiolen eignet sich als Erkennungsmerkmal strikt anaerober Biogasfermentation. Die Bildung von Sulfiden/ Disulfiden (vmtl. auch Polysulfiden) kennzeichnet einen geringen aeroben Einfluss. Kontinuierlich betriebene Anlagen produzieren geringere Gehalte an schwefelhaltigen organischen Verbindungen und Schwefelwasserstoff.

Die landwirtschaftliche Anlage verwendete überwiegende pflanzliches Material (Gras und Mais-Häcksel) mit ca. 1/3 an tierischen Mist (hoher Einstreuanteil). Sie erreichten mit 12 % Trockenmasse mittlere TS-Gehalte. Durch die Zudosierung von Eisen-(III)-chlorid zum Substrat wurden im gesamten Prozess geringe Schwefelwasserstoffgehalte gemessen. Die schwefelorganische Hauptkomponente war 2-Butanthiol. Diese konnte als Leitsubstanz für hohe Kohlehydratanteile im Substrat betrachtet werden. Die im Fermenter des Geflügelmastbetriebes entnommenen Substratproben wurden auf die Gesamtzahl der anaeroben Bakterien und der sulfatreduzierenden Bakterien untersucht. Insgesamt wies dieser höhere Keimzahlen auf, als die übrigen Vergleichsfermenter.

Das Substrat des kommunalen Klärwerks bestand überwiegend aus Faeces-Schlamm und war somit sehr proteinlastig. Der TS-Gehalt lag mit 4 -5 % von allen Anlagen am niedrigsten. Aufgrund des hohen Proteingehaltes entstanden auch relativ hohe Konzentrationen an Schwefelwasserstoff. Die schwefelorganischen Hauptkomponenten waren 1- und 2-Propanthiol. Hohe Proteinanteile begünstigen offensichtlich die Bildung von Schwefelwasserstoff und den beiden Isomeren des Propanthiols. Die Keimzahlen lagen im mittleren Bereich der untersuchten Anlagen. Die Bakterienflora der Proben war jedoch diverser, als die der übrigen Proben..

Der regionale Entsorger vergor gemischtes Material, welches sich aus haushaltsüblichem Biomüll (inkl. Fleischreste) zusammensetzte. Der TS-Gehalt war mit 60 % sehr hoch. Er erreichte aufgrund der hohen TS-Dichte und der Proteinanteile die höchsten Konzentrationen an Schwefelwasserstoff und organischer Schwefelverbindungen. Da sich die Substratzusammensetzung (Gehalte an Proteinen und Kohlenhydraten) zwischen dem Klärwerk und der landwirtschaftlichen Anlage bewegte, lagen 2-Butanthiol und 1-/2-Propanthiol von den Konzentrationen her auf nahezu gleichem Niveau. Die Substratproben wurden aus der Perkulationsflüssigkeit entnommen. Offenbar enthielten die Proben aus dem Perkolat einen gewissen Anteil an sehr beweglichen Bakterien. Aus diesen Gründen kam es auch bei wiederholten Versuchen auf den verwendeten Nährböden nicht zur Bildung von zählbaren Kolonien, sondern zur Ausbildung eines großflächigen „Schmiere“. Eine Ermittlung von Keimzahlen war daher bei diesen Schalen nicht möglich.

1.6 Sensorqualifizierung

Es wurde ein Gasprüfstand im Labormaßstab zur Untersuchung unterschiedlich dotierter Metalloxid-Sensoren aufgebaut. Dieser diente zur Qualifizierung geeigneter Keramiken, die eine gute Leistungsfähigkeit (Selektivität und Sensitivität) auf schwefelorganische Verbindungen zeigten. Die ausgewählten Sensoren wurden später zur Signalaufnahme am Laborfermenter eingesetzt.

1.6.1 Material und Methoden

In den Gasprüfstand wurden unterschiedliche Prüfsubstanzen verschiedener funktioneller Gruppen zudosiert. Dies diente zum einen um geeignete Metalloxid-Sensoren auszuwählen, die selektiv und sensitiv auf schwefelorganische Verbindungen reagierten. Zum Einsatz kamen Ethanthiol (p.A.-Qualität, repräsentativ für die funktionelle Gruppe der Thiole) und Diethylsulfid (p.A.-Qualität, repräsentativ für die funktionelle Gruppe der (Poly-)Sulfide).

Zum anderen wurden Querreaktionen auf andere funktionelle Gruppen (je in p.A.-Qualität, Ethanol für Alkohole, Hexanal für Aldehyde, Octan für Alkane, Toluol für Aromaten, Essigsäure für Säuren) ermittelt um Substanzen aufzudecken, die die Signale der Metalloxid-Sensoren stören können.

1.6.1.1 Sensoren

Zum Einsatz kamen dotierte und nicht dotierte keramische Metalloxid-Halbleiter, die von der Fa. AppliedSensor GmbH in Auftrag gefertigt wurden. Die Herstellung der Keramiken erfolgte aus Kalzinierung der Metallchloride zu den jeweiligen Metalloxiden. Die Dotierung wurde durch Zudosierung geringer Konzentrationen anderer Metallchloride vor dem Tempern durchgeführt.

Die Keramiken bestanden aus Zinnoxid (SnO_2), Kupferoxid (CuO) und Silberoxid (AgO). Die dotierten Keramiken enthielten 0,2 % und 3 % Palladium (Pd), 0,2 % Platin, 0,2 % und 3 % Silber (Ag) und 3 % Kupfer (Cu). Nicht jede Keramik konnte beliebig dotiert werden. Verfügbar waren: SnO_2 , SnO_2 mit 0,2 % und 3 % Pd, SnO_2 mit 0,2 % Pt, SnO_2 mit 0,2 und 3 % Ag, SnO_2 mit 3 % Cu, AgO , AgO mit 3 % Pd, CuO , CuO mit 0,2 % Pt.

Der Aufbau der Halbleiter bestand aus einem beheizbarem Träger aus Platin, der unabhängig betrieben wurde, und einer keramischen Trägerschicht mit zwei Platinelektroden, an denen die Eingangsspannung angelegt wurde. Die Heizspannung wurde im Vorfeld variiert um die optimalsten Betriebstemperaturen zu erhalten. Als wirkungsvollstes Temperaturintervall erwies sich der Bereich von 250 bis 350 °C.

Der eigentliche resistive Sensor bestand aus der sensitiven Keramikschiicht (dotiert oder nicht dotiert), welche als Dielektrikum fungierte. Der Standardbetrieb lief unter 2,7 V Gleichstrom. Die ausgegebenen Widerstandswerte lagen je nach Sensorkeramik, Bauform und Batch im k Ω - bis M Ω -Bereich. Der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise sind in Bild 23 skizziert.

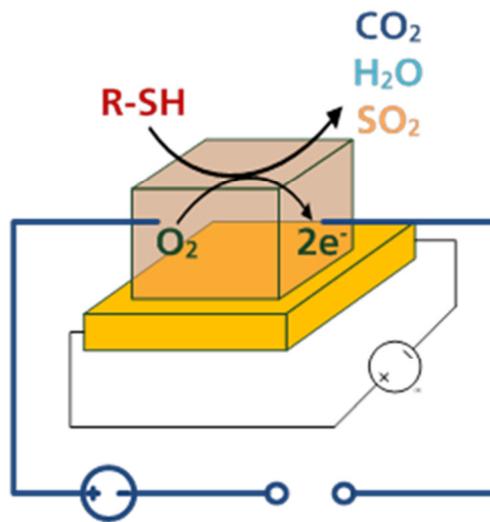


Bild 23:
Aufbau und Funktionsweise der MOX-Sensoren.

Zu Ende der Projektlaufzeit (2016) ergab sich ein neuer Messbetriebs-Modus für Metalloxid-Halbleiter, der jedoch nur noch ansatzweise erprobt werden konnte. Hierbei handelte es sich um die Impedanzspektroskopie, bei der Ionentransportvorgänge in Festkörpern untersucht werden. Durch Durchfahren einer frequenzabhängigen Leitfähigkeit und Aufzeichnen einer frequenzabhängigen Dielektrizitätsfunktion können Rückschlüsse auf die Ionenbeweglichkeit in Festkörpern gezogen werden. In der vorliegenden Literatur wurden anorganische Zielgase, z.B. Ammoniak, Stickoxide, Wasserstoff, im ppm-Bereich untersucht [46].

Die für die vorliegenden Untersuchungen eingestellten impedanzspektroskopischen Parameter waren:

- Untersuchter Frequenz-Bereich 100 - 1.000.000 Hz
- Amplitude 100 mV (höhere Amplituden ab ca. 500 mV führen zu extrem schwankendem Widerstandsverlauf).

1.6.1.2 Gasprüfstand

Der Gasprüfstand bestand aus einer Dosiereinheit zur Injektion von definierten Prüfsubstanzen, einem Strömungskanal, in dem die Volumenströme mittels Massenflussregler eingestellt werden konnte, und einer Luftbefeuchtung (siehe Bild 24). Als Hintergrund diente synthetische Luft, die auf einen Fluss von 0,2 L/min eingestellt wurde. Die Luftfeuchte wurde auf 50 % und die Temperatur auf 23 °C eingestellt.

In den Strömungskanal wurden ein Temperatur- und Feuchtesensor, sowie die zu untersuchenden Metalloxid-Sensoren eingebaut. Die gemessenen Widerstandswerte wurden über einen Micro-Controller als Textfiles aufgezeichnet. Am Ende des Strömungskanals befand sich ein Flammenionisationsdetektor (FID) zur Bestimmung der Prüfsubstanz-Konzentrationen.



Bild 24:
Skizze des IBP-Gasprüfstands zur Untersuchung der Sensorleistungsfähigkeit verschiedener Metalloxid-Sensoren.

1.6.2 Ergebnisse der Sensorauswahl

1.6.2.1 Selektivität und Sensitivität

Zunächst wurden die Sensoren auf deren Selektivität und Sensitivität unter Anlegen einer Gleichspannung von 2,7 V hin untersucht. Sie reagierten auf die eingesetzten Prüfsubstanzen aus den Bereichen Alkane, Alkohole, Aromaten und Aldehyde im unterschiedlichen Maße, zeigten aber unterhalb des ppm-Bereichs keinerlei Reaktion mehr. Lediglich die Zudosierung von Ethanthiol und Dimethylsulfid bewirkte auch im niedrigen ppb-Bereich aussagekräftige Signalschärfen. Die Sensitivitäten und Selektivitäten waren je nach Keramik, Dotierung und Betriebstemperatur unterschiedlich ausgeprägt. Die nachfolgenden Diagramme stellen die jeweils aussagekräftigsten und negativsten Messungen für die beiden Zielgase Ethanthiol und Diethylsulfid dar.

Zinnoxid mit 3 % Kupfer-Dotierung erwies sich als sensitivste Keramik für Diethylsulfid (siehe Bild 25). Der Basis- und die Messwiderstände hingen entscheidend von der Betriebstemperatur ab. Die optimalste Betriebstemperatur war 300 °C, da hier das beste Verhältnis aus Signalschärfe und Basislinienkonstanz auftrat.

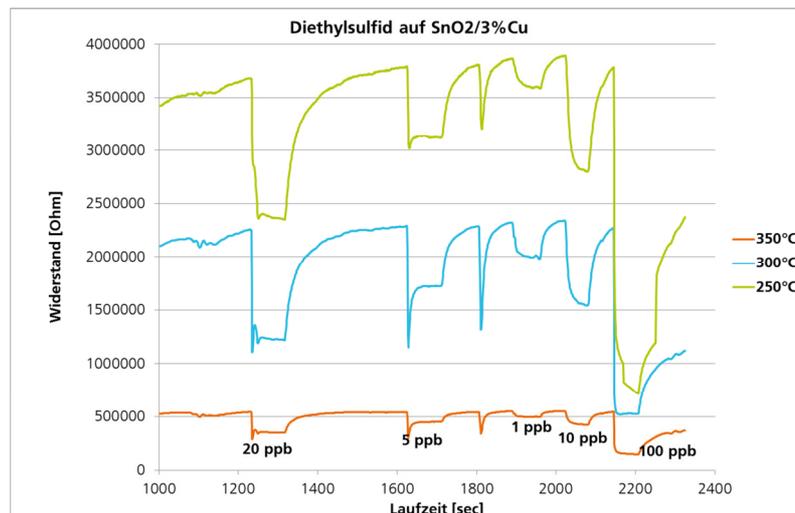


Bild 25:
Gleichstrombetrieb eines 3 % kupferdotierten Zinnoxid-Sensors mit Zielanalyt Diethylsulfid.

Reines Zinnoxid oder Silberoxid als Sensorkeramiken erwiesen sich generell als schlecht geeignet für die Detektion von organischen Sulfiden. Die schlechteste Leistungsfähigkeit zeigte Zinnoxid mit 3 % Silberanteil (siehe Bild 26). Die beiden Betriebszustände 250 und 300 °C reagierten kaum in den niedrigen ppb-Bereich. Bei 350 °C traten starke Schwankungen der Basislinie auf.

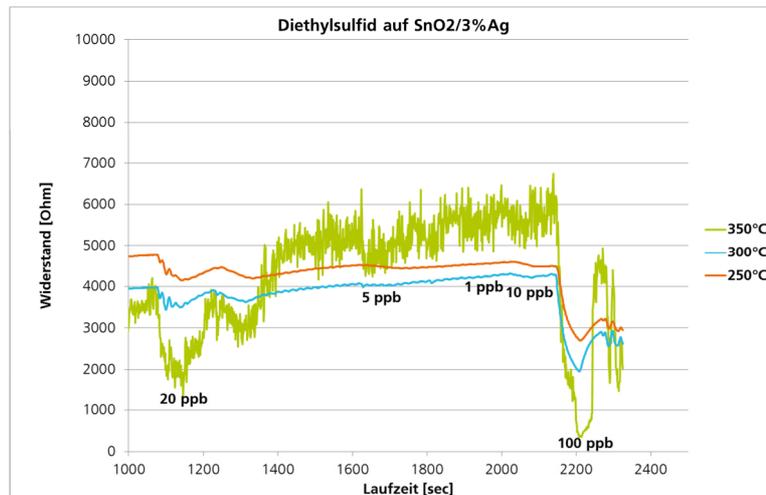


Bild 26 Gleichstrombetrieb eines 3 % silberdotierten Zinnoxid-Sensors mit Zielanalyt Diethylsulfid.

Für das Zielgas Ethanthiol war Zinnoxid mit 3 % Palladium-Dotierung die Keramik der Wahl, da die Signalschärfe sehr ausgeprägt war (siehe Bild 27). Die beste Betriebstemperatur war 250 °C. Hier blieb sowohl die Basislinie konstant, als auch die Erholungszeit nach Beendigung der Zielgasdosierung war kurz. Dies deutete auf eine schnelle Reaktionszeit und geringe Oberflächensättigung durch das Zielgas hin.

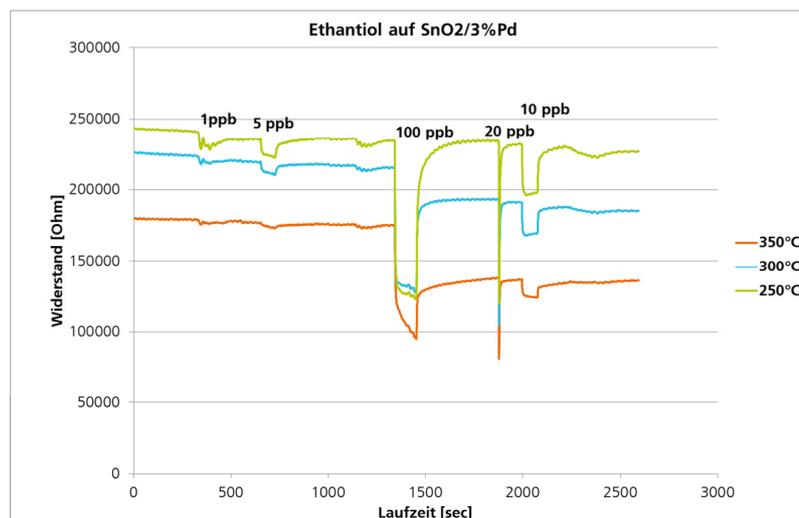


Bild 27 Gleichstrombetrieb eines 3 % palladiumdotierten Zinnoxid-Sensors mit Zielanalyt Ethanthiol.

Undotiertes Kupferoxid als Keramik oder auch Zinnoxid mit Kupferdotierungen erwiesen sich ebenfalls für die Detektion von Thiolen geeignet. Silberoxid erwies sich als völlig ungeeignet. In den niedrigeren Temperatur-Bereichen traten kaum Signale auf. Erst bei 350 °C reagierte der Sensor auf Thiole als Zielgase. Das Basissignal driftete jedoch extrem ab, was auf eine sukzessive Oberflächensättigung hindeutete (siehe Bild 28).

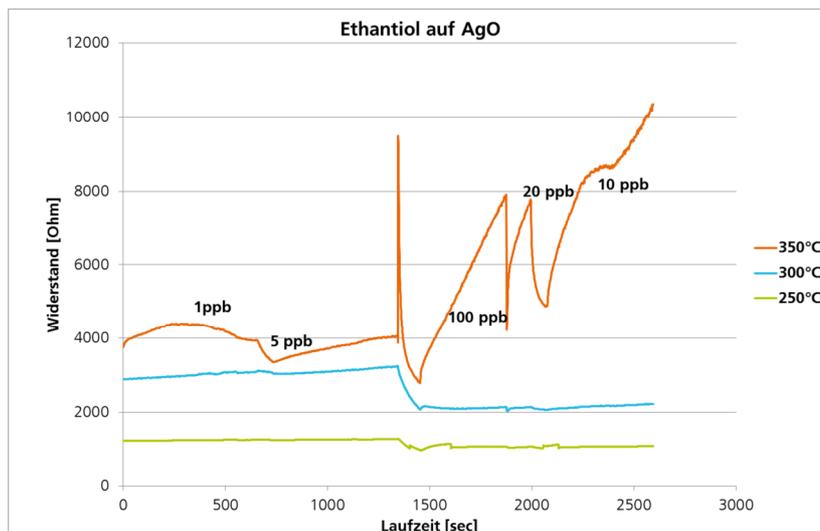


Bild 28:
Gleichstrombetrieb eines reinen Silberoxid-Sensors mit Zielanalyt Ethanthiol.

Einen vollständigen Überblick über die eingesetzten Sensorkeramiken mit und ohne Dotierung und deren Signalschärfen geben die nachfolgenden Tabelle 9 und

Tabelle 10.

Tabelle 9:
Signalschärfen von unterschiedlichen Sensorkeramiken auf das Zielgas Diethylsulfid.

Keramik	optimalste Betriebs-temperatur	Signalschärfe (aus Verhältnis Mess-/Basis-widerstand)	stabile Basislinie	Erholungszeit
SnO ₂	300 °C	mittel	nein	Lang
SnO ₂ (mit 3 % Pd)	300 °C	gut	mittel	Mittel
SnO ₂ (mit 0,2 % Pd)	300 °C	mittel	nein	Lang
SnO ₂ (mit 0,2 % Pt)	300 °C	gut	mittel	Mittel
SnO ₂ (mit 0,2 % Ag)	-	keine	nein	-
SnO ₂ (mit 3 % Ag)	-	keine	nein	-
SnO ₂ (mit 3 % Cu)	300 °C	gut	Ja	Kurz
AgO	-	schlecht	nein	Lang
AgO (mit 3 % Pd)	250 °C	schlecht	nein	Lang
CuO	250 °C	gut	Ja	Kurz

CuO (mit 0,2 % Pt)	300 °C	mittel	mittel	Lang
--------------------	--------	--------	--------	------

Tabelle 10:
 Signalschärfen von unterschiedlichen Sensorkeramiken auf das Zielgas
 Ethanthiol.

Keramik	optimalste Betriebs- temperatur	Signalschärfe (aus Verhältnis Mess-/Basis- widerstand)	stabile Basislinie	Erholungszeit
SnO ₂	300 °C	gut	mittel	Kurz
SnO ₂ (mit 3 % Pd)	250 °C	gut	Ja	Kurz
SnO ₂ (mit 0,2 % Pd)	300 °C	gut	mittel	Kurz
SnO ₂ (mit 0,2 % Pt)	300 °C	gut	Ja	Kurz
SnO ₂ (mit 0,2 % Ag)	-	mittel	Nein	Lang
SnO ₂ (mit 3 % Ag)	-	schlecht	Nein	-
SnO ₂ (mit 5 % Cu)	300 °C	mittel	mittel	Kurz
AgO	-	schlecht	Nein	Lang
AgO (mit 3 % Pd)	300 °C	schlecht	Nein	Lang
CuO	300 °C	gut	mittel	Kurz
CuO (mit 0,2 % Pt)	250 °C	mittel	Ja	Kurz

1.6.3 Zusammenfassung der Sensorqualifizierung

Die schwefelorganischen Zielgase wurden in zunehmenden Konzentrationen im ppb-Bereich zudosiert. Je nach Keramik (AgO, CuO oder SnO₂) und Dotierung (Cu, Ag, Pt, Pd) unterschieden sich die Sensoren in deren Selektivität und Sensitivität. Kupferdotierte SnO₂-Sensoren waren für die Detektion von Diethylsulfid gegenüber den anderen Sensoren deutlich empfindlicher. Sie eigneten sich auch für die Detektion von Ethanthiol. Für Ethanthiol erwies sich Zinnoxid mit 3 % Palladium-Dotierung als optimalste Keramik. Silberoxid und silberdotierte Keramiken waren sowohl für Ethanthiol als auch für Diethylsulfid nicht geeignet.

Die Impedanzspektroskopie als mögliche Betriebsmethode für die Sensormessungen konnte nur noch ansatzweise erprobt werden. Sie zeigte aber deutliche Untersuchungs- und Entwicklungspotential. Es stellten sich bei den Messungen weiterführende Fragen, die aufgrund des Projektendes nicht mehr beantwortet werden konnten:

- War die Herstellungscharge für den niedrigeren Grundwiderstand zu dem späteren Messzeitpunkt verantwortlich?
- Wie ist das Reaktionsverhalten von Testanalyten aus anderen funktionellen Gruppen als Thiolen?
- Bleibt die Differenz zwischen Grund- und Messwiderständen konstant?

1.7 Untersuchungen am Laborfermenter

Es wurde eine Fermentations-Pilotanlage für die Produktion von realitätsnahem Biogas hinsichtlich der Substratfütterung und Sensorintegration konzipiert. Zusätzlich wurde ein Bypass-System für die Gasprobennahme entwickelt. Zum Einsatz kamen palladium-dotierte Zinnoxid-Keramiken (SnO_2 mit 3 % Pd) und kupferdotierte Zinnoxid-Keramiken (SnO_2 mit 3 % Cu), welche sich in den Sensoruntersuchungen am Gasprüfstand als vielversprechendste Sensoroberflächen für das Monitoring schwefelorganischer Verbindungen erwiesen.

1.7.1 Aufbau des Laborfermenters

Die Anlage bestand aus zwei Fermenter-Reaktoren, die zunächst identisch betrieben wurden, mit der Option des Umbaus auf unterschiedlichen Betrieb. Der prinzipielle Aufbau ist in Bild 29 dargestellt.

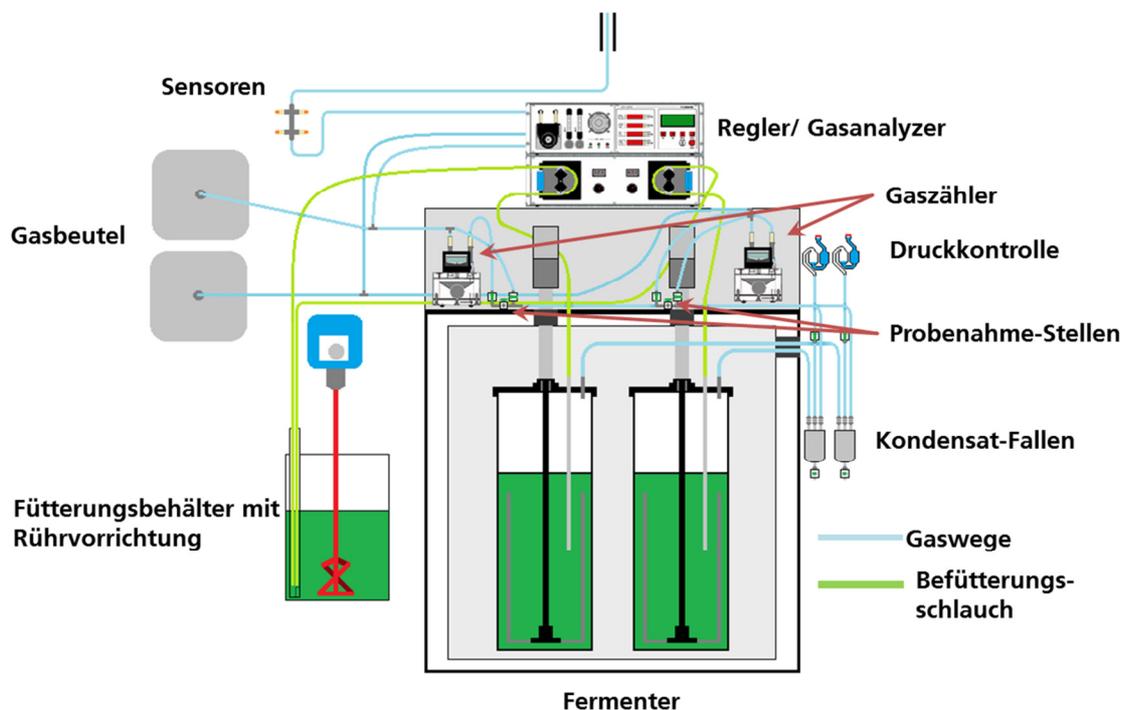


Bild 29:
Skizze des Laborfermenters.

Die beiden 22 L- Reaktoren wurden mittels Peristaltik-Pumpen, durch die die Fütterungsschläuche führten, befüllt. In den Reaktoren befanden sich Mischer, die eine homogene Verteilung der Substrate gewährleisteten. Die Reaktoren wurden gasdicht verschlossen. Das entstandene Gas wurde zur Entwässerung durch Kondensat-Fallen geleitet und in Gasbeuteln gesammelt. Die gesammelte Menge wurde mittels Gaszählern gemessen und in Gasbeuteln zwischengespeichert. Zwischen den Gaszählern und den Gasbeuteln wurden Probenahme-Stellen für die anschließende Laboranalytik mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie angebracht. Hier konnten Gasproben auf Tenax-TA®-Adsorber für die anschließende Laboranalytik der schwefelorganischen Ver-

bindungen gezogen werden. Die Durchführung der Analyse ist unter Kap. 1.5.2.5 (Laboranalytik) beschrieben.

Nach vollständiger Befüllung der Beutel wurden diese ausgepumpt und das Gas durch einen Gasanalyser geleitet, in dem verschiedene Detektoren die Gasqualität ermittelten. Dies geschah druckabhängig bei einem Überdruck von 2 mbar. Vor Auslösen der eigentlichen Messung der Gasbeutelinhalt wurde Außenluft zum Abgleich der Detektoren mit dem nicht belasteten Hintergrund gemessen. Der Analyser ermittelte die Gasmenge, den Gasdruck und die Konzentrationen an Methan, Schwefelwasserstoff und Sauerstoff. Die Metalloxid-Sensoren wurden zu Beginn der Untersuchungen im Abluftkanal angebracht, später dann in den Bypass mit integriert. Für die mikrobiologische Analyse wurden mittels der Peristaltikpumpen, die auch zur Fütterung dienen, vor der Fütterung Material aus dem Fermenter entnommen.

1.7.2 Tägliche manuelle Fütterung

Die Substratmenge betrug 15 L je Reaktor (siehe Bild 30). Täglich wurden neu je Fermenter 0,5 L Substrat entzogen und durch frische Rindergülle ersetzt. Zur Fütterung wurde ein Schlauch an ein Steigrohr angeschlossen, welches durch die Deckelplatten zum Boden der Fermenter führte. Dadurch wurde der aerobe Prozess kurzzeitig gestört. Geringe Sauerstoffmengen konnten in die Fermenter gelangen. Die Methangausbeute schwankte stark zwischen 44 und 60 %.



Bild 30:
Mit Rindergülle befüllte Fermenter.

Die im Abluftkanal befindlichen Metalloxid-Sensoren begleiteten die Gasprozesse und zeichneten parallel zu den Parametern des Gas-Ansalyators die Entwicklung der schwefelorganischen Verbindungen auf. In Bild 31 sind die Signale von drei Sensoren der gleichen Keramik im Verlauf von drei Tagen aufgezeichnet.

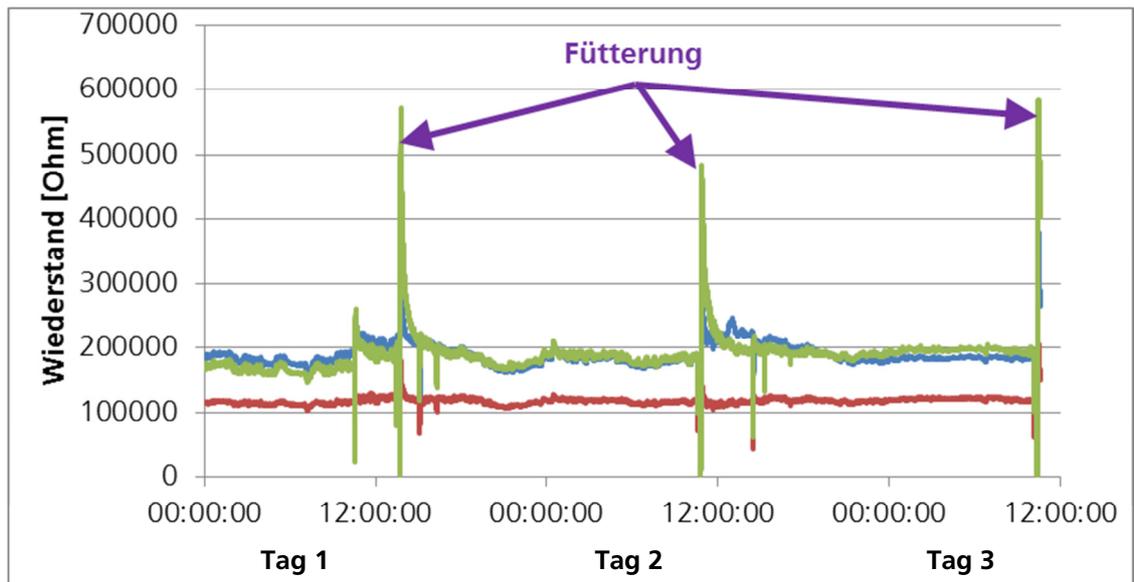


Bild 31:
Sensorsignale über eine Laufzeit von 3 Tagen.

Die Sensoren unterscheiden sich in der Basislinie (Grundwiderstand). Dieser Unterschied tritt bei allen Metalloxid-Sensoren auf, die nicht aus derselben Charge stammen. Daher ist es notwendig die Basislinie für jeden Sensor einzeln zu bestimmen und als Messwert den relativen Widerstand, d. h. die Differenz zwischen Mess- und Grundwiderstand, zu bestimmen. Die Prozessunterbrechungen ließen sich anhand der Sensorsignale zuordnen. Der anaerobe Prozess wurde während der Fütterung gestört. Die Signalerhöhung spiegelte eine kurzzeitige Sauerstoffspülung des Gasraumes bei Zugabe von frischem Substrat durch die Fütterungsöffnung.

1.7.3 Automatisierte kontinuierliche Fütterung

Die Fütterung wurde automatisiert und die Dosiermengen auf ein ca. 6-stündige Fütterungsintervall angepasst, so dass in Summe täglich ebenfalls 0,5 L Neusubstrat hinzugeführt wurden. Dies war notwendig um Gasspitzen und inhomogene Gasqualitäten zu verhindern. Durch kontinuierlichen Anschluss des Fütterungsschlauchs aus dem Probenbehälter in die Fermenter fand keine Störung des anaeroben Prozesses durch Sauerstoff mehr statt. Die Methangausbeute blieb nahezu konstant auf 60 %. Der pH-Wert pendelte sich auf konstante Werte zwischen 7,5 und 8 ein, und lag somit im neutralen bis schwach basischen Bereich.

Die Sensoren wurden in den Bypass zwischen Gaszähler und Gasbeutel für die Gasprobenname mit integriert. Dadurch konnte ein kontinuierliches Gasmonitoring gewährleistet werden. Bild 32 und Bild 33 zeigen die Verläufe der ausgewählten Gassensoren vor und nach der Umstellung auf die automatisierte Fütterung. Bild 34 stellt den Verlauf der Schwefelwasserstoffentwicklung dar.

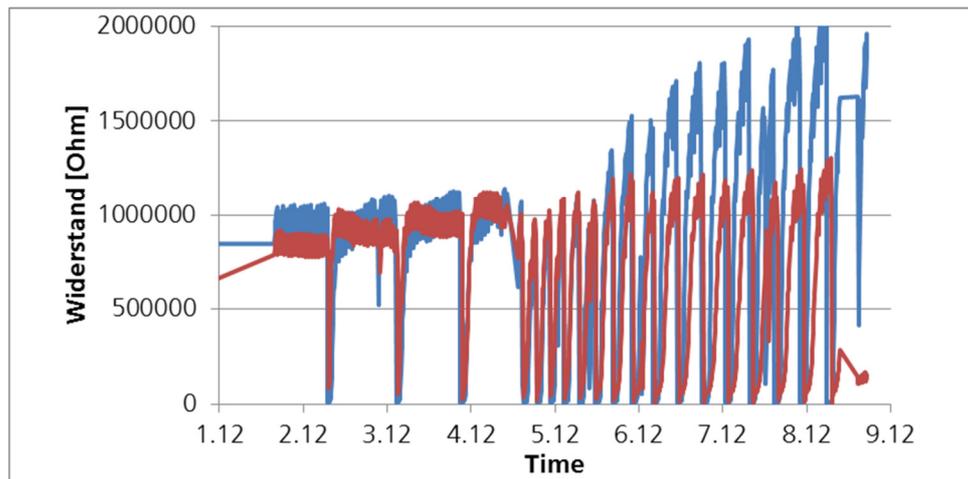


Bild 32:
Palladiumdotierte SnO₂-Sensoren versus Fütterungsintervalle.

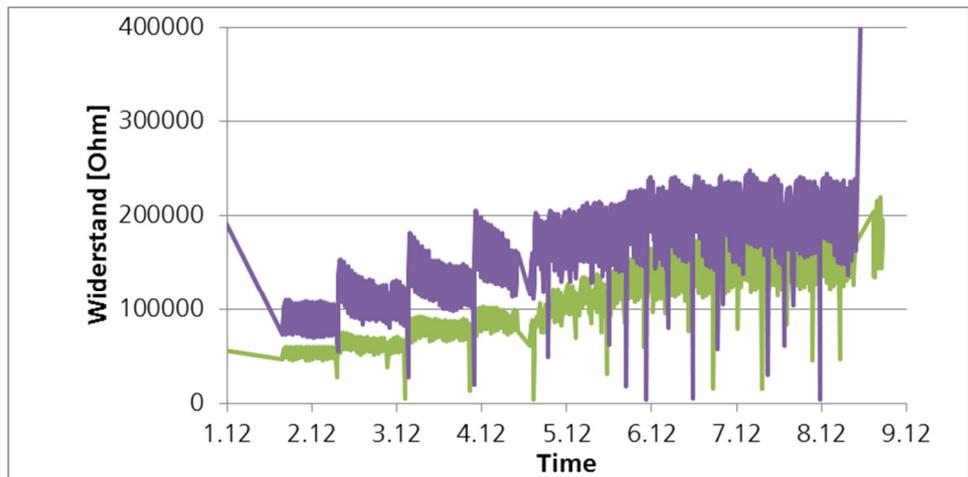


Bild 33:
Kupferdotierte SnO₂-Sensoren versus Fütterungsintervalle.

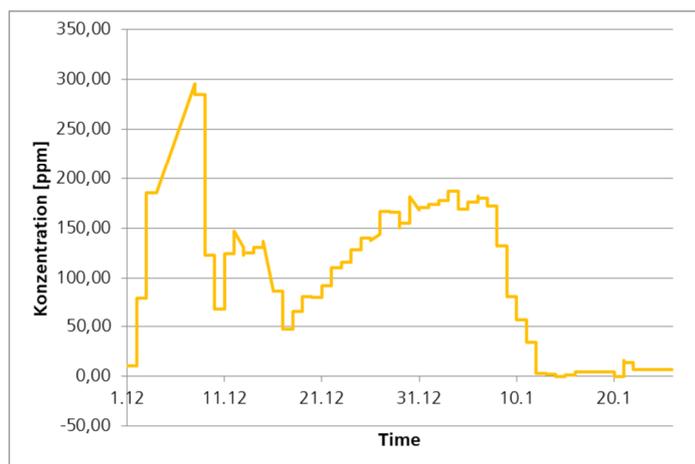


Bild 34:
Konzentrationsverlauf Schwefelwasserstoff (Summe beider Fermenter).

Die Sensoren bildeten zuverlässig die automatisierten Fütterungsintervalle ab. Die Signale der palladiumdotierten SnO₂-Sensoren liefen dabei stabiler als die der kupferdotierten. Daher wurden im Folgenden nur noch die palladiumdotierten Sensoren für das weitere Monitoring des Biogasprozesses eingesetzt. Bei der Umstellung der Fütterung traten kurzzeitige Schwefelwasserstoffspitzen auf. Im Laufe des Fermentationsprozesses pegelten sich die Schwefelwasserstoff-Konzentrationen auf niedrige 4 bis 6 ppm ein.

Zu beiden Phasen der unterschiedlichen Fütterungsintervalle wurden Gasproben für die Identifikation und Quantifizierung schwefelorganischer Verbindungen gezogen (siehe Tabelle 11). Die Ausgangskonzentrationen der schwefelhaltigen Verbindungen wurden durch Analyse der von der frischen Rindergülle emittierten Gase ermittelt.

Tabelle 11:
Konzentrationen verschiedener Schwefelverbindungen.

Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	frische Rindergülle	manuelle Fütterung (1 mal täglich)	automatische Fütterung (ca. alle 6 h)
Thiole	1.513	8	128
2-Propanthiol	1055	8	116
2-Butanthiol	458		9
1-Butanthiol			2
1-Pentanthiol			1
Thiophene	17	268	291
Thiophen		11	12
2-Methylthiophen		110	145
3-Methylthiophen		46	37
2-Ethylthiophen	17	31	27
3-Ethylthiophen		37	22
2-Propylthiophen		33	48
2-Pentylthiophen			
organische Sulfide	69	3	0
Dimethyltrisulfid			
Ethyl-1-methylethyldisulfid	38	3	
2-(Methylthio)-propan	9		
Dipropyltrisulfid	15		
Thian	16		
Schwefelkohlenstoff			75
elementarer Schwefel	4.425	0	0
H₂S [mg/m^3]*	0	90 - 350	5 - 10

(Umrechnen-Faktor H₂S: $c [\text{ppm}] * 1,52 = c [\text{mg}/\text{m}^3]$)

Das nicht-fermentierte Rohsubstrat enthielt hohe Konzentrationen an Thiolen und elementarem Schwefel. Während der langen Fütterungsintervalle (einmal täglich) mit der kompletten Substratmengen-Zufütterung verlief der Abbauprozess bis zum fast vollständigen Abbau der Thiole. Während der kürzeren Intervalle mit punktuell niedrigeren Mengen verliefen die Abbauraten geringer. Ein Zusammenhang zwischen Signalen und schwefelorganischen Verbindungen konnte zu diesem Zeitpunkt noch nicht festgestellt werden.

Kurzkettige Thiole und Sulfide (Methanthiol, Ethanthiol, Dimethylsulfid) wurden nicht identifiziert. Dies sprach für eine schnelle Weiterreaktion dieser Verbindungen zu Schwefelwasserstoff und längerkettigen Thiolen und Sulfiden. Higgins et. al wiesen diesen Vorgang für die Fermentation von Klärschlamm nach [17]. Demnach sei die Schwefelwasserstoff-Konzentrationen zum unmittelbaren Zeitpunkt der Befüllung niedrig. Nach Start der anaeroben Fermentation werden die Thiole aus den schwefelhaltigen Aminosäuren (Methionin und Cystein) abgebaut. Es bilden sich Sulfide, Thiophene und mit zeitlicher Verzögerung Schwefelwasserstoff.

1.7.4 Cystein-Fütterung

Eine Korrelation zwischen Sensorsignalen (3 % Pd/SnO₂) und Freisetzung schwefelorganischer Verbindungen zeigte sich erst zu einem späteren Zeitpunkt durch Zufütterung unterschiedlicher Substrate. Fermenter 1 wurde weiterhin mit dem gleichen Substrat gefüttert. Fermenter 2 wurde mit Cystein angereicherter Rindergülle (25 g Cystein auf 5 L Rindergülle, Summe tägl. Zufütterung 0,5 L) gefüttert.

Jeder Fermenter wurde mit einem eigenen baugleichen Sensor geloggt (siehe Bild 35). Zugleich wurden die Schwefelwasserstoffwerte aufgezeichnet (siehe Bild 36).

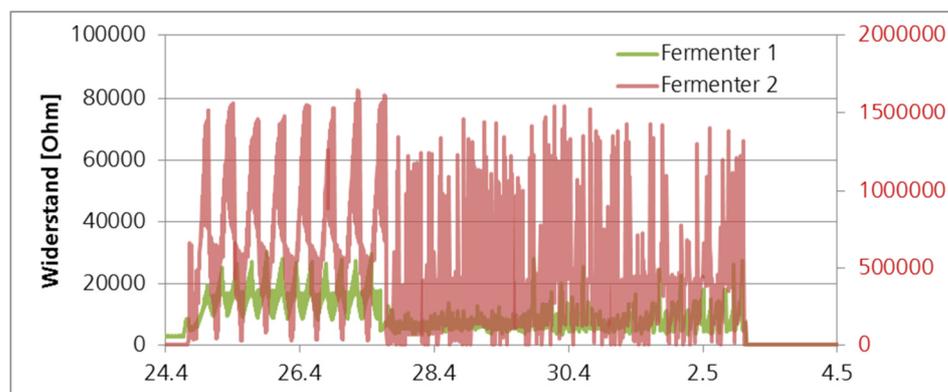


Bild 35:
Sensorverläufe Fermenter 1 (normale Fütterung), Fermenter 2 (Cysteinfütterung).

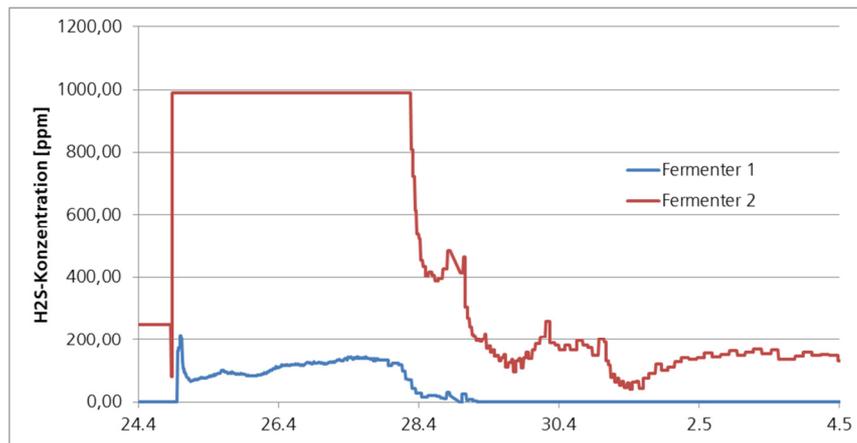


Bild 36
Schwefelwasserstoff-Konzentrationen Fermenter 1 (normale Fütterung), Fermenter 2 (Cystein-Fütterung).

Mit Beginn der Anreicherung des Substrats in Fermenter 2 stiegen die Schwefelwasserstoff-Konzentrationen massiv an. Sie erreichten zu Beginn Konzentrationen im Prozent-Bereich. Die tatsächlichen Konzentrationen konnten mit dem gegebenen Gasanalyzer nicht erfasst werden, da er bei 1000 ppm abschaltete. Nach drei Tagen wurden die Fütterungsintervalle von 4 h (ca. 80 ml Frischsubstrat pro Fütterung) auf alle halbe Stunde mit geringeren Mengen (ca. 10 ml Frischsubstrat pro Fütterung) umgestellt. Die hohen Schwefelwasserstoff-Konzentration fielen auf ca. 150 ppm in Fermenter 2 ab. Fermenter 1, welcher mit normaler Rindergülle gefüttert wurde, stieg zu Anfang auf ca. 100 bis 120 ppm an und pegelte sich nach Umstellung der Fütterungsintervalle auf niedrige 1 - 5 ppm ein.

Nach Umstellung der Fütterung auf halbstündige Intervalle wurden die Konzentrationen der schwefelorganischen Verbindungen bestimmt (siehe Tabelle 12). In Fermenter 1, der weiterhin nur mit reiner Rindergülle befüllt wurde, wurden keine Thiole mehr nachgewiesen. Fermenter 2, der mit Cystein-angereicherter Rindergülle befüllt wurde, stiegen die Thiolwerte auf ca. 200 µg/m³ an.

Tabelle 12:
Konzentrationen schwefelorganischer Verbindungen in Abhängigkeit von Cystein-Fütterung.

Konzentrationen [µg/m ³]	frische Rindergülle	Fermenter 1 (ohne Cystein)	Fermenter 2 (mit Cystein)
Propanthiol	36	0	203
Thiophen	15	0	26
2-Methylthiophen	322	168	413
3-Methylthiophen	61	27	69
2-Ethylthiophen	0	32	81
3-Ethylthiophen	0	17	35
2-Propylthiophen	163	59	0
Schwefelkohlenstoff	0	0	42

Die Sensorsignale beider Fermenter lieferten markant unterschiedliche Verläufe. Der Sensor, der die Gasentwicklung in Fermenter 1 begleitete, schwankte um die Fütterungsintervalle auf niedrigen Widerstandswerten um die 20 kOhm (+/- 10), lieferte aber relativ robuste Werte gegenüber kleine Systemänderung, wie z.B. Eintritt geringer Sauerstoffmengen durch den Fütterungsschlauch. Jedoch nicht der Sensor an sich lief unbeeinträchtigt gegenüber dem Fermentations-Prozess, sondern der Prozess an sich lief relativ stabil, was durch den Sensor abgebildet wurde.

Für Fermenter 2 zeigten die Widerstandswerte extreme Signalschwankungen von 10 kOhm bis 1.500 kOhm. Dies deutete auf eine starke Störanfälligkeit des anaeroben Prozesses in Fermenter 2 hin. Sobald durch die Fütterung zusätzliches Cystein als Ausgangsstoff für schwefelorganische Verbindungen hinzutrat, änderte sich der Fermentations-Prozess. Der Sensor bildete diese Schwankungen ab.

1.7.5 Spezifizierung der Mikroorganismen

Die Spezifizierung der Mikroorganismen soll einen Überblick über gewisse funktionell definierte Bakterienpopulationen in verschiedentlich modifizierten Fermentationsprotokollen liefern. Hierzu wurden in einem ersten Ansatz die Verdünnungsstufen der Proben auf verschiedene kommerziell verfügbare Nähr- und Selektivmedien ausplattiert. Das verwendete Anaerobiermedium war hierbei nicht selektiv und ließ Rückschlüsse auf die Gesamtzahl der Bakterien zu. Ein verwendetes pH-sensitives Medium war für die angezeigten pH-Bereiche nur bedingt geeignet (siehe Bild 37).

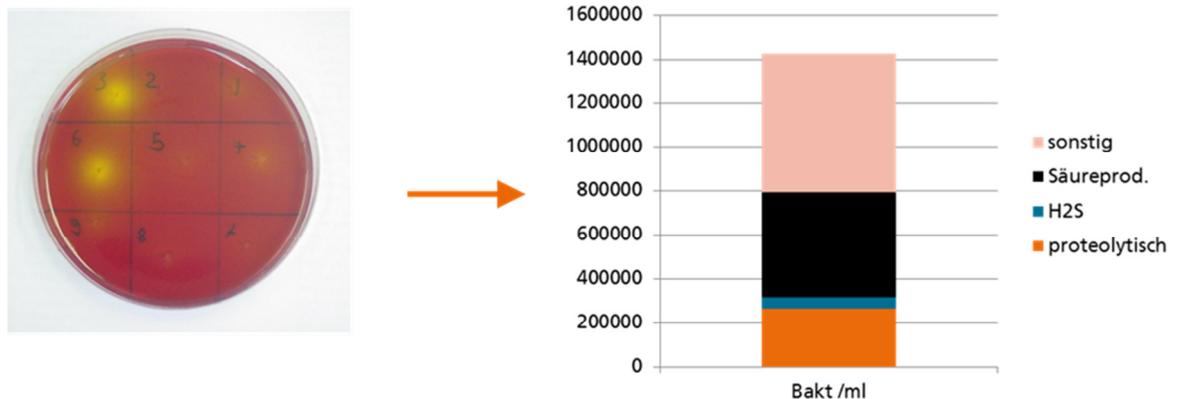


Bild 37:

Bakterienkolonien auf pH-sensitivem Spezialmedium und Zuordnung der Bakterien zu Fermentationsprozessen.

Das Selektivmedium für sulfatreduzierende Bakterien erreichte in einigen Proben höhere Anzahlen kolonienbildender Einheiten, als der nicht spezifische Anaerobier-Agar und das Medium für den Proteolysenachweis erreichte keine ausreichende Festigkeit. Ein Medium zum Nachweis von H₂S-Bildung brachte kaum sichtbare Ergebnisse. Daher lag die Entwicklung eigener Selektivmedien nahe. Nach ersten Vorversuchen wurden die Nährmedien optimiert und die Tests auf ein Mikrotiterplatten-Format umgestellt. Folgende Medien kamen auf den Mikrotiterplatten zur Anwendung:

- Medium für acidogene Bakterien: Ein pH-Indikator zeigt Versauerung durch mikrobielle Aktivität an. Für die Verwendung musste ein passender pH-Indikator gesucht werden.
- Proteolyse-Medium: Hierbei handelt es sich um ein leicht sauer eingestelltes Medium, das eine Anhebung des pH durch proteolytische Abbauprodukte mit Hilfe des pH-Indikators Bromkresolpurpur durch einen Farbumschlag anzeigt.
- Medium für Sulfatreduzierer: Die Reduktion von Sulfaten wurde im Medium durch Bildung von elementarem Schwefel nachgewiesen. Elementarer Schwefel verursacht eine sichtbare Trübung im Medium.
- H₂S-Medium: Die Bildung von H₂S wurde im Medium durch die Bildung von schwarzem Eisensulfid sichtbar gemacht.

Als Voraussetzung für eine Kultur der anaeroben Mikroorganismen wurde ein spezieller Anaerobier-Klimaschrank beschafft. Eine weitere Anpassung war die Überschichtung der inokulierten Nährböden mit Paraffinöl, um ein zu schnelles Austrocknen der kleinvolumigen Wells auf den Mikrotiterplatten zu verhindern. Zudem wurde die Anaerobie der Kulturen in den Wells durch diese Maßnahme verbessert. Das Übertragen von Bakterien erfolgte in einer Glove-Box, die mit Stickstoff gefüllt und gespült war.

Die Koloniezählung auf Anaerobier-Agar ließ Schlüsse auf die Gesamtzahl der Mikroorganismen zu. Die Ergebnisse dieses Leitwertes für die Mikroorganismendichte in den beiden Laborfermentern zeigten, dass sich die Mikroorganismendichte mit den Fütterungsintervallen veränderte. Bei langen Fütterungsintervallen mit hohen Substratmengen war die Anzahl kolonienbildender Anaerobier höher als bei kürzeren Intervallen mit wenig Substratmenge (siehe Bild 38).

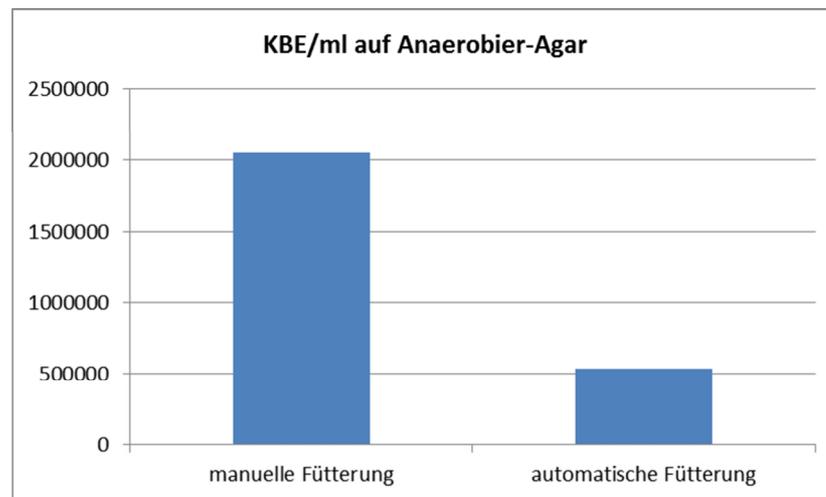


Bild 38:
Vergleich der Mittelwerte aller Messungen aus den Laborfermentern mit 1x täglicher, manueller Fütterung und automatisierter Fütterung alle 6 h, Fütterung jeweils mit Rindergülle.

In den Versuchen am Laborfermenter konnten durch die Quantifizierung bestimmter Organismengruppen anhand von physiologischen Markern Änderungen der Biozönose verschiedenen Betriebszuständen, z.B. der Zudosierung von Cystein (siehe Bild 39) nachgewiesen werden. Im Beispiel von Cystein wurde erwartungsgemäß eine Zunahme proteolytisch aktiver Bakterien sowie eine Abnahme von sulfatreduzierenden Mikroorganismen beobachtet.

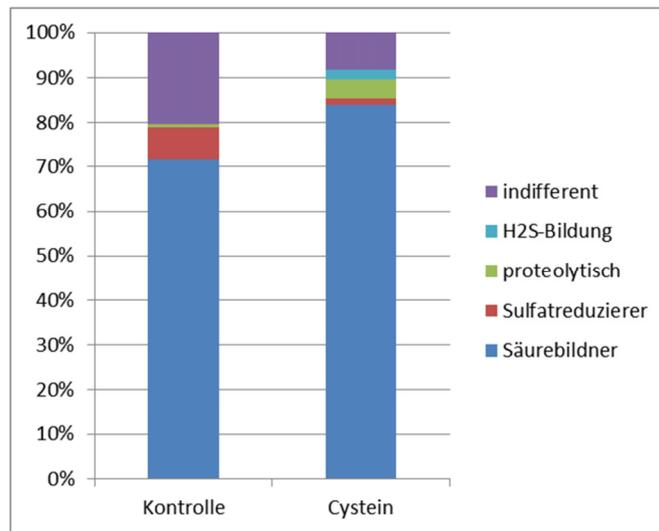


Bild 39
Relative Häufigkeit physiologischer Mikroorganismengruppen in zwei parallel betriebenen Versuchsfermentern.

Der quantitative Nachweis der am Substratabbau beteiligten funktionellen Mikroorganismengruppen erfolgt für einzelne Teilschritte sehr erfolgreich. Betreffend der Organismen, die positive Befunde auf dem Indikatormedium für H₂S-Bildung erbrachten, ließ sich eine höhere Zahl bei Cystein-Fütterung feststellen (siehe Bild 40). Aufgrund der insgesamt sehr niedrigen Anzahl positiver Befunde auf diesem Medium ist denkbar, dass diese Mikroorganismengruppe tendenziell in den Resultaten unterrepräsentiert ist. Ein Abbild des Gesamtprozesses und von Veränderungen in der Zusammensetzung der Mikroorganismen konnte aufgrund der angewendeten physiologischen Marker erreicht werden und korreliert mit den Veränderungen des Biogasoutputs.

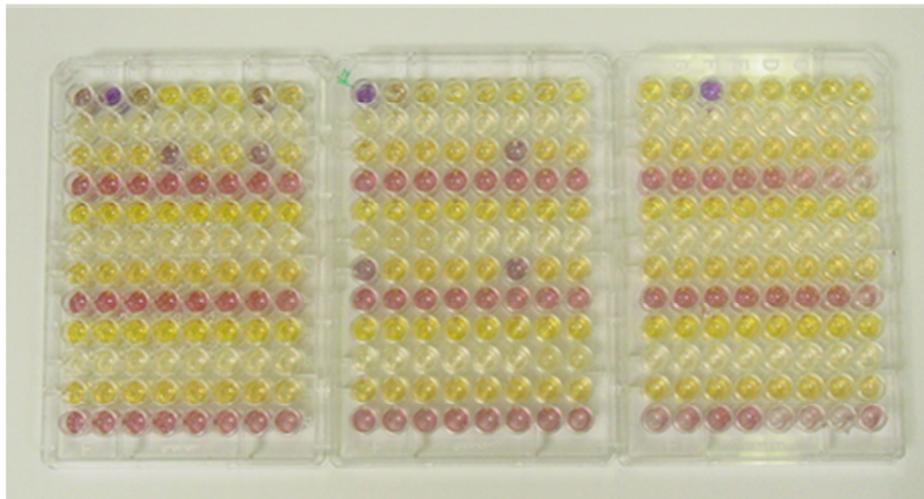


Bild 40:
Untersuchung der Zusammensetzung der Mikroorganismen anhand physiologischer Markern.

1.7.6 Zusammenfassung der Laboruntersuchungen

Der Betrieb und die Ausbeute des Laborfermenters konnte so variiert werden, dass verschiedene Betriebszustände zur Untersuchung der Sensoren abgebildet wurden. Änderungen in der Prozessführung ließen sich sensorisch aufzeichnen. Die Ergebnisse der Sensordaten korrelieren mit verschiedenen Fütterungsintervallen und dem Zusatz von Cystein als schwefelhaltige Aminosäure.

Veränderungen in der Bakterienzusammensetzung wurden sichtbar. Die Anteile der Organismen, wie sie über die Indikatormedien festgestellt wurden, zeigten die natürlichen Verhältnisse aber nicht vollständig an. Die Quantifizierung von Organismengruppen, die für einzelne Abbauschritte in einem Biogasprozess stattfinden, konnte durch Weiterentwicklung von physiologischen Markern deutlich gegenüber bekannten Ansätzen gesteigert werden. PCR-basierte Techniken (Plate Reader) ließen unter den gegebenen Rahmenbedingungen nur semi-quantitative Aussagen zu. Die Entwicklung weiterführender Medien bleibt damit eine Herausforderung für künftige Projekte.

1.8 Gegenüberstellung der Ergebnisse zu den vorgegebenen Zielen

1.8.1 Bezug zu individuellen Meilensteinen

Phase 1 - Konzeptionelle Phase, Aufbau von Versuchsständen (Meilenstein 1 - Inbetriebnahme und Funktion der Teststände)

Es wurden Installationskonzepte für die Sensorik erarbeitet, Kooperationen zu Biogasanlagen-Betreibern für Fallstudien aufgebaut, eine Laborpilotanlage (Laborfermenter) errichtet und erste analytische Screenings in den Realanlagen durchgeführt.

Die Inbetriebnahme und Funktion der Laborpilotanlage verzögerte sich aufgrund der bereits oben erwähnten Gründe (Errichtung eines EX-Schutzraumes und mangelhafte Ausführung durch den Hersteller) um nahezu ein Jahr. Der erste Meilenstein wurde mit zeitlicher Verzögerung vollständig erfüllt.

Phase 2 - Laborpraxis an Biomassesubstraten (Meilenstein 2 - Verständnis der Zusammenhänge aus biochemischer Konversion und Sensorsignalen)

Wesentliche Bildungswege für die Entwicklung schwefelorganischer Verbindungen wurden aufgeklärt und die zugehörigen und die potentiell verantwortlichen Mikroorganismen untersucht. Darauf aufbauend wurde die geeignete Messsensorik ermittelt und auf die Freisetzung von schwefelorganischen Verbindungen im Fermentationsprozess trainiert. Der zweite Meilenstein wurde erfüllt.

Phase 3 - Praxistest an der Laborpilotanlage (Meilenstein 3 - Implementierung der Sensorik in praxisrelevante Anlagentechnik)

Die Sensorik wurde in die Laborpilotanlage installiert um praxisnahe Sensorkennwerte zu ermitteln und zu validieren. Ziel des individuellen Meilensteins war die Interpretation der Prozessverläufe.

1.8.2 Bezug zu individuellem Endergebnis

Phase 4 - Optimierung und Re-Design einzelner Komponenten, Veröffentlichungen, Vermarktung (Projektziel - In-situ Steuerung einer Pilotanlage zur Biogasproduktion durch neu entwickelte, integrative Prozess-Sensorik)

Der optimale Einsatz und Betrieb der Sensorik wurden ermittelt. Derzeit werden Kooperationen zu potentiellen, industriellen Partnern aufgebaut. Die Ergebnisse dienen als Basis für den oben genannten Strategiefond, der bei der Fraunhofer-Gesellschaft zum Aufbau eines Sensorlabors beantragt wurde. Das individuelle Projektziel, die Entwicklung eines biogasprozessbegleitenden, schwefelselektiven Sensors, wurde kostenneutral mit einer zeitlichen Verzögerung von einem Jahr erreicht.

1.8.3 Nicht zielführende Ergebnisse (Erkenntnisgewinn für weitere Forschungsarbeit)

Zu Beginn der Projektlaufzeit wurde der Aufwand für die Installation einer Biogas-Pilotanlage im Labor unterschätzt. Die Installationen verzögerten sich massiv aufgrund der Notwendigkeit der Errichtung einer EX-Schutzzone und durch mangelnde Inbetriebnahme durch den Hersteller. Fehler in der mitgelieferten Fermentersensorik und der Gasdrucksteuerung wurden erst nach einigen Monaten Betriebszeit erkannt. Für das laufende Projekt ergaben sich unerwünschte Laufzeitverlängerungen, die sich auch auf die Verbundprojektpartner auswirkten. Für zukünftige Forschungsarbeiten im Bereich der mikrobiellen Fermentation wurden jedoch wertvolle Erkenntnisse für den Betrieb und die Aufrechterhaltung und Kontrolle der Prozessbedingungen gewonnen.

Zudem wurde im Projektverlauf die Novelle des Erneuerbare-Energie-Gesetzes im Jahr 2016 erlassen, bei der die Vergütung für erneuerbaren Strom nicht, wie bisher staatlich festgelegt (staatlich garantierter Festpreis). Die Preisgestaltung wird sich zukünftig am Markt orientieren. Um die Kosten für die erneuerbaren Energien zu senken (Dämpfung der EEG-Umlage), werden zukünftig nur die Anlagen, die mit der wenigsten Förderung auskommen, einen Zuschlag für die Stromeinspeisung erhalten [2]. Aufgrund dieser Unabwägbarkeiten für die zukünftige Marktentwicklung und damit einhergehend der Forschungsförder-Politik wird die Thematik Biogas am Fraunhofer-IBP vorerst nicht weiterverfolgt.

Jedoch waren die Erkenntnisse aus den Untersuchungen sehr wertvoll für die Weiterverfolgung des Themas technische Sensorik. Gegen Ende der Projektlaufzeit wurde ein neuer Betriebsmodus für Metalloxid-Sensoren erprobt. Auch wenn die Messungen mit der Impedanzspektroskopie nicht abgeschlossen werden konnten, so zeigte sich hier ein sehr vielversprechendes Forschungspotential.

2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Siehe Anlage „Zahlenmäßiger Verwendungsnachweis (Einzelnachweis) für Zuwendungen auf Kostenbasis an FhG/HZ“)

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die beantragten Mittel wurden dem Arbeitsplan entsprechend verwendet. Es entstanden keine zusätzlichen Kosten.

Die Meilensteine 1 - 3 des Projektes und das Projektziel wurden erreicht. Für die Entwicklung eines biogasprozessbegleitenden, schwefelsensitiven Sensors und die Integration in ein Sensor-Gesamtkonzept wurden wesentliche Beiträge geleistet. Optimierungen im Prozess wie eine Abtrennung der Prozessabschnitte Fütterung, Fermentersubstrat und Sensorik wurden durchgeführt. Die Ziele wurden erreicht.

Zu Beginn der Projektphase gab es eine Verzögerung in der Erreichung der Meilensteine, da das IBP für den Betrieb der Biogasanlage von Seiten des betrieblichen Arbeitsschutzes die Auflage bekam, einen EX-Schutz-Raum einzurichten. Diese wirkten sich nicht auf die Kosten in Summe aus, bewirkten aber eine Mittelumwidmung von Investitionen auf das Jahr 2014.

Zudem war eine Anpassung des Arbeitsplans und der Laufzeit notwendig, da der Hersteller des Labor-Fermenters die Anlage nicht funktionsgerecht in Betrieb nahm. In Folge dessen wurde eine (erste) kostenneutrale Projektverlängerung um ein halbes Jahr beantragt (Projektende zu diesem Zeitpunkt 31.03.2016). Demensprechend verschoben sich auch die Arbeitspakete und Meilensteine des IBP jeweils um ein halbes Jahr. Diese erste Verschiebung wurde mit allen Projektpartnern im Verbundprojekt abgestimmt. Die Meilensteine wurden für alle Projektpartner gleichermaßen angepasst. Die Anpassung der Arbeitspläne, Liefertermine und der Personalbedarf erfolgte für jeden Projektpartner. Die Inhalt der Arbeitspakete änderten sich nicht.

Gegen Ende des Projektes erfolgte eine zweite Projektlaufzeitverlängerung bis 30.9.2016. Die Gründe werden unter II-5 näher erläutert.

4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die Untersuchungen waren von Beginn an als Grundlagenstudien angelegt. Aufgrund der breiten Auslegung der Ergebnisse auf die Detektion schwefelorganischer Verbindungen können die grundlegend gewonnen Erkenntnisse aus den biochemischen Abläufen auf nahezu alle Arten von Anlagen zur Prozessoptimierung übertragen werden, bei denen schwefelorganische Verbindungen entstehen, z.B. thermische Prozesse. Derzeit werden die Ergebnisse aus den Sensoruntersuchungen interessierten Industriepartnern für potentielle vorwettbewerbliche Forschungsinitiativen vorgestellt. Die Resonanz auf die Ergebnisse ist groß. Das Thema technische Sensorik erweist sich als Brückenfunktion zwischen Analytik, Prozesssteuerung und –Optimierung, sowie Digitalisierung.

Daher wurde eine sehr umfangreiche Verwertungsstrategie angegangen. Im Rahmen der Untersuchungen wurden weitreichende Kenntnisse über die spezifische Anpassung von Sensoren gewonnen. Mit dieser Thematik stellt das Fraunhofer IBP derzeit ein Alleinstellungsmerkmal dar. Dies wurde bereits im Fraunhofer Verbund „Materials“ wahrgenommen und eine gezielte Förderung, z. B. zum Ausbau eines Geschäftsfeldes, innerhalb der Fraunhofer Gesellschaft befürwortet. Es wurde ein Strategiefond zum Ausbau eines Sensorlabors zur substanzspezifischen Detektion beim Fraunhofer Vorstand beantragt.

Die Arbeitstechniken und weiter entwickelten Methoden, um Bakteriengesellschaften differenziert in verschiedene metabolische Gruppen auch quantitativ zu beschreiben, stellen eine wichtige Basis für weitere Forschungsarbeiten in verschiedenen Bereichen anaerober Fermentation dar. Eine Erweiterung des Portfolios konnte auf diesen Wege voran gebracht werden und findet Umsetzung in bereits laufenden Folgeprojekten, in denen neben der Erzeugung von Methan auch Möglichkeiten, wertvolle Rohstoffe aus bestimmten industriellen Abfällen mit Hilfe von anaerober Fermentation verfügbar zu machen, untersucht werden.

Die Verwendung von Farbindikatoren, aber auch von Trübungsindikatoren weist noch deutliche Entwicklungspotentiale beispielsweise hinsichtlich einer automatisierten Auswertung mittels Plate-Readern auf. Bei letzterer ist auch der Einsatz von Indikatoren denkbar, deren Veränderung für das menschliche Auge nicht ausreichend wahrnehmbar, aber über photometrische oder turbidometrische Messungen feststellbar sind.

5 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Ende 2015 ergaben sich neue Erkenntnisse zur digitalen Ansteuerung der Sensorik durch die Methode der Impedanzspektroskopie. Diese Methodik kann für zukünftige Anwendungen sehr bedeutsam sein. Somit wurde in enger Abstimmung mit dem iba Heiligenstadt und dem IGB Stuttgart eine (zweite) Projektverlängerung beantragt um sich gegenseitig auf den gleichen Wissensstand zu bringen und die Meilensteine anzupassen. Da sich die Untersuchungen im Schwerpunkt änderten und eine Abstimmung mit den anderen Projektpartnern nötig war wurde eine kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit bis 30.9.2016 beantragt und von Seiten der PTJ genehmigt. Der Mittelverbrauch wurde auf die Laufzeitverlängerung angepasst.

6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Ein Teil der Ergebnisse wurden auf dem Statusseminar „BioProFi - Bioenergie - Prozessorientierte Forschung und Innovation“ des Fördergebers an der TU-München vorgestellt (5. / 6. März 2015).

Hierzu entstand auch ein Verbundsteckbrief, der auf der FONA-Homepage abgerufen werden kann

(https://www.fona.de/mediathek/pdf/Sammelmappe_Verbundsteckbriefe_Bio_Profi.pdf).

Weiterhin ist geplant die Ergebnisse auf dem KTBL/FNR-Biogaskongress: Biogas in der Landwirtschaft“ (26. und 27. September in Bayreuth) vorzustellen.

Derzeit ist eine Publikation in Arbeit, welche bei einschlägigen Journals eingereicht werden soll.

7 Literatur

- [1] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR): Biogas; 9. überarbeitete Auflage, Gülzow-Prüzen 2013.
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi): Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung. Das 6. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung; Berlin Juli 2011.
- [3] Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL): Gasausbeute in Landwirtschaftlichen Biogasanlagen; KTBL Heft 88, Darmstadt, 2010.
- [4] Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe (FNR): Leitfaden Biogasaufbereitung und –Einspeisung; 5. vollständig überarbeitete Auflage, Gülzow-Prüzen, 2014
- [5] Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe (FNR): Leitfaden Biogas; 7. Auflage, Gülzow-Prüzen, 2016.
- [6] Kaltschmidt M., Hartmann H., Hofbauer H.: Energie aus Biomasse. 16 Biogaserzeugung und – Nutzung; 2. neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2009, 851-931.
- [7] Kroiss H., Svardal K.: Einflussfaktoren auf die anaerobe biologischen Abbauvorgänge; in Rosenwinkel K.H., Kroiss H., Dichtl N., Seyfried C.F., Weiland P.: Anaerobtechnik. Abwasser-, Schlamm-, Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung; 3. neu bearbeitete Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2015, 81-111.
- [8] Krause H., Erler R.: Transport von Biogas; in Graf F., Bajohr S.: Biogas. Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung; Oldenbourg Industrieverlag München, 2010, 119-138.
- [9] Gallert C., Winter J., Svardal K.: Grundlagen anaerober Prozesse; in Rosenwinkel K.H., Kroiss H., Dichtl N., Seyfried C.F., Weiland P.: Anaerobtechnik. Abwasser-, Schlamm-, Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung; 3. neu bearbeitete Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2015, 19-79.
- [10] Klaas U.: Biogaseinspeisung – das technische Regelwerk; in Graf F., Bajohr S.: Biogas. Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung; Oldenbourg Industrieverlag München, 2010, 57-74.
- [11] Bajohr S., Graf F.: Biogasaufbereitung; in Graf F., Bajohr S.: Biogas. Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung; Oldenbourg Industrieverlag München, 2010, 139-207.
- [12] Murnleitner E.: Energiemessung in der Biogasanwendung; in Wiegleb G.: Gasmesstechnik in Theorie und Praxis. Messgeräte, Sensoren, Anwendungen; Springer Fachmedien Wiesbaden 2016, 1006-1023.
- [13] Wiegleb G.: Gasmesstechnik in Theorie und Praxis. Messgeräte, Sensoren, Anwendungen. 3. Physikalische Gassensoren; Springer Fachmedien Wiesbaden 2016, 119-207.
- [14] Lemmer A.: Biogaserzeugung; in Graf F., Bajohr S.: Biogas. Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung; Oldenbourg Industrieverlag München, 2010, 75-118.
- [15] Hitzmann B., Scheper T.: Bioprozessanalytik und –steuerung; in Chmiel H.: Bioprozesstechnik; 3. neu bearbeitete Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2011, 263-294.
- [16] Liebetrau J., Pfeiffer D., Thrän D.: Messmethodensammlung Biogas. Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich; 2. Auflage. Leipzig, 2015.

- [17] Higgins M.J., Chen Y.C., Yarosz D.P., Murthy S.N., Maas N.A., Glidemann D., Novak J.T.: Cycling of volatile organic sulfur compounds in anaerobically digested biosolids and its implications for odors; *Water Environment Research*, 78(3), 243-252.
- [18] Tepe N., Yurtsever D., Mehta R.J., Bruno C., Punzi V.L., Duran M.: Odor control during post-digestion processing of biosolids through bioaugmentation of anaerobic digestion; *Water Science and Technology*, 57(4), 2008, 589-594.
- [19] Rasi S., Veijanen A., Rintala J.: Trace compounds of biogas from different biogas production plants; *Energy*, 32, 2007, 1375-1380.
- [20] Scholz V., Ellner J.: Use of biogas in fuel cells – current R&D; *Journal of Sustainable Energy & Environment*, special issue, 2011, 11-15.
- [21] Zinder S.H., Brück T.D.: Production of methane and carbon dioxide from methane thiol and dimethyl sulphide by anaerobic lake sediments; *Nature*, 273, 226-228.
- [22] Sipma J., van Bree R., Janssen A.J.H., Arena B., Hulshoff Pol L.W., Lettinga G.: Degradation of methanethiol in a continuously operated up flow anaerobic sludge-blanket reactor; *Water Environment Research*, 74(3), 264-271.
- [23] Sun J., Hu S., Sharma K.R., Ni B.J., Yuan B.J.: Degradation of methanethiol in anaerobic sewers and its correlation with methanogenic activities; *Water Research*, 69, 80-89.
- [24] Badr K., Bahmani M., Jahanmiri A., Mowla D.: Biological removal of methanethiol from gas and water streams by using thiobacillus thioparus: investigation of biodegradability and optimization of sulphur production; *Environmental Technology*, 35(14), 1729-1735.
- [25] Fräs A., Andersson T., Karlsson A., Svensson B.H.: Occurrence and abatement of volatile sulfur compounds during biogas production. *Air & Waste Management*, 54, 2004, 855-861.
- [26] van den Bosch P.L.F., de Graaff M., Fortuny-Picornell M., van Leerdam R.C., Janssen A.J.H.: Inhibition of microbiological sulfide oxidation by methanethiol and dimethyl polysulfide at natron-alkaline conditions; *Applied Microbiology and Biotechnology*; 83, 2009, 579-587.
- [27] Barsan N., Weimar U.: Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ in the presence of humidity; *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, 2003, 813-839.
- [28] Korotcenkov G., Cho B.K.: Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey); *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156, 2011, 527-538.
- [29] Chiu S.W., Tang K.T.: Towards chemiresistive sensor-integrated electronic nose: a review; *Sensors*, 13, 2013, 14214-14247.
- [30] Sawaguchi, N., et al., Enhanced hydrogen selectivity of thermoelectric gas sensor by modification of platinum catalyst surface. *Materials Letters*, 60(3), 2006, 313-316.
- [31] Demirel B., Scherer, P.: The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review; *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2008, 7, 173-190.
- [32] Krause, L., Diaz, N.N., Edwards, R.A., Gartemann, K.-H., Kromeke, H., Neuweger, H., Puhler, A., Runte, K.J., Schlüter, A., Stoye, J., Szczepanowski, R., Tauch, A., Goesmann, A.: Taxonomic composition and gene content of a methane producing microbial community isolated from a biogasreactor; *J. Biotechnol.* 2008, 136, 91-101.

- [33] Zverlov, V.V., Hiegl, W., Köck, D.E., Kellermann, J., Schwarz, W.H.: Prevalence and role of hydrolytic bacteria in mesophilic and thermophilic biogas reactors; In: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL): Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009, 02. – 04. Dezember 2009 in Erding, 267-282.
- [34] Madsen, M., Holm-Nielsen, J.B., Esbensen, K.H.: Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15, 3141-3155.
- [35] Bauer, C., Korthals, M., Gronauer, A., Lebhuhn, M.: Methanogens in biogas production from renewable resources – a novel molecular population and analysis approach. *Water Science & Technology*, 2008, 58, 1645-1651.
- [36] Nettmann, E., Bergmann, I., Mundt, K., Linke, B., Klocke, M.: Archaea diversity within a commercial biogas plant utilizing herbal biomass determined by 16S rDNA and mcrA analysis; *Journal of Applied Microbiology.*, 2008, 105, 1835-1850.
- [37] Engel, M., Dong, X., Schloter, M.: Design and application of a functional oligonucleotide microarray for the identification of cellulase genes and their expression in (different) biogas fermenters; In: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL): Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009, 02. – 04. Dezember 2009 in Erding, 253.
- [38] Scherer, P., Krakat, N., Westphal, A., Satke, K., Neumann, L.: Systematic analysis of biogasplants by microbiological and genetic methods: Comparison hyper-thermophilic (60°C) with thermophilic (55°C); In: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL): Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009, 02. – 04. Dezember 2009 in Erding, 283-301.
- [39] König, H., Stantscheff, R., Seyfarth, K., Dröge, S.: Biologie der methanogenen Archaea und ihre Bedeutung für die mikrobielle Prozessführung in Biogasanlagen. In: *Biogas in der Landwirtschaft - Stand und Perspektiven*. KTBL (Hrsg.). Druckerei Lokay, Reinheim, 2011.
- [49] Sekiguchi Y., Kamagat Y., Nakamura K., Ohashi A., Harada H: Fluorescence in situ hybridization using 16S rRNA-targeted oligonucleotides reveals localization of methanogens and selected uncultured bacteria in mesophilic and thermophilic sludge granules. *Applied Environmental Microbiology*, 65, 1999, 1280-1288.
- [41] Huber S.: Entwicklung einer auf 5'-Nukleaseaktivität und Polymerase-Kettenreaktion basierenden Methode zum quantitativen Nachweis von *Escherichia coli* in Rindergülle. Studienarbeit, Lehrstuhl und Versuchsanstalt für Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, 2002.
- [42] Lebhuhn, M., Weiss, S., Munk, B., Guebitz, G.M.: Microbiology and Molecular Biology Tools for Biogas Process Analysis, Diagnosis and Control. *Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology* 151, 2015, 1-40.
- [43] DIN EN ISO 16000-5: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 5: Probenahmestrategie für flüchtige organische Verbindungen; Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN Normenausschuss, Mai 2007.
- [44] DIN ISO 16000-6: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS oder MS-FID; Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN Normenausschuss, November 2012.
- [45] Firer D., Friedler E., Lahav O.: Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: comparison between theoretical and experimental results, and practical implications; *Science of the Total Environment*, 392, 2008, 145-156.
- [46] WO 2013/028691 A1: Gas sensors and methods of preparation thereof; Golf, James I., US-Patent, 28. February 2013.