



Membranbioreaktor zur Aufbereitung von Schlachthofabwässern

Membrane Bioreactor for the
Treatment of Wastewaters from
Slaughter Houses

Prozesssteuerung von Biogasanlagen mit Kofermentation

Process Control of
Biogas Plants with Co-digestion

Gefördert vom:



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Mit Unterstützung durch:



Projektträger Jülich
Forschungszentrum Jülich GmbH



Bornimer Agrartechnische Berichte

Heft 46

Potsdam-Bornim 2005

Membranbioreaktor zur Aufbereitung von Schlachthofabwässern

Membrane Bioreactor for the
Treatment of Wastewaters from
Slaughter Houses

Prozesssteuerung von Biogasanlagen mit Kofermentation

Process Control of
Biogas Plants with Co-digestion

Gefördert vom:



Mit Unterstützung durch:



Bornimer Agrartechnische Berichte

Heft 46

Potsdam-Bornim 2005

Herausgeber:

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB)
Max-Eyth-Allee 100
14469 Potsdam

☎ 0331 5699-0
Fax 0331 5699-849
E-Mail atb@atb-potsdam.de
Internet www.atb-potsdam.de

Teil I Bearbeiter des ATB:

Dr. Ing. Dr. sc. agr. Winfried Reimann
PD Dr. agr. habil. Dipl.-Ing. Bernd Linke
Dipl.-Ing. (FH) Ralf Leszczynski

Projektpartner:

**Institut für Membrantechnologie GmbH
UFI-TEC Oranienburg**

Herr Dr. Borgwardt
Herr Dr. Wunderlich

**Hakenberger Fleisch GmbH
der Rhiemilch GmbH
Agrargesellschaft Fehrbellin**

Teil II Bearbeiter des ATB:

PD Dr. agr. habil. Dipl.-Ing. Bernd Linke
Dipl.-Ing. Jan Mumme

Projektpartner:

BTN Biotechnologie Nordhausen GmbH

Prof. Dr. G. R. Vollmer

**WMA Airsense Analysetechnik GmbH
Schwerin**

Dr.-Ing. A. Walte

Die Bearbeitung erfolgte im Rahmen des BMBF-Förderprogramms "Forschung für die Umwelt" zum Thema

Agrartechnik - Integrierter Umweltschutz in der Landwirtschaft

„Verbesserung der Umweltverträglichkeit landwirtschaftlicher Produktionsverfahren durch Entwicklung innovativer Sensoren und Gestaltung der Produktionsprozesse im Sinne eines integrierten Umweltschutzes“

Typographische Gestaltung:

Regina Hager

November 2005

Herausgegeben vom Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB) mit Förderung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) und Unterstützung des Projektträgers des BMBF, Forschungszentrum Jülich GmbH (PTJ).
BMBF-FKZ: 0339992 Teilprojekt 07 (5582) und Teilprojekt 13 (5566)

Für den Inhalt der Beiträge zeichnen die Autoren verantwortlich.

Eine Weiterveröffentlichung von Teilen ist unter Quellenangabe und mit Zustimmung des Leibniz-Instituts für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. möglich.

ISSN 0947-7314

© Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V., Potsdam-Bornim 2005

Inhaltsverzeichnis

Teil I	Membranbioreaktor zur Aufbereitung von Schlachthofabwässern	
	Reimann, Linke, Leszczynski	
1	Aufgabenstellung	6
2	Ressourcen	7
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	7
4	Kenntnisstand	8
4.1	Literaturauswertung	8
4.2	Aerobe Abwasserreinigungsverfahren	10
5	Material und Methoden	12
5.1	Zusammensetzung des Abwassers	12
5.2	Beschreibung der Versuchsanlage	13
5.3	Versuchsdurchführung	16
5.4	Analysenmethoden	17
6	Ergebnisse und Diskussion	20
6.1	Reaktor 1 mit intern angeordneter getauchter Hohlfasermembran	20
6.1.1	Membranpermeabilität	20
6.1.2	Reaktorbelastung	22
6.2	Reaktor 2 mit extern angeordneter Rohrmembran	24
6.2.1	Membranpermeabilität	24
6.2.2	Reaktorbelastung	25
7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	29
8	Abstract	30
9	Literaturverzeichnis	31
	Verzeichnis der Bilder	33
	Verzeichnis der Tabellen	34

Teil II **Prozesssteuerung von Biogasanlagen mit Kofermentation** Linke, Mumme, Vollmer, Walte

1	Aufgabenstellung	35
2	Ressourcen	35
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	36
4	Stand von Wissenschaft und Technik	38
4.1	Gassensorarrays	38
4.2	Prozesskontrolle von Biogasanlagen	40
5	Material und Methoden	41
5.1	Beschreibung des verwendeten Sensorarrayssystems	41
5.1.1	Online Messung mit dem Gassensorarray	43
5.1.2	Offline Messung mit dem Gassensorarray	44
5.2	Kofermentation von Schweinegülle	45
5.2.1	Aufbau der Versuchsanlagen	45
5.2.2	Verwendete Substrate	45
5.2.3	Fermentation von Schweinegülle	46
5.2.4	Zuführung von Kosubstraten und stoßweise Belastungen	47
5.3	Kofermentation von Rindergülle	51
5.3.1	Aufbau der Versuchsanlage	51
5.3.2	Verwendete Substrate	52
5.3.3	Fermentation von Rindergülle	53
5.3.4	Zuführung von Kosubstraten und stoßweise Dosierungen	53
5.4	Optimierung des Messverfahrens mit dem Gassensorarray	55
5.5	Anwendung des optimierten Messverfahrens	56
5.5.1	Kofermentation mit Schweinegülle	56
5.5.2	Kofermentation mit Rindergülle	57
5.6	Prüfung des optimierten Messverfahrens anhand von Fermenterflüssigkeiten aus Praxisanlagen	61
6	Ergebnisse und Diskussion	62
6.1	Messverfahren mit Einsatz von Biogas	62
6.2	Messverfahren mit Einsatz von Fermenterflüssigkeit	67

6.3	Prüfung des optimierten Messverfahrens anhand von Fermenter- Flüssigkeiten aus Praxisanlagen	77
7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	80
8	Abstract	82
9	Literaturverzeichnis	84
	Verzeichnis der Bilder	85
	Verzeichnis der Tabellen.....	87
	Reihe Bornimer Agrartechnische Berichte	88

Membranbioreaktor zur Aufbereitung von Schlachthofabwässern

1 Aufgabenstellung

Gegenwärtig erfolgt in der Landwirtschaft eine separate Produktion und Verarbeitung von Fleisch, indem der Landwirt die Tiere direkt an die Schlachthöfe abgibt. Eine eigene Schlachtung und Direktvermarktung auf dem Bauernhof bringt finanzielle Vorteile und ist im Sinne von Verbraucher-, Tierschutz- und Umweltinteressen.

Probleme treten bei einer gemeinsamen Verwertung des Abwassers mit Gülle auf. Eine in der Praxis häufig anzutreffende gemeinsame Verwertung von Abwasser mit der Gülle führt zu steigenden Aufwendungen bei der Lagerung und Ausbringung infolge der Verdünnung der Gülle durch das im Trockensubstanzgehalt wesentlich geringer konzentrierte Schlachthofabwasser.

Deshalb bietet sich eine gesonderte Abwasseraufbereitung für das Schlachthofabwasser an, wodurch Umweltentlastungen durch

- geringere Flächenbelastungen bei der Fahrzeugausbringung,
- Reduzierung der Ammoniakemissionen durch geringeres Lagervolumen,
- geringere Verdichtung des Bodens durch Verzicht der Ausbringung von Abwasser,
- sowie durch höhere Transportwürdigkeit für Gülle durch Nährstoffkonzentration erzielt werden.

Die Aufgabe des Vorhabens besteht in der labortechnischen Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur Aufbereitung landwirtschaftlicher Abwässer, in diesem Fall speziell von Schlachthofabwässern. Hierbei wird mittels eines Membranbioreaktors eine Alternative zur konventionellen Lagerung und Ausbringung des Abwassers mit Gülle angestrebt.

Als Meilenstein sind dabei der Nachweis der Funktion der Reaktoren im Labormaßstab sowie erfolgreiche Vorversuche im Labor zu erbringen.

Nach positiver Erprobung der angestrebten Lösung ist in Form eines Folgeantrages in einer 2. Phase die Projektierung und der Bau einer Großanlage für einen Abwasseranfall von bis zu 60 m³/d und in der 3. Phase die Inbetriebnahme der Anlage und die Ermittlung der erforderlichen Betriebsparameter unter Sommer- und Winterbedingungen vorgesehen, wobei weitere Partner in das Projekt einbezogen werden.

Nach erfolgreichem Untersuchungsabschluss soll das Verfahren auch für die Aufbereitung anderer organisch belasteter landwirtschaftlicher Abwässer wie aus der Kartoffel- und Gemüseverarbeitung zum Einsatz kommen. Mit diesem Projekt soll eine Beispiellösung geschaffen werden, die nicht nur zu einer erheblichen Umweltentlastung führt, sondern auch einen Beitrag zur Wertschöpfung in der Landwirtschaft leistet.

2 Ressourcen

Für die Durchführung und Auswertung der Versuche war ein Wissenschaftler vorgesehen. Er wurde am 01.09.2001 vom ATB eingestellt, erkrankte aber am 01.09.2001 durch einen Unfall und konnte dadurch erst ab 17.11.2001 mit den Untersuchungen beginnen.

Tätigkeitsbereiche des Wissenschaftlers waren wie folgt:

- Recherche zum Stand der Wissenschaft und Technik
- Mitwirkung an der Erarbeitung des Projektes für den Aufbau der Versuchsanlage
- Erarbeitung eines detaillierten Arbeitsplanes zur Umsetzung des Projekts mit verschiedenen variablen Größen für die Versuchsdurchführung.
 - Anordnung unterschiedlicher Membranen zum Bioreaktor (extern und intern) und Ermittlung der Auswirkungen von Fouling und Scaling auf ihre Permeabilität und Selektivität in Abhängigkeit verschiedener Belastungsverhältnisse sowie Einfluss der Scherwirkung auf die Mikroorganismen.
 - Parallelbetrieb zweier aerober Membranbioreaktoren als Sequencing-Batch Reactor bei verschiedenen Raum- und Schlammbelastungen zur Erreichung möglichst hoher Reinigungsleistungen sowie Ermittlung der optimalen Belebtschlammkonzentration und des Einflusses des Schlammalters auf die Überschussschlammproduktion.
- Inbetriebnahme der Versuchsanlage
- Durchführung der Untersuchungen entsprechend des Arbeitsplanes
- Auswertung der Versuchsergebnisse und Durchführung von Wirtschaftlichkeitsberechnungen
- Erarbeitung des Abschlussberichtes

Für die Durchführung der chemischen und mikrobiologischen Analysen steht ein Labor mit einem Laborchemiker zur Verfügung.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Projektantrag war vorgesehen, das Projekt gemeinsam mit dem zukünftigen Anwender des Verfahrens, der Fleisch- und Wurstwaren GmbH Frankenförde und dem Institut für Membrantechnologie GmbH UFI-TEC Oranienburg zu bearbeiten. Das in Frankenförde anfallende Abwasser sollte bei den Untersuchungen im Labor eingesetzt werden. Die Vorlage des Abschlussberichtes war als Meilenstein und als Entscheidungsgrundlage über die Weiterführung des Vorhabens in Form eines Folgeantrages zum Bau einer Großanlage am Standort Frankenförde geplant. Leider musste die Fleisch- und Wurstwaren GmbH Frankenförde im September 2001 Insolvenz beantragen und wurde stillgelegt. Die Suche nach einem neuen Schlachthof in der Nähe Potsdams, von dem Abwasser für die Untersuchungen bezogen werden kann, führte zur Hakenberger Fleisch GmbH der Rhinmilch GmbH Agrargesellschaft Fehrbellin. Dieser Betrieb kann sich jedoch aus finanziellen Gründen an einer Übernahme des Verfahrens nicht beteiligen, sondern kann nur das Ab-

wasser für die Untersuchungen zur Verfügung stellen. Somit ist die Fortführung des Projektes zur Behandlung von Schlachthofabwasser gegenwärtig nicht möglich.

Der Auftrag zur Erarbeitung des Projektes für die Versuchsanlage wurde an UFI-TEC Oranienburg am 19.07.2001 durch das ATB erteilt. Die Versuchsanlage konnte am 01.11.2001 in Oranienburg fertiggestellt und am 07.11.2001 nach Potsdam geliefert werden. Die Inbetriebnahme der Anlage durch Mitarbeiter von UFI-TEC erfolgte am 12.11.2001.

Das Projekt ist in das vom ATB aufgebaute Kompetenznetz Prozessgestaltung und Sensortechnik für den Agrarbereich integriert und somit für alle potentiellen Anwender zugänglich. Eine Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen wurde über UFI-TEC Oranienburg mit der Fa. ACOpassavant GmbH Philipsthal, die ebenfalls speziell auf dem Gebiet der Abwasseraufbereitung tätig ist, aufgenommen.

Weiterhin besteht ein Erfahrungsaustausch mit der ZENON GmbH Düsseldorf und der TAMI Deutschland GmbH, von denen die eingesetzten Membranen geliefert wurden und upt Gesellschaft für umweltkompatible Prozesstechnik mbH Saarbrücken, die sich ebenfalls mit dem Einsatz von Membranbioreaktoren für die Aufbereitung kommunaler Abwässer, Abwässer aus der Fruchtsaftproduktion und der Textilindustrie beschäftigen.

4 Kenntnisstand

4.1 Literaturlauswertung

Membranbioreaktoren haben sich in vielen Bereichen der industriellen Wasser- und Abwasseraufbereitung aber auch in der kommunalen Abwasserbehandlung etabliert und stellen in der Abwassereinigung zunehmend eine Alternative zum herkömmlichen Belebungsverfahren mit nachgeschalteter Sedimentation dar (RAUTENBACH & MELLIS 1992, YAMAGIVA *et al.* 1995, KRAFT & MENDE 1995, AUTORENKOLLEKTIV 2003). Eine Kopplung des Belebungsverfahrens mit einer effizienteren Abtrennung der Biomasse ist aufgrund der physikalischen Rückhaltung durch Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen möglich. Aus dem gereinigten Abwasser werden Bakterien und auch Viren entfernt, so dass es sehr hohen hygienischen Anforderungen entspricht (KRAUTH & STAAB 1992, ROSENBERGER *et al.* 2000). Im Belebungsbecken erfolgt durch den Wegfall der Sedimentation eine Entkopplung der hydraulischen Verweilzeit von der Feststoffverweilzeit. Als entscheidende Veränderung ist im Membranbioreaktor eine Aufkonzentrierung der Biomasse zwischen 15 und 25 g/l möglich, ohne dass sich die Ablaufqualität verschlechtert (KRAUTH 1996, STRACHAN *et al.* 1996, MÖRGELI 2000). Damit bietet eine Membranbiologie das größte Potential zur Schaffung von Kapazitäten oder Kapazitätserweiterungen durch eine um den Faktor 4 bis 8 höhere Raumbelastung (SCHILLING *et al.* 1998). Die veränderten Betriebsbedingungen in Membranbioreaktoren führen zu neuen Auslegungsansätzen (OHLE & DORGELOH 1999, GÜNDER & KRAUTH 2000, OHLE *et al.* 2000). Hohe Trockensubstanzgehalte bieten den Vorteil einer Verminderung des Klärschlammanfalls. Diese Betriebsweise orientiert sich

am so genannten Erhaltungsstoffwechselprinzip (PIRT 1995). Da es nach ROSENBERGER *et al.* (2000) bislang sehr widersprüchliche Aussagen unterschiedlicher Autoren gibt, bei welchen Schlammbelastungen ein sehr geringes Wachstum auftritt (YAMAMOTO *et al.* 1989, CHAIZE & HUYARD 1991, MULLER *et al.* 1995), müssen besonders auf diesem Gebiet die Untersuchungen forciert werden. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass mit den guten Abscheideleistungen der Membranen inerte Stoffe und insbesondere Schwermetalle im Reaktor zurückgehalten und im Schlamm akkumuliert werden. Dies kann zur Inaktivierung des Schlammes führen (SEYFRIED *et al.* 1998).

Die zwei möglichen Methoden der Kopplung einer Membrananlage mit dem Bioreaktor und ihre Vor- und Nachteile werden u. a. von SEYFRIED *et al.* (1998) und OHLE *et al.* (1998) und DOHMANN *et al.* (2000) dargestellt. Für beide Systeme (nach KOLLBACH *et al.* 1997 intern getauchte Hohlfaser- oder Plattenmodule und extern angeordnete Hohlfaser- oder Rohrmodule) werden bereits von der Industrie die entsprechenden Membranmodule angeboten (u. a. ZeeWeed-Membranen der Fa. ZENON GmbH Düsseldorf, WSMS-System der Fa. WABAG Wassertechnische Anlagen GmbH Kulmbach, BIOMEMBRAT-System der Fa. Wehrle-Werk AG Emmendingen, KOCH INTERNATIONAL GmbH Düsseldorf). So werden mit einer extern zum Bioreaktor gekoppelten Cross-Flow-Anlage bei einem Druck von 3 bis 5 bar Permeatflüsse von 100 bis 300 l/m²·h mit einem spezifischen Energieverbrauch zwischen 3 und 7 kWh/m³ Permeat erreicht. Der hohe Energieverbrauch resultiert aus der erforderlichen Überströmung der Membran, um die Ausbildung einer Deckschicht auf der Membran zu verhindern (Fouling). Dagegen nimmt der Permeatfluss bei einer intern geschalteten getauchten und mit Unterdruck betriebenen Membrananlage bis auf 20 l/m² · h bei einem spezifischen Energieverbrauch von nur 0,2 bis 0,5 kWh/m³ ab. Um in diesem Fall Fouling an der Membran zu minimieren, muss für die Belüftung des Abwassers, die gleichzeitig zur Beseitigung der Deckschicht an der Membran dient, und zur Rückspülung der Membran zusätzliche Energie eingesetzt werden (KRAFT & MENDE 1995, MÖSLANG 1997, OHLE *et al.* 2000). Untersuchungen, welches der beiden Verfahren das optimale ist, sind deshalb erforderlich.

Zur Aufbereitung von kommunalem Abwasser hat nach RAUTENBACH *et al.* (2000) die Kostenrechnung für den Einsatz von Membranbioreaktoren in mehrjährigen Pilotversuchen gezeigt, dass die Investitionskosten schon heute in gleicher Größenordnung sind wie bei einer modernen konventionellen Kläranlage, die Behandlungskosten aber etwa 20 % höher liegen. In naher Zukunft wird die Membranbiologie auch kostenmäßig konkurrieren können, wobei sich die Forschung und Entwicklung auf die Steigerung des Permeatflusses, die Senkung des spezifischen Energieverbrauchs und die Erhöhung der Membranstandzeit konzentrieren müssen.

Die Literaturlauswertung hat gezeigt, dass der Membranbioreaktor besonders für die industrielle aber in den letzten Jahren auch für die kommunale Abwasserbehandlung an Bedeutung stark zugenommen hat. Zur Ermittlung verfahrenstechnischer Eckdaten für den Einsatz dieses Verfahrens sind für jedes Abwasser stets Voruntersuchungen erforderlich (LIPP & BALDAUF 2000).

Für die Literaturrecherche wurde das elektronische System „Current Contents Search & Retrieval Software“ eingesetzt. Die Patentrecherche erfolgte im Internet unter www.deutsches-patentamt.de und ergab unter den Stichwörtern Membranreaktor, Biomembranreaktor verknüpft mit aerober und anaerober Abwasserbehandlung bisher keine relevanten Ergebnisse. Aus den Internet-Adressen www.rwth-aachen.de, www.tu-berlin.de, www.uni-kl.de, www.upt.uni-sb.de, www.uni-stuttgart.de, www.isah.uni-hannover.de und www.uni-paderborn.de wurden Mittelungen über laufende Projekte zum Einsatz eines Membranbioreaktors zur Aufbereitung von kommunalem Abwasser und Abwasser aus der Lebensmittelindustrie gefunden. Angaben von Herstellerfirmen intern und extern eingesetzter Membrananlagen wie www.zenonenv.com, www.wehrle-werk.de und www.vatechwabag.com beziehen sich ebenso auf den Einsatz der Membranbioreaktoren zur Aufbereitung von Abwasser aus der Kommune und der Industrie sowie zur Sickerwasseraufbereitung. Für die Aufbereitung landwirtschaftlicher Abwässer ist bisher nur der Einsatz des Membranbioreaktors zur Behandlung von Kartoffelwaschwasser bekannt geworden (N.N. 1997/98). Deshalb soll mit diesem Projekt diese Lücke geschlossen werden.

Für die Anwendung von Membranbelebungsverfahren in der kommunalen Abwasserreinigung und in der industriellen Wasserwirtschaft sind von der ATV-DVWK Arbeitsgruppe IG 5.5 „Membrantechnik“ anlässlich der ATV-DVWK-Tagung „Membrantage“ vom 1./2. Juli 2003 in Bonn die Arbeitsberichte Teil 1 „Membranverfahren“ und Teil 2 „Membranbelebungsverfahren“ vorgestellt worden (AUTORENKOLLEKTIV 2003). In den Berichten sind die Ergebnisse mehrjähriger Untersuchungen im kommunalen Bereich zusammengefasst dargestellt worden. Dabei gibt es Übertragungsmöglichkeiten von Ergebnissen auf den Einsatz anderer Abwässer, die jedoch durch Versuche mit landwirtschaftlichen Abwässern einer Bestätigung bedürfen.

4.2 Aerobe Abwasserreinigungsverfahren

Die Aufbereitung organisch belasteter Abwässer erfolgt in der Regel nach dem Belebtschlammverfahren. Grundvoraussetzungen für eine Abwasserbehandlung sind hohe Reinigungsleistung, niedrige Betriebskosten, geringe Schlammproduktion, hohe Flexibilität und ein möglichst niedriger Platzbedarf. Als Nachteile des konventionellen aeroben Verfahrens werden häufig genannt:

- die relativ niedrige Biomassekonzentration im Reaktorraum
- die hohen Verweilzeiten aufgrund zu geringer Biomassekonzentration
- die hohe Überschussschlammproduktion

Eine Kombination des klassischen Belebtschlammsystems mit einer Membranfiltration in Form eines Membranbioreaktors stellt eine zukunftssträchtige Alternative zu dem konventionellen Verfahren mit folgenden Vorteilen dar:

- feststofffreies und weitgehend keimfreies Abwasser
- hoher Feststoffgehalt im Belebungsbecken
- hohes Schlammalter, das wiederum die Nitrifikation begünstigt
- geringes Volumen für die Belebung erforderlich
- gutes Absetzverhalten des Schlammes
- Verzicht auf die Nachklärung
- geringe Überschussschlammproduktion

Als Risiken ergeben sich die Standzeiten der Membranen und die Verstopfungsgefahr.

Der Betrieb der aeroben Membranbioreaktoren erfolgt vorzugsweise als SBR (Sequencing- Batch- Reactor), bei dem die für die Abwasserreinigung erforderlichen Phasen (Abwasserzuführung, Nitrifikation, Denitrifikation, Abführung des gereinigten Abwassers) in aufeinander folgenden Zyklen in einem Reaktor ablaufen. Die Fahrweise wird durch die Änderung der Prozessparameter während eines Zyklus bedingt. Deshalb besitzt ein solches Abwasserreinigungsverfahren eine große Flexibilität gegenüber variablen Zulaufbedingungen, vor allem hinsichtlich der Menge, Zusammensetzung und geforderter Reinigungsleistung. In einem SB-Reaktor finden alle Prozessphasen wie Nitrifikation und C-Abbau im aeroben Milieu, anoxische N- Eliminierung (Denitrifikation) bis hin zu einem Abbau von P-Verbindungen durch Zu- und Abschalten der Belüftungsaggregate statt. Die aufeinander folgenden Zyklen werden periodisch wiederholt. Die anfälligste Phase des traditionellen SB-Verfahrens ist das Absetzen des Schlammes. Dies wird durch den Einsatz von Membranen ausgeschaltet.

Aerobe Abbauvorgänge sind biochemische Umwandlungsprozesse, bei denen der im Wasser gelöste Sauerstoff (größer 2 mg/l) verbraucht wird und daher Sauerstoff zugeführt werden muss, um den Abbauvorgang aufrecht zu erhalten.

Stickstoff liegt im Abwasser in verschiedenen Formen vor (org. gebundener Stickstoff N_{org} , Ammoniumstickstoff NH_4-N , Nitritstickstoff NO_2-N , Nitratstickstoff NO_3-N), die analytisch unterschieden werden müssen. Die ersten beiden Stickstoffformen werden zusammen als Kjeldahl-Stickstoff (TKN) bezeichnet. Die letzteren drei Formen bilden zusammen den anorganischen Stickstoff (N_{anorg}) im Abwasser. Der Gesamtstickstoff (N_{ges}) setzt sich aus allen vier Formen zusammen.

Als Nitrifikation wird der Vorgang bezeichnet, bei dem das im Abwasser befindliche Ammonium, das aus organischem Stickstoff in Form von Harnstoff beim Abbau des organischen Kohlenstoffs entsteht (Ammonifikation), über Nitrit in Nitrat überführt wird. Die zwei Bakteriengattungen *Nitrosomonas* und *Nitrobakter* (Nitrifikanten) sind für diese biologische Oxidation verantwortlich. Die Nitrifikation ist mit einem hohen Sauerstoffverbrauch (4,6 g O_2 werden zur Oxidation von 1 g NH_4-N benötigt) und einer starken Säureproduktion (1 mol NH_4 bildet 2 mol H^+) verbunden. Die Ammonium oxidierenden Bakterien verwenden die bei den Reaktionen frei werdende Energie zum Aufbau ihrer Zellsubstanz. Nitrifikanten sind autotrophe Bakterien, d. h. sie benötigen für ihren Zellaufbau keinen organi-

schen Kohlenstoff aus dem Abwasser, sondern gewinnen ihn aus gelöstem Kohlendioxid. Nitrosomonas und Nitrobakter wachsen sehr langsam. Die Generationszeiten können im Gegensatz zur Generationszeit der für den Kohlenstoff verantwortlichen heterotrophen Bakterien, die wenige Stunden beträgt, mehrere Tage betragen. Durch den hohen Sauerstoffbedarf muss ein konstant hoher Sauerstoffeintrag gewährleistet sein. Weiterhin muss der Bedarf an Kohlenstoff gedeckt sein. Der optimale pH-Wert liegt in einem engen Bereich um 8. Ein pH-Wert größer 8,5 führt zum Freiwerden von Ammoniak (toxisch). Stoffe wie H^+ und NO_2^- können in höheren Konzentrationen hemmend wirken.

Der Prozess der Denitrifikation wird auch als Nitratatmung bezeichnet. Unter anoxischen Bedingungen wird Nitrat zu elementarem Stickstoff reduziert. Diese Reduktion geschieht über verschiedene Reduktionsstufen des Stickstoffs. Dabei werden organische Kohlenstoffverbindungen z. B. aus der Biomasse zu CO_2 oxidiert. Denitrifikanten sind fakultativ anaerobe Bakterien, die unter anoxischen Bedingungen anstelle von O_2 als Elektronenakzeptor NO_3^- verwerten können. Für die Denitrifikanten ist das Umsetzen von Gelöstsauerstoff die einfachere Reaktion. Es kommt deshalb erst unter anoxischen Bedingungen zu einer Nitratatmung. Da im Innern der Schlammflocken auch während der Belüftungsphase anoxische Verhältnisse herrschen können, ist eine simultane Denitrifikation während der Nitrifikation nicht auszuschließen. Voraussetzung für die Denitrifikation ist die Existenz von abbaubarer Biomasse als Nährstoff für die Mikroorganismen. Für diesen Zweck ist das zu reinigende Abwasser sehr gut geeignet.

5 Material und Methoden

5.1 Zusammensetzung des Abwassers

Das im Schlachthof der Hakenberger Fleisch GmbH beim Schlachten von 200 bis 300 Tieren/Monat (Schafe und Rinder) in einer Menge von 60 bis 80 m^3 /Monat anfallende Abwasser wird in einem Sammelbehälter unterirdisch aufgefangen und mittels Tankfahrzeug wöchentlich auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht. Für die Laboruntersuchungen wurde das Abwasser mittels Tauchpumpe aus dem Sammelbehälter entnommen, in einem 1- m^3 -Behälter jeweils nach Potsdam transportiert und dort in einem geschlossenen doppelwandigen Vorlage-Rührbehälter bei einer Temperatur von etwa 18°C zwischengelagert. Nach jedem Transport wurde eine Probe gezogen und analysiert (**Tabelle 1-1**).

Beim Vergleich von Mittelwerten von kommunalem Abwasser (Berliner Wasserbetriebe) mit dem Schlachthofabwasser ergeben sich für das BSB₅/CSB-Verhältnis Werte von 0,38 (kommunales Abwasser) zu 0,45 (Schlachthof), d. h. durch den höheren Anteil an verfügbarem Substrat ist das Schlachthofabwasser besser biologisch abbaubar.

Tabelle 1-1: Analysenwerte von Schlachthofabwasser der Hakenberger Fleisch GmbH für den Zeitraum von 26.06.2002 bis 28.03.2003

Bezeichnung	Kurzzeichen	Einheit	Mittelwert n = 50
Trockensubstanz	TS	mg/l	1.600
Organische Trockensubstanz	oTS	mg/l	1.200
Gesamtgehalt an Stickstoff	N _{ges}	mg/l	252
Ammoniumstickstoff	NH ₄ -N	mg/l	159
Nitritstickstoff	NO ₂ -N	mg/l	0,63
Nitratstickstoff	NO ₃ -N	mg/l	0,32
Gesamtgehalt an Phosphor	P _{ges}	mg/l	23
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	mg/l	1.737
Biochemischer Sauerstoffbedarf	BSB ₅	mg/l	787
pH-Wert	pH	-	7,22
Elektrische Leitfähigkeit	LF	mS/cm	2,17

5.2 Beschreibung der Versuchsanlage

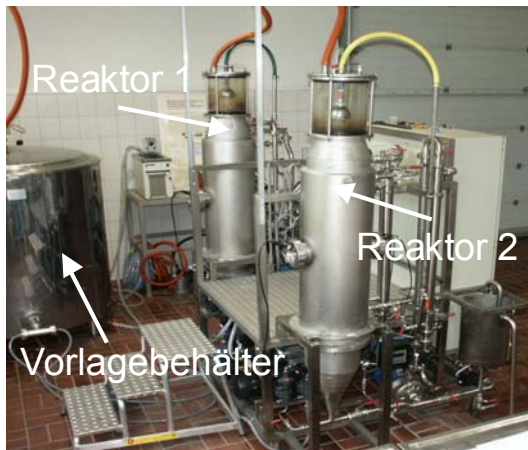
Die Laborversuchsanlage zur Abwasseraufbereitung (**Bild 1-1**) besteht aus zwei doppelwandigen Reaktoren mit einem Reaktorvolumen von je 60 l, die sich hauptsächlich durch die Art der Belüftung und durch die Anordnung der Membranen zum Reaktor unterscheiden. Die technologischen Fließschemata sind in den **Bildern 1-2** und **1-3** dargestellt. Der Reaktor 1 wird am Boden mit einer Belüftungsmembran aus perforiertem Gummi belüftet. Für den Reaktor 2 erfolgt eine feinblasige Belüftung über eine keramische Membran außerhalb des Reaktors. Der Reaktor 1 ist in Höhe der Belüftungsmembran und am Kopf mit einem durchsichtigen Mantel aus Piacryl zur Beobachtung ausgestattet. Der Reaktor 2 besitzt nur am Kopf einen durchsichtigen Mantel. Beide Reaktoren werden über einen Thermostaten temperiert. In beiden Reaktoren sind Sensoren zur kontinuierlichen Erfassung und direkten Ablesung von Temperatur, Redoxpotential, Sauerstoffgehalt und pH-Wert sowie zur Messung des Druckes, der Strömungsgeschwindigkeit und des Permeatflusses an den Membranen über einen Datenschreiber angeordnet.

Für beide Reaktoren wird aus einem gemeinsamen 1000 l-Vorlage-Rührbehälter mit Thermostat das Abwasser mittels regelbarer Membranpumpe je Reaktor (Pumpe P1 und P8) das Abwasser den Reaktoren dosiert zugeführt.

Im Reaktor 1 ist eine Hohlfaser-Membran angeordnet, die mit einer für die Fördermenge regelbaren und in der Förderrichtung umkehrbaren Drehkolbenpumpe (P4) und einem Sammelbehälter für das Permeat verbunden ist. Damit ist ein Abzug von Permeat und eine Rückspülung der Membran mit Permeat möglich. Am Boden des Reaktors ist ein Belüftungsteller integriert. Mittels eines Kompressors wird über einen Regler die Luft durch eine Gummimembran gedrückt und im Abwasser fein verteilt. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, einen Teilstrom der Luft in die untere Halterung der Kapillarmembran zu füh-

ren. Somit dienen die aufströmenden Luftbläschen nicht nur der Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen, sondern gleichzeitig zur Reinigung der beweglich angeordneten Kapillarmembranen. Für die Umwälzung des Abwassers im Reaktor dient die Zirkulationspumpe P2, über die das Abwasser vom Boden des Reaktors abgezogen und in den oberen Teil zurückgeführt wird. Zusätzlich wurde in den Kopf des Reaktors ein Duschkopf zur mechanischen Schaumzerstörung vorgesehen, der ebenfalls von der Zirkulationspumpe versorgt wird. Die Menge wird über Absperrhähne reguliert. Zur Entlastung des Kompressors wurde eine zusätzliche Luftpumpe, die sonst für Aquarien verwendet wird, eingesetzt, die für die Reinigung der Kapillar-Membran vorgesehen ist, da sich die Aufteilung des Luftstromes vom Kompressor schwierig gestaltete. Für den Abzug von Überschussschlamm diente eine regelbare Membranpumpe (P3).

Anordnung der Reaktoren



Schaltschrank mit Bedienfeld



Belüftungsteller Reaktor 1



Druckluftversorgung



Bild 1-1: Membranbioreaktoren als Laborversuchsanlage zur Abwasseraufbereitung

Beim Reaktor 2 wird die Zirkulation des Abwassers mittels regelbarer Zirkulationspumpe P5 realisiert, hierbei wird am Boden des Reaktors das Abwasser abgezogen und nacheinander über die Rohrmembran, einen doppelwandigen Kühler und über eine weitere keramische Rohrmembran, die zur Belüftung des Abwassers dient, in den oberen Teil des Reaktors, wie beim Reaktor 1 mit der zusätzlichen Versorgung eines Duschkopfes, geführt. Das Permeat wird mit einer für die Fördermenge regelbaren und in der Förderrichtung umkehrbaren Drehkolbenpumpe (P6) abgesaugt und in einen Sammelbehälter gepumpt. Eine Rückspülung der Membran mit Permeat ist ebenfalls möglich. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, nur über die Zirkulationspumpe P5 durch Druck- und Überströmungsregulierung über die Rohrmembran Permeat abziehen.

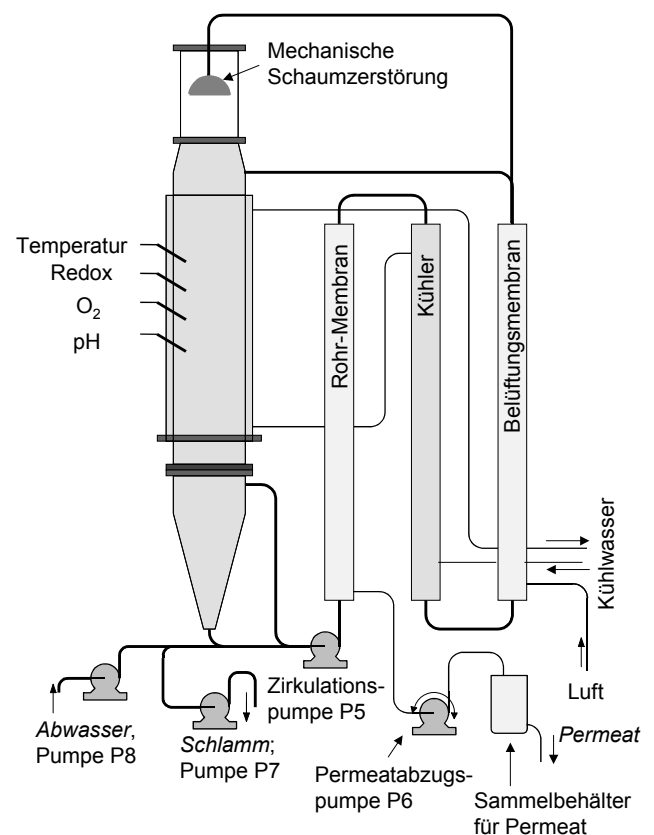
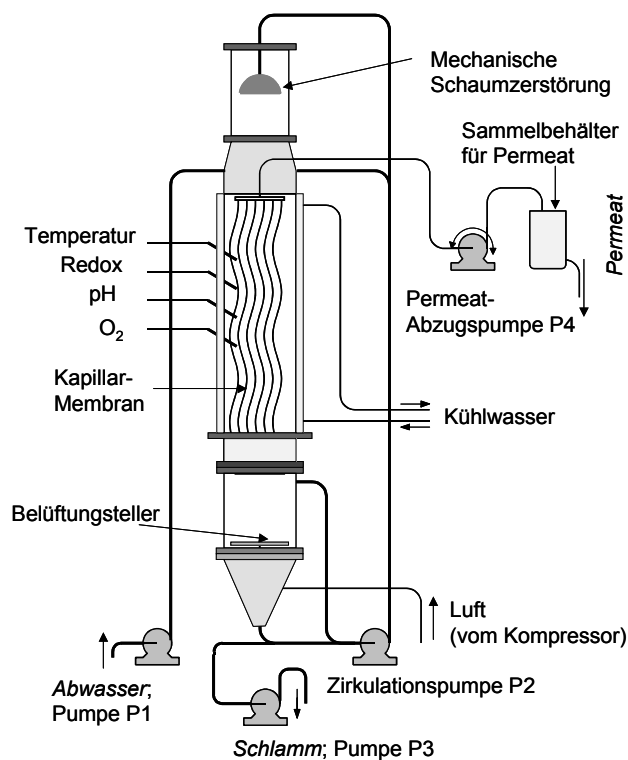


Bild 1-2: Technologisches Fließschema für Reaktor 1 (interne getauchte Hohlfasermembran)

Bild 1-3: Technologisches Fließschema für Reaktor 2 (externe Rohrmembran)

Die gesamte Versuchsanlage kann manuell „von Hand“ oder in der „Automatik“-Einstellung betrieben werden. Am Schaltschrank befindet sich ein Bedienfeld, von dem aus die gesamte Anlage gesteuert werden kann.

Kennwerte der eingesetzten Membranen enthält die **Tabelle 1-2**.

Tabelle 1-2: Charakteristische Kennwerte der eingesetzten Membranen

Parameter	Reaktor 1 Hohlfasermembran ZW3	Reaktor 2 Keramische Rohrmembran	Belüftung Keramische Rohrmembran
Hersteller	ZENON GmbH Deutschland	TAMI GmbH Deutschland	UFI-TEC GmbH Deutschland
Material	Hydrophiles Polymer	Al ₂ O ₃ /TiO ₂ /ZrO ₂	Al ₂ O ₃
Trenngrenze, nm	100	100; 140; 200	140
Membranfläche, m ²	0,3	0,2	7 * 0,015
Länge, mm	870	1200	800
Durchmesser, mm	110	25	20
Anzahl der Kanäle	-	8	1
Arbeitsdruck, bar	- 0,55	90	-
pH	2 - 11	0 - 14	-
Temperatur, °C	40	350	-

5.3 Versuchsdurchführung

Beide Reaktoren wurden in den gleichen Ablaufphasen betrieben. Eine Ablaufphase (Block) besteht aus den Aktivitäten Befüllen, Belüften, Umwälzen und Abzug und dauert 6 Stunden. Jede Aktivität kann zeitlich in 24 Zeitabstände von jeweils 15 Minuten eingestellt werden (**Bild 1-4**).

Zeitvorgaben Reaktor 2		1. Block
Befüllen:	1 1 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
Belüften:	0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
Umwälzen:	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
Abz./Rück.:	0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1
Schlamm:	0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
Je 15 min.	1 2 3 4 1 2 3 4	1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4
Startbild		weiter

Bild 1-4: Beispiel einer Blockeinstellung für Reaktor 2 am Display

Vom Ausgangsmedium und von beiden Reaktoren wurden täglich zur gleichen Zeit Proben entnommen, gesammelt und als Wochenmischprobe im Labor analysiert. In Abhängigkeit von der hydraulischen Belastung wurde nach Erreichen einer stabilen Fahrweise an 5 aufeinander folgenden Tagen jeweils nach den einzelnen Ablaufphasen Befüllen, Belüften, Umwälzen und Abzug Proben gezogen und analysiert. Die hydraulische Belastung der Reaktoren wurde von 2 l/d bis 22 l/d (Reaktor 1) und von 6 l/d bis auf 70 l/d (Reaktor 2) gesteigert.

Für die einzelnen Pumpen wurden Pumpenkennlinien erarbeitet, nach denen die jeweils erforderlichen Fördermengen zur Erzielung einer konstanten und stabilen Fahrweise eingestellt wurden.

5.4 Analysenmethoden

Für die chemische Analytik der anfallenden Proben wurden die nachfolgend dargestellten Analysenmethoden eingesetzt.

Trockensubstanzgehalt:

Eine nach Gewicht entnommene Probe wird bei 60°C bzw. 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; (ca. 24 bis 48 Stunden). Der Trocknungsverlust wird als die im Substrat vorhandene Wassermenge angesehen.

Organische Trockensubstanz:

Die getrocknete Probe wird im Muffelofen bei 550°C verascht. Der Rückstand wird ausgewogen. Anschließend erfolgt die Berechnung von Aschegehalt und organischer Trockensubstanz in % der TS.

C/N-Verhältnis, $C_{ges.}$ und $N_{ges.}$:

Die Bestimmung des C- und N-Gehaltes erfolgt im CNS-Elementaranalysator „vario el“ der Fa. Elementar Analysensysteme Hanau. Im Elementaranalysator werden die Proben in reinem Sauerstoff verbrannt und die Verbrennungsgase vollständig oxidiert. Das Gasgemisch wird über drei Absorbersäulen geleitet, die in der Reihenfolge H₂O, SO₂ und CO₂ spezifisch binden. Stickstoff gelangt unbeeinflusst mit Helium als Trägergas sofort zum Wärmeleitfähigkeitsdetektor und erzeugt ein Messsignal. Anschließend erfolgt automatisch durch Aufheizen der CO₂-Säule die Desorption und Messung des CO₂-Signals. Der Vorgang wiederholt sich bis zur kompletten Bestimmung aller Komponenten. Die integrierten Messsignale werden im gekoppelten Rechner über dort abgespeicherte langzeitstabile Kalibrierkurven umgerechnet. Die Angabe der Elementgehalte erfolgt in % der eingewogenen Probe (bzw. %TS).

Gesamtstickstoff nach Kjeldahl:

Bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl werden alle im Substrat vorhandenen Bindungsformen des Stickstoffs als Summe aus dem organisch gebundenen Stickstoff, dem Ammonium-Stickstoff sowie teilweise dem Nitrat- und Nitrit-Stickstoff ermittelt. Durch einen schwefelsauren Aufschluss wird N aus Eiweißen, Harnstoff, Amiden, Aminen, Ammoniumsalzen, Nitraten (zu 50 - 80 %) usw. in Ammoniumsulfat umgewandelt, welches nach der Alkalisierung mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation überführt und titrimetrisch bestimmt wird. Für den Aufschluss mit Gasreinigung und die Wasserdampfdestil-

lation werden teilautomatisierte Geräte der Fa. GERHARDT eingesetzt. Die Angabe des Gesamtstickstoffgehaltes erfolgt in %TS.

Ammoniumstickstoff:

Der durch Magnesiumoxid freigesetzte und durch Wasserdampfdestillation abgetrennte Anteil der Stickstoffverbindungen in einer Probe wird mit dem teilautomatisierten Gerät der Fa. GERHARDT in neutralisierter Borsäure als Vorlage destilliert und mit 0,1 n Schwefelsäure und Tashiroindikator titriert. Die Angabe erfolgt in mg/kg Originalsubstanz.

pH-Wert-Bestimmung:

Elektrometrische Messung der H^+ -Ionen-Aktivität, ausgedrückt als deren negativer dekadischer Logarithmus in einer Suspension. Die frische Probe (10 g) wird, mit 100 ml H_2O -dest. versetzt und auf der Rundschüttel 15 Minuten geschüttelt, der Kolben vom Gerät genommen und direkt in der Suspension der pH-Wert bestimmt. Die Bestimmung erfolgt am pH-Meter der Firma WTW. Die Kalibrierung des pH-Meters erfolgt nach Anweisung des Herstellers.

Phosphatbestimmung:

Der Phosphorgehalt einer Probe wird nach schwefelsaurem Aufschluss (siehe Gesamtstickstoff nach Kjeldahl) als Phosphat bestimmt. Ein festgelegter Anteil der aufgeschlossenen Probe wird mit Schwefelsäure und einer Ammoniumvanadat-Ammoniummolybdat-Lösung versetzt. Die Extinktion der Probe wird bei einer Wellenlänge von 410 nm am Spektralphotometer der Fa. Lange gegen einen Blindwert bestimmt. Der Phosphatgehalt ergibt sich im Vergleich mit einer Kalibrierreihe von 5 bis 100 mg Phosphor / l und wird in %TS angegeben.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB):

Die zu analysierende Probe wird mit einem Überschuss Kaliumdichromat in schwefelsaurem Medium zur Reaktion gebracht. Dabei wird Cr^{6+} zu Cr^{3+} reduziert und die organische Substanz oxidiert. Der Aufschluss der Probe dauert bei 105°C im Trockenschrank 3 Stunden. In der nachfolgenden Titration wird das nicht zur Oxidation benötigte Kaliumdichromat erfasst. Der CSB wird in mg O_2 / Liter angegeben.

Biologischer Sauerstoffbedarf (BSB₅):

Das BSB-digi-System arbeitet nach dem manostatischen Prinzip, d.h. es wird die Sauerstoffmenge gemessen, die nachgeliefert werden muss, um bei gleichbleibendem Volumen den Druck im System konstant zu halten. Das dabei entstehende CO_2 wird durch KOH vollständig absorbiert. Der biologische Sauerstoffverbrauch wird über 5 Tage registriert und in mg O_2 / l angegeben.

Nitrat; Nitrit:

Das Nitrat und Nitrit wurde ionenchromatographisch mit dem Ionenchromatograph DX-120 von der Fa. DIONEX bestimmt.

Gesamtkeimzahl:

Die Bestimmung der *aeroben mesophilen Gesamtkeimzahl* erfolgt nach der Tropfmethode auf Plate-Count-Agar (Caseinpepton-Hefeextrakt-Agar). Die Probe wird in sterilem aqua dest. dekadisch verdünnt. Die für die Zählung geeignete Verdünnungsstufe wird auf den Nährboden in drei Parallelen aufgetropft und 72 h bei 25°C inkubiert. Alle auf dem Nährboden gewachsenen Kolonien werden unter Berücksichtigung der Verdünnung mit dem Kolonienzählgerät bei vierfacher Vergrößerung ausgezählt.

Enterokokkenkeimzahl:

Die Bestimmung der *Enterokokkenkeimzahl* erfolgt nach der Tropfmethode auf Slanetz-Barthley Agar. Auf diesem Nährboden wachsen alle Streptokokken der serologischen Gruppe D. Die Probe wird dekadisch in sterilem aqua dest. verdünnt. Die für die Zählung geeigneten Verdünnungsstufen werden auf dem Nährboden in drei Parallelen aufgetropft (50 µl) und 48 h bei 37°C inkubiert. Alle auf dem Nährboden rosarot bis braun gewachsenen Kolonien mit 0,5 bis 2 mm Durchmesser werden unter Berücksichtigung der Verdünnung mit dem Kolonienzählgerät bei vierfacher Vergrößerung ausgezählt. Charakteristische Kolonien werden auf Äsculinspaltung bei 37°C geprüft.

Fäcalcoliformenkeimzahl:

Die Bestimmung der *Fäcalcoliformenkeimzahl* erfolgt nach der Tropfmethode auf dem Selektivnährboden nach ENDO. Auf diesem Nährboden wachsen fäkale E.coli und coliforme Bakterien. Die Probe wird dekadisch in sterilem aqua dest. verdünnt. Die für die Zählung geeigneten Verdünnungsstufen werden auf den Nährboden in drei Parallelen aufgetropft und 4 h bei 37°C und 20 h bei 44°C inkubiert. Alle fuchsinroten, den Nährbodenuntergrund rot färbenden Kolonien werden unter Berücksichtigung der Verdünnung mit dem Koloniezählgerät bei vierfacher Vergrößerung ausgezählt. Eine endgültige Diagnose durch Stoffwechselmerkmale fuchsinroter Kolonien auf Endoagar ist allein nicht möglich, so dass zusätzlich nach Angaben einer Reinkultur folgendes Stoffwechselmerkmal geprüft werden muss: Lactosevergärung → Gas- und Säurebildung bei 44°C.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Reaktor 1 mit intern angeordneter getauchter Hohlfasermembran

6.1.1 Membranpermeabilität

Der zeitliche Verlauf der bereits in der **Tabelle 1-1** aufgeführten Mittelwerte aller Analysenwerte ist im **Bild 1-5** für die Zulaufkonzentrationen von CSB, BSB₅ und NH₄-N für den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Dabei ist eine starke Streuung besonders der Werte für den CSB und den BSB₅ zu verzeichnen. Die aufgeführten Konzentrationen gelten für beide Reaktoren als Zulaufwerte. Das sich im Reaktor gebildete und vom Abwasserdurchsatz sowie durch verschiedene Störungen beim Betreiben des Reaktors beeinflusste Schlammvolumen zeigt das **Bild 1-6**.

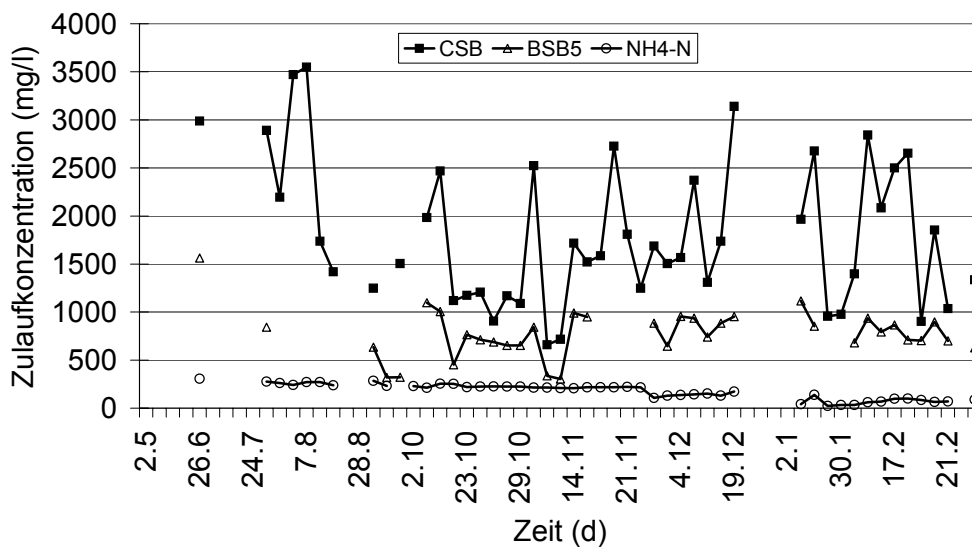


Bild 1-5: Abwasserkonzentrationen im Zulauf der Reaktoren 1 und 2 während der gesamten Versuchsperiode

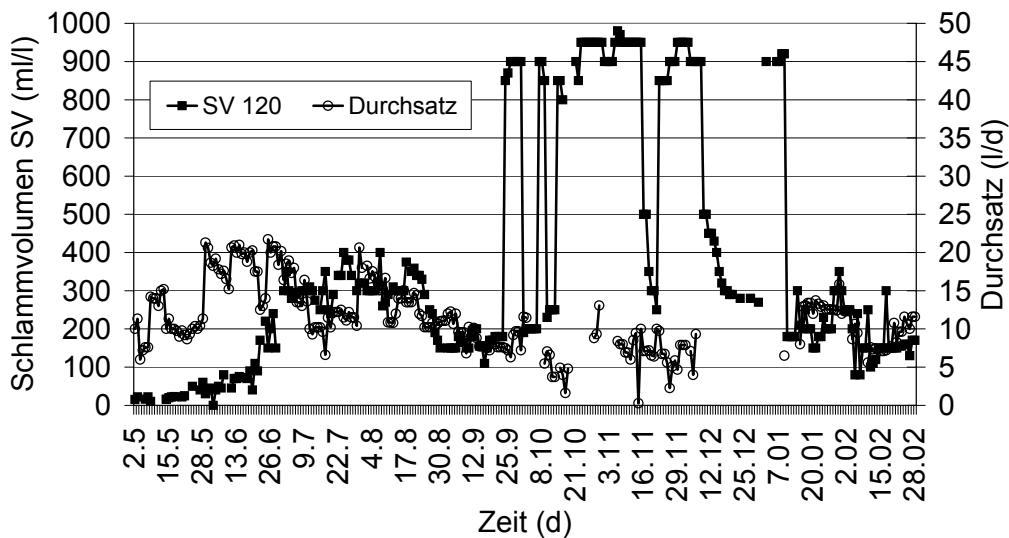


Bild 1-6: Schlammvolumen SV 120 nach einer Absetzzeit von 120 min und Abwasserdurchsatz als Funktion der Versuchszeit für den Reaktor 1

Für den Einsatz eines Membranbioreaktors stellt die Permeabilität der eingesetzten Membranen das größte Problem dar. Bei den derzeit verfügbaren technischen Membranen wird zur Auslegung von Membranbelebungsanlagen für kommunale Abwässer von Flusswerten für das Permeat von 20 bis 25 l/m² · h als Richtwert ausgegangen (THEILEN 2003).

Die hydraulische Belastung des Reaktors ist direkt von der Permeabilität der eingesetzten Membran abhängig, da dem Reaktor nur so viel Abwasser zugeführt werden kann, wie über die Membran an Permeat abgezogen wird. Der hydraulische Durchsatz an Abwasser variierte zwischen 2 und 22 l/d. Die zeitlichen Aktivitäten zur Aufbereitung des Abwassers wurden für den Reaktor 1 für einen Block (360 min) in gleicher Weise wie für den Reaktor 2 aufgeteilt. Dazu wurden die Mengen für die Phasen „Abwasserzuführung“ und „Permeatabzug“ über die Drehzahlen der Dosierpumpen eingestellt. Das Permeat wurde in Intervallen für eine Zeit von 10 Minuten mittels Drehkolbenpumpe über die eingesetzte Hohlfasermembran abgesaugt und anschließend für eine Zeit von 3 Minuten zur Reinigung der Membran wieder zurück gepumpt. Der Verlauf des Permeatflusses über die gesamte Versuchsperiode ist im **Bild 1-7** dargestellt.

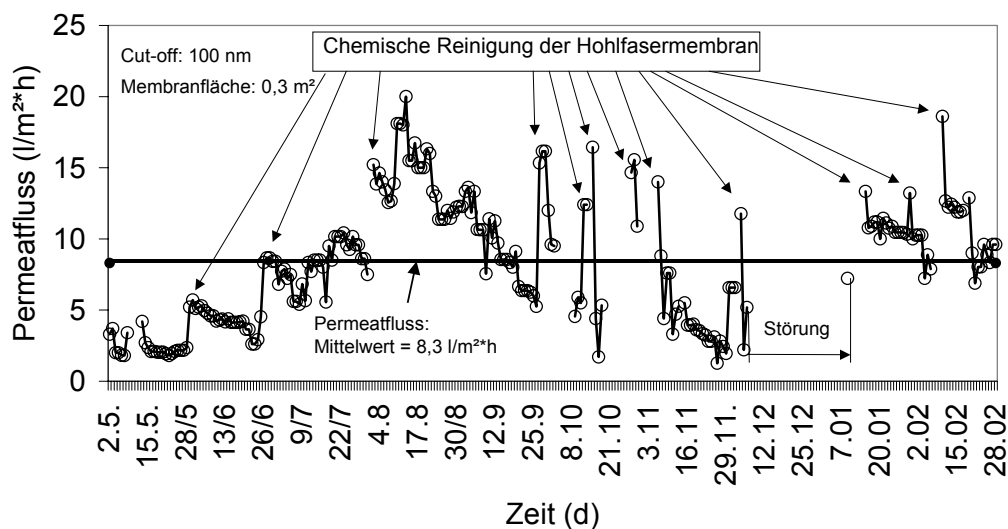


Bild 1-7: Permeatfluss in Abhängigkeit von der Versuchszeit für den Reaktor 1

In den ersten 90 Versuchstagen ergab sich während der Anfahrphase des Reaktors bei zunächst bis 400 ml/l zunehmendem und danach wieder abnehmendem Schlammvolumen eine Steigerung des Permeatflusses, wobei jedoch Einzelwerte von mehr als 10 l/m² · h nicht erreicht werden konnten. Der mittlere Permeatfluss betrug für diesen Zeitraum nur 5,4 l/m² · h. Danach stieg der Permeatfluss bei abnehmendem Schlammvolumen von 300 auf 150 ml/l an und erreichte über einen Zeitraum von 58 Tagen (bis zum 26.9.) einen Mittelwert von 12 l/m² · h. Anschließend konnte bei Zunahme des Schlammvolumens bis auf 950 ml/l nur durch Verkürzung der Reinigungsintervalle bis auf 3 Tage der Permeatfluss bei einem mittleren Wert von 7 l/m²·h aufrechterhalten werden. Infolge einer

starken Abnahme des Schlammvolumens bis auf 190 ml/l (Mittelwert) nach einer Störung der Anlage (7.12. -9.1.) ergab sich eine Steigerung des mittleren Permeatflusses auf $10,6 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ über einen Zeitraum von 50 Tagen. Damit ist eine deutliche Abhängigkeit des Permeatflusses von der Schlammkonzentration im Reaktor zu verzeichnen.

Der mittlere Permeatfluss des Hohlfasermoduls betrug für die gesamte Versuchszeit $8,3 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$. Die hydraulische Belastung des Reaktors war somit durch den Permeatfluss auf max. 22 l/d begrenzt.

6.1.2 Reaktorbelastung

Die sich aus dem Durchsatz und den entsprechenden Konzentrationen für CSB und BSB₅ ergebenden Raum- und Schlammbelastungen enthält **Bild 1-8**. Die Aufbereitung des Abwassers erfolgte stets in 4 Blöcken für jeweils 6 Stunden (360 min) nach folgenden festgelegten Phasen je Block:

1. Abwasserzuführung: 15 min
2. Belüftung: 210 min
3. Umwälzung des Reaktorinhaltes: 360 min
4. Permeatabzug: 120 min
5. Schlammabzug: Schlamm wurde während der gesamten Versuchsperiode nicht abgezogen, da zu wenig Schlamm gebildet wurde

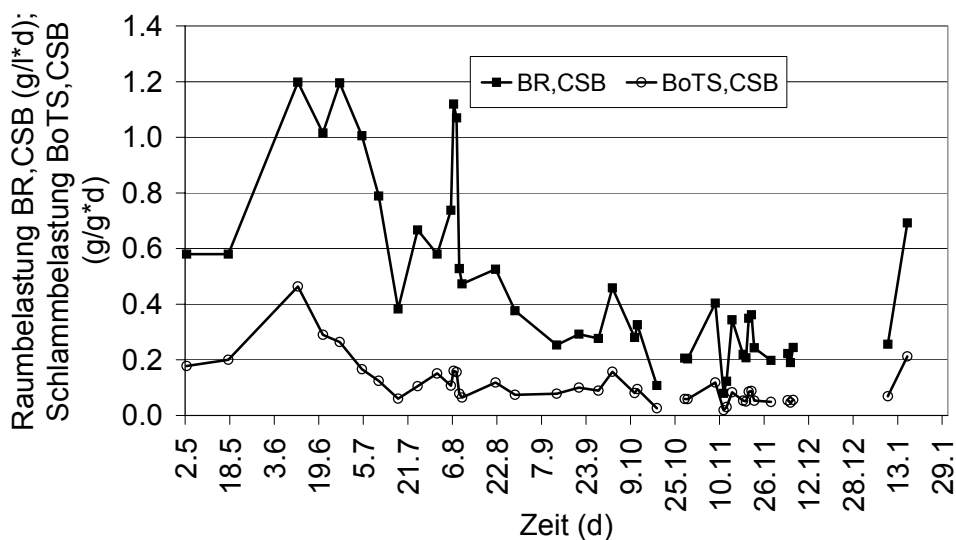


Bild 1-8: Raum- und Schlammbelastung über die gesamte Versuchsperiode für den Reaktor 1

Der Reaktorinhalt wurde ständig umgepumpt. Mit der Abwasserzuführung in einer Zeit von 15 min trat für 150 min die Denitrifizierungsphase ein, in der kein Sauerstoff zugeführt wurde. Anschließend erfolgte die Belüftung des Abwassers für eine Zeit von 210 min. In den letzten 120 min der Belüftung wurde das Permeat abgezogen. Da die Membranpermeabilität sich ständig verschlechterte, musste diese Zeit z. T. bis auf 180 min erhöht

werden. Nach einer Zeit von jeweils 360 min (1 Block) wiederholte sich der Ablauf der einzelnen Phasen. Belastungsänderungen des Reaktors erfolgten durch Änderung der Zugabemenge an Abwasser in einem Bereich von 2 bis 22 l/d während der Zugabezeit von 15 min. Höhere Belastungen waren wegen der geringen Permeabilität der Membran nicht möglich.

Unabhängig von der hydraulischen Belastung wurde über den gesamten Versuchszeitraum der für das Einleiten von Abwasser in ein Gewässer vorgeschriebene Grenzwert für den BSB₅ von 25 mg/l mit einem Mittelwert von 6,7 mg/l immer unterschritten (**Bild 1-9**). Das Permeat war stets wasserklar und feststofffrei. Enterokokken und fäkalcoliforme Keime wurden zu 100 % zurückgehalten. Für den CSB konnte der Grenzwert von 110 mg/l nur für den Zeitraum vom 11.6. bis 20.9. eingehalten werden. Dabei betrug der mittlere Wert für das Schlammvolumen im Reaktor nur 238 ml/l bei einem mittleren hydraulischen Durchsatz von 14 l/d. Mit zunehmendem Schlammvolumen stieg der CSB über den Grenzwert.

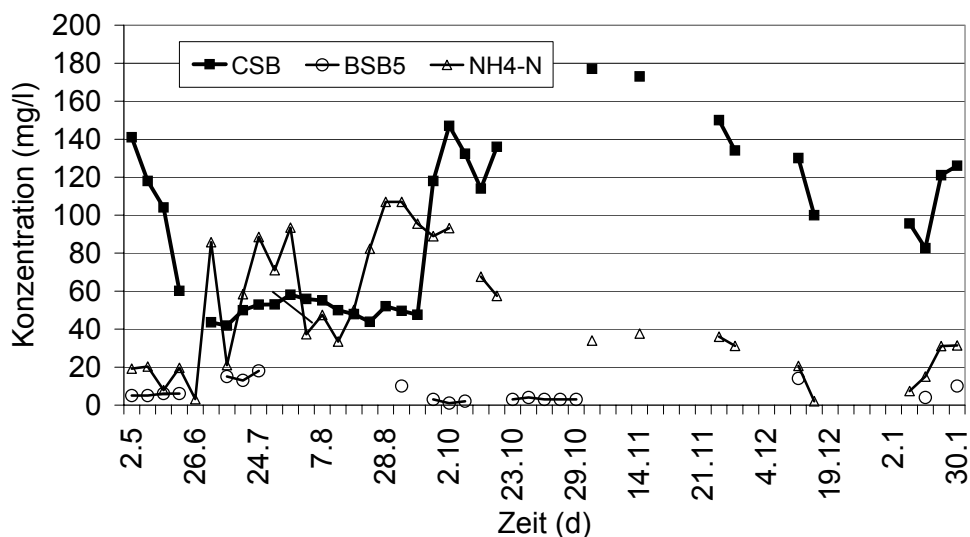


Bild 1-9: Verlauf von Inhaltsstoffkonzentrationen im Permeat in Abhängigkeit von der Versuchszeit im Reaktor 1

Beim Abbau des Ammoniumstickstoffs wurde dagegen der Grenzwert von 10 mg/l nur in wenigen Fällen erreicht, so dass die Phasen zur Nitrifikation und Denitrifikation noch nicht optimal und stabil eingestellt waren. Da der Reaktor infolge der geringen Permeabilität der Membran und Störungen während des Betriebsablaufes (Ausfall von Pumpen, Belüftungsregler und erhöhte Schaumbildung) nicht stabil über einen längeren Zeitraum gefahren werden konnte, bestand keine Möglichkeit, verschiedene Phasen zum Abbau des Ammoniumstickstoffs zu untersuchen.

Insgesamt muss eingeschätzt werden, dass mit dem Einsatz des Hohlfasermoduls ZW3 die Zielstellung zum Nachweis der Abwasseraufbereitung im Labormaßstab in der vorgegebenen Zeit nicht erreicht werden konnte.

6.2 Reaktor 2 mit extern angeordneter Rohrmembran

6.2.1 Membranpermeabilität

Die Zulaufkonzentrationen ausgewählter Inhaltsstoffe entsprachen für diesen Reaktor denen bereits im **Bild 1-3** für den Reaktor 1 dargestellten Werten. Das sich während des Versuchszeitraumes nach einer Absetzzeit von jeweils 120 min im Reaktor gebildete Schlammvolumen SV 120 zeigt für den eingestellten Abwasserdurchsatz von 6 bis 70 l/d das **Bild 1-10**. Mit steigender hydraulischer Belastung ist auch ein zunehmendes Schlammvolumen im Reaktor zu verzeichnen.

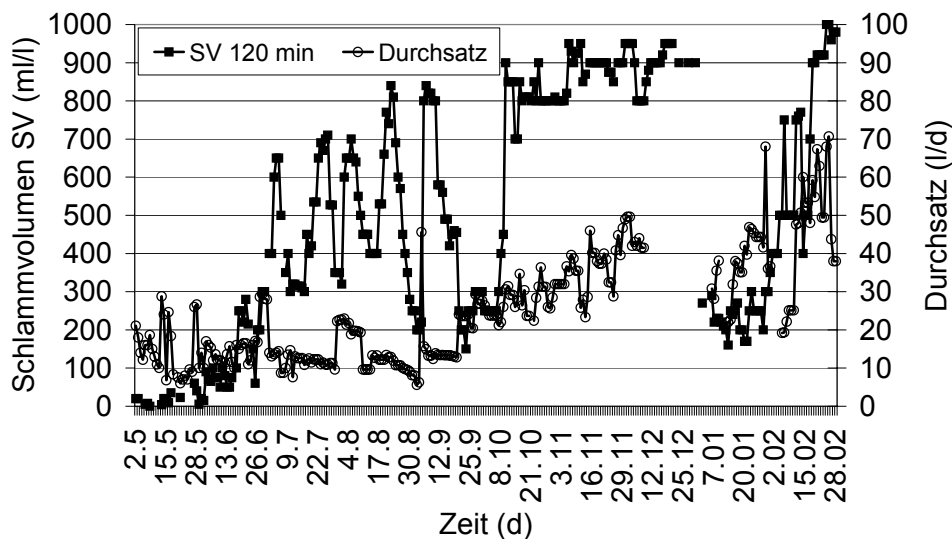


Bild 1-10: Schlammvolumen SV 120 nach einer Absetzzeit von 120 min und Abwasserdurchsatz in Abhängigkeit von der Versuchszeit für den Reaktor 2

Im **Bild 1-11** ist der Verlauf des Permeatflusses über die gesamte Versuchsperiode dargestellt. Dabei wurde das Permeat in Intervallen von jeweils 13 min für eine Zeit von 10 min mittels Drehkolbenpumpe über die eingesetzte Membran abgesaugt. Anschließend erfolgte für eine Zeit von 3 min eine Rückspülung der Membran mit dem abgeführten Permeat zur Reinigung. Danach wiederholte sich dieser Vorgang durch die zeitliche Einstellung der Aktivität für die Permeatabnahme solange, bis die erforderliche Menge an Permeat erreicht wurde.

Die Untersuchungen wurden mit der Membran mit einer Trenngrenze von 200 nm begonnen. Nach einer Einsatzzeit von 19 Tagen war die Membran bei einem mittleren Permeatfluss von $13,3 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ verstopft. Daraufhin wurde die Membran mit einer Trenngrenze von 100 nm eingesetzt. Bei bis auf 200 ml/l zunehmendem Schlammvolumen im Reaktor nahm der Permeatfluss innerhalb von 14 Tagen von 24 auf $10 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ ab (Mittelwert: $9,2 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$), so dass die Membran nach 32 Tagen Einsatzzeit chemisch mit NaOH (0,5 %) gereinigt werden musste. Trotz eines weiteren Anstiegs des Schlammvolumens auf etwa 800 ml/l konnte für eine Zeit von 69 Tagen der mittlere Permeatfluss durch die Membranreinigung auf $25,5 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ gesteigert werden. Danach erfolgte ein nochmaliger Austausch

der Membran mit der Trenngrenze von 100 nm durch die Membran mit einer Trenngrenze von 140 nm. Mit dieser Membran wurden die Untersuchungen bis zum Abschluss durchgeführt (149 Tage), wobei die Membran noch 5-mal zusätzlich chemisch gereinigt werden musste. Dabei war trotz Zunahme des Schlammvolumens im Reaktor bis auf etwa 900 ml/l eine relativ konstant bleibende Abnahme der Membranpermeabilität zwischen den Reinigungsperioden zu verzeichnen. Der mittlere Permeatfluss erreichte einen Wert von $38,3 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$.

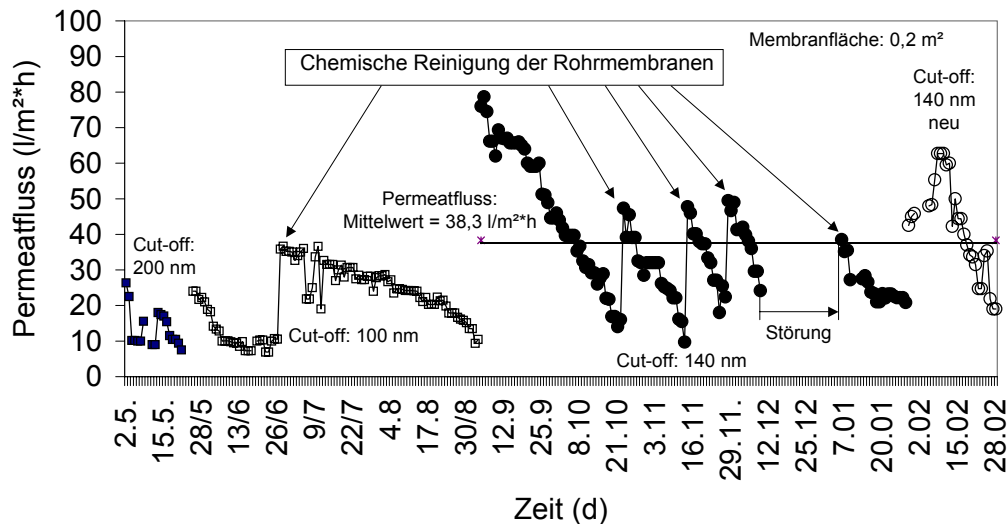


Bild 1-11: Permeatfluss als Funktion der Versuchszeit für den Reaktor 2

6.2.2 Reaktorbelastung

Wie bereits für den Reaktor 1 dargestellt, kann nur so viel Abwasser dem Reaktor zugeführt werden, wie es möglich ist, über die Membran Permeat abziehen. Somit hat der Verlauf der Membranpermeabilität nicht nur einen direkten Einfluss auf die mögliche hydraulische Belastung des Reaktors, die max. 70 l/d betrug, sondern auch auf die zeitlichen Aktivitäten des eingesetzten SB-Verfahrens und damit auf die Nitrifizierung und Denitrifizierung des Stickstoffs im Abwasser.

Die entsprechenden Raum- und Schlammbelastungen für den Reaktor 2 enthält **Bild 1-12**. Entsprechend dem SB-Verfahren wurden die zeitlichen Aktivitäten zur Aufbereitung des Abwassers für diesen Reaktor in einem Block (360 min) in folgender Weise aufgeteilt:

1. Umwälzung des Reaktorinhaltes während der gesamten Zeit: 360 min
2. Abwasserzuführung: 30 min
3. Nur Umwälzung: 120 min
4. Belüftung: 210 min
5. Abzug des Permeats: Beginn nach einer Belüftungszeit von 90 min für 120 min

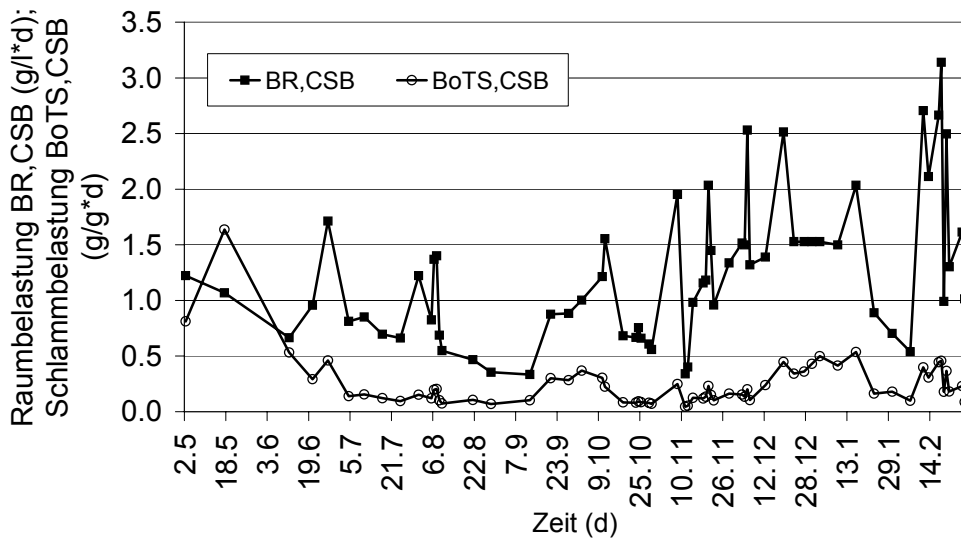


Bild 1-12: Raum- und Schlammbelastung über die gesamte Versuchsperiode für den Reaktor 2

Mit der Abwasserzuführung begann im Reaktor bis zum Einsetzen der Belüftung die Denitrifizierungsphase, da kein Sauerstoff zugeführt wurde. Mit der anschließenden Belüftung setzte die Nitrifizierungsphase ein. Das Permeat wurde dann in den letzten 120 min während der Belüftungsphase abgezogen. Am Beispiel des Konzentrationsverlaufes für Ammoniumstickstoff und Nitratstickstoff während eines Zyklus ist im **Bild 1-13** der Stickstoffabbau durch Nitrifikation und Denitrifikation während der hydraulischen Belastung des Reaktors von 40 l/d dargestellt. Während eines Zyklus laufen die für die Abwasserreinigung erforderlichen Phasen Abwasserzuführung, Nitrifikation, Denitrifikation und Abführung des gereinigten Abwassers ab.

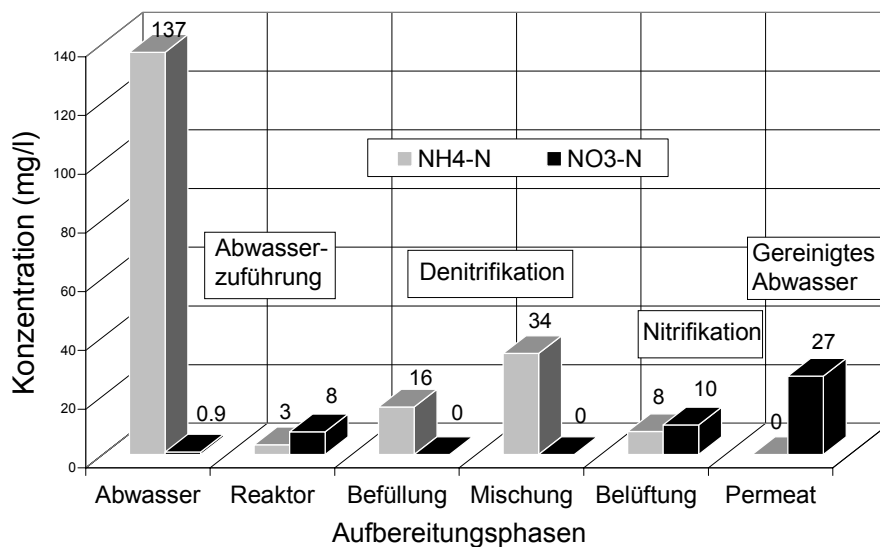


Bild 1-13: Verlauf der Konzentrationen für $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ in den einzelnen Phasen der Aufbereitung von Schlachthofabwasser (hydraulischer Durchsatz: 40 l/d)

Obwohl über den gesamten Versuchszeitraum das Permeat feststofffrei, wasserklar (**Bild 1-14**) und frei an Enterokokken und fäkalcoliformen Keimen war und die Konzentrationen für den CSB und den BSB₅ sich unterhalb der vorgegebenen Einleitgrenzwerte einstellten (**Bild 1-15**), konnte für den Ammoniumstickstoff erst nach einer längeren Erprobungsphase von 200 Tagen (vom 18.11.) ein ausreichender Abbau des Stickstoffs erzielt werden.

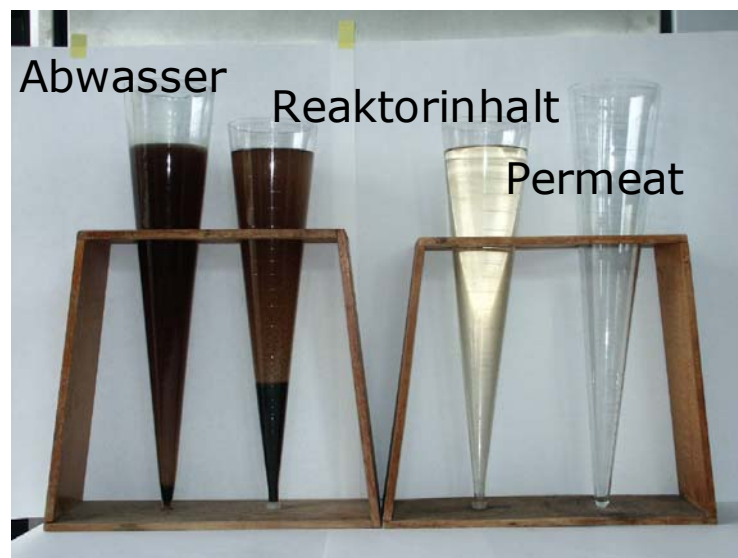


Bild 1-14: Verschiedene Klärstufen des Abwassers

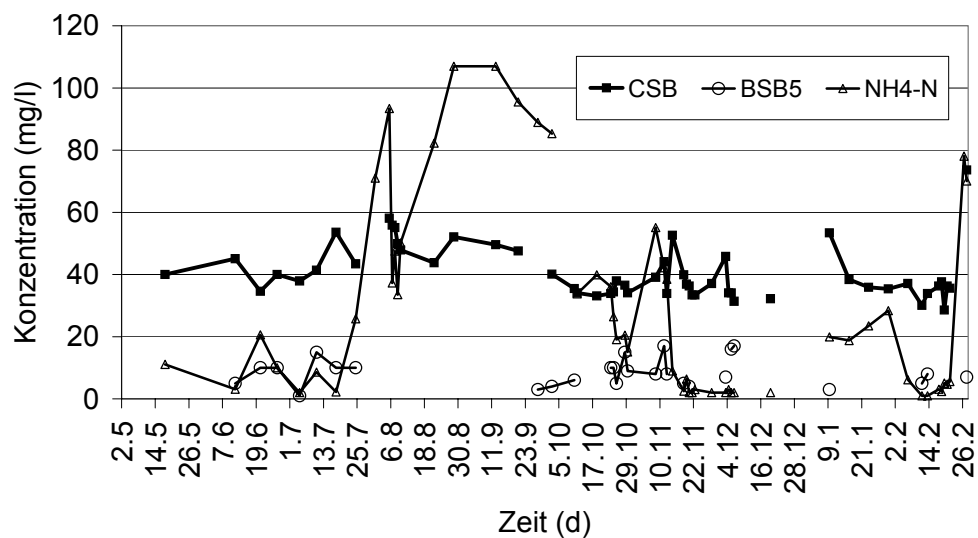


Bild 1-15: Konzentrationen von Inhaltsstoffen im Permeat in Abhängigkeit von der Versuchszeit für den Reaktor 2

Bei einem mittleren hydraulischen Durchsatz von 40 l/d wurden für den Zeitraum vom 18.11. bis 9.12. bei einer Raumbelastung von 1,5 g CSB/l · d und einer Schlammbelastung von 0,15 g CSB/g oTS · d die vorgeschriebenen Grenzwerte eingehalten und unterschritten (**Bild 1-16**). Der Abbaugrad betrug während dieses Zeitraumes für die ausgewählten Inhaltsstoffe CSB = 97,1 %, BSB₅ = 99,9 % und NH₄-N = 98,5 %.

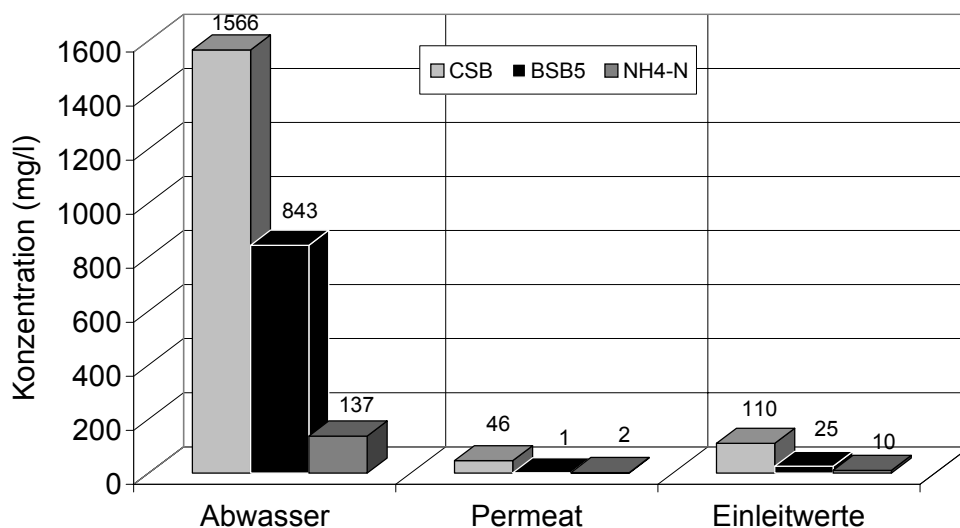


Bild 1-16: Konzentrationen von Inhaltsstoffen im Abwasser, im Permeat nach der Ultrafiltration und die vorgeschriebenen Grenzwerte für Reaktor 2 (Versuchszeit: 18.11. – 9.12.; hydraulischer Durchsatz: 40 l/d)

7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Als Ergebnis des Projektes konnte im Labormaßstab ein neues Verfahren zur Aufbereitung von Schlachthofabwasser mittels aerob betriebenen Membranbioreaktor entwickelt und seine Funktionsfähigkeit nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich, dass besonders anorganische Rohrmembranen gegenüber organischen Hohlfasermembranen eine relativ hohe und über einen längeren Versuchszeitraum nur gering abnehmende Permeabilität aufweisen. Infolge der Abwasserreinigung nach dem Sequencing-Batch-Verfahren und einer hohen Selektivität beider Membranen konnten größtenteils die für CSB und BSB₅ vorgegebenen Einleitungsgrenzwerte des über die Membranen abgeführten aufbereiteten Abwassers eingehalten und unterschritten werden. Das Permeat war stets wasserklar und feststofffrei. Enterokokken und fäkalcoliforme Keime wurden durch die Membranen zu 100 % zurückgehalten, wodurch das aufbereitete Abwasser ein hohes Potential zur Wiederverwendung darstellt.

Für die Abwasserreinigung kann das Sequencing-Batch-Verfahren mit den in Zyklen von jeweils 6 Stunden erforderlichen Phasen

- Abwasserzuführung
- Denitrifikation
- Nitrifikation und
- Abführung des gereinigten Abwassers eingesetzt werden.

Wichtigste Voraussetzung zum Betreiben von Membranbioreaktoren ist eine hohe und gleich bleibende Permeabilität der Membran. Mit der keramischen Membran konnten diese Bedingungen erfüllt werden. Die Hohlfasermembran war dagegen nicht geeignet.

Nachfolgende Untersuchungen sollten sich auf folgende Zielstellungen konzentrieren:

- Durchführung von Vorversuchen zur Ermittlung der optimalen Membran
- Abstimmung der Membranpermeabilität mit dem Reaktorvolumen zur Optimierung der Raum- und Schlammbelastung
- Kontrolle und Optimierung der Aufbereitungszyklen über den Sauerstoffeintrag und das Redoxpotential sowie über eine Schnellbestimmungsmethode zur Ermittlung der aktuellen Nitrit- und Nitratkonzentrationen.

Nach Weiterentwicklung kann das Verfahren auch auf die Aufbereitung ähnlicher organisch belasteter landwirtschaftlicher Abwässer aus der Obst- und Gemüseverarbeitung sowie aus der Fruchtsaftherstellung eingesetzt werden. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, das aufbereitete Abwasser als Brauch- und Reinigungswasser einzusetzen.

8 Abstract

Actual in agriculture the production of meat take place separate from the processing of the product. A one's slaughtering and marketing involve financial advantages for the farmer and is in the same tenor with interests of consumer, animal protection and environment. There is a problem for the farmer appropriate to separate and dispose the remaining wastewaters from slaughter house. The commonly used spreading of wastewater with manure is unfavourable for business management and ecology. A special treatment of wastewater of slaughter house implicated a whole set of advantages:

- Offsets of the environment by lesser strains of land (compacting of the soil) by the spreading with vehicles.
- Reduction of emissions of ammonia by lesser volume of storage.
- Higher efficiency of transport for manure by higher concentrations of nutrients.

Normally the treatment of organic load wastewater take place at the aerobic activated sludge process. The combination of the classic system with a membrane filtration as membrane bioreactor eliminate the disadvantages of the conventional process like low concentration of biomass at high detention time in the reactor and high generation of excess sludge.

The aim of this project consisted in the development of a new cost-effective bench-scale process for treatment of agricultural wastewaters, particularly of wastewater of slaughter house by means of aerobic membrane bioreactor as an alternative for the conventional storage and spreading of wastewater with manure. The two possible methods of coupling a membrane installation with the bioreactor were realised by using an externally arranged ceramic tubular membrane with the possibility of changing the cut-offs and an internally submerged organic hollow fibre membrane, in two reactors equipped with aeration and recirculation that could be operated by thermostats, each with a 60 l reactor volume. The operation of the reactor was demonstrated with a ceramic tubular membrane by the accomplished tests. The minimum requirements for COD, BOD₅ and NH₄-N were under-shoot with this reactor at a hydraulic throughput rate of 40 l/d and a period of 20 days. Always the treated wastewater was water-clear and free of solids from the two reactors. Enterococci and faecal coliforms were separated by the membrane to 100 %.

The most important prerequisite for operating membrane bioreactors is high and above all constant filtration performance of the membranes. The elimination of the deck layer is thus one of the most important measures for maintaining the most constant possible filtration performance. The optimal cut-off of the membranes is about 140 nm. The technique can be advanced and transferred for the purification of similar organic charged wastewaters.

9 Literaturverzeichnis

- AUTORENKOLLEKTIV (2003):** Membrantage. Berufliche Bildung, ATV-DVWK-Tagung mit Fachausstellung, 1./2. Juli 2003, Bonn
- CHAIZE S., Huyard A. (1991):** Membrane bioreactor on domestic wastewater treatment: sludge production and modelling approach. *Wat. Sci. Tech.* 23, 1591-1600
- DOHMANN M., DORGELOH P., OHLE P., BAUMGARTEN S. (2000):** Weltweiter Einsatz von Membranverfahren bei der kommunalen Abwassereinigung. 3. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Aachen 8.-9. März 2000, A21-1-A21-17
- GÜNDER B., KRAUTH Kh. (2000):** Überschussschlammproduktion und Sauerstoffzufuhr beim Membranbelebungsverfahren. 3. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Aachen 8.-9. März 2000, A3-1-A3-20
- KOLLBACH J.-St., HAESKE J., SCHILLING St. (1997):** Planerische Aspekte bei Membrananlagen zur Wasser- und Abwasseraufbereitung. 1. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Aachen 30. Juni - 1. Juli 1997, A6-1-A6-76
- KRAFT A., MENDE U. (1995):** Niedrigenergie-Membranverfahren zum Biomassenrückhalt in Abwasser-Reinigungsanlagen. *F&S Filtrieren und Separieren* 9, 6, 245-254
- KRAUTH KH., STAAB F. (1992):** Kontinuierlich betriebene Überdruckbioreaktoren mit Membranfiltration zur Abwassereinigung mit Wiederverwendung als Brauchwasser. 2. GVC-Kongreß, 19.-21. Oktober 1992, Würzburg, 309-325
- KRAUTH K. (1996):** Sustainable sewage treatment plants - Application of nanofiltration and ultrafiltration to a pressurized bioreactor. *Wat. Sci. Tech.* 34, 3-4, 389-394
- LIPP P., BALDAUF G. (2000):** Membranfiltrationstechnik: Erfahrungen bei der Trinkwasseraufbereitung in Deutschland. *gwa* 1, 37
- MULLER E.B., STOUTHAMER A.H., VAN DER VERSEVELD H.W., EIKELBOOM D.H. (1995):** Aerobic domestic waste water treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration. *Wat. Res.* 29, 1179-1189
- MÖRGELI B. (2000):** Abwassereinigung und Schlamm Entsorgung. *gwa* 3, 183-187
- MÖSLANG H. (1997):** ZenoGem-Membranbioreaktor / Neue Perspektiven in der Klärtechnik. Preprints Aachener Membran Kolloquium, 3.-5. März 1997, 27-31
- N.N. (1997/98):** ZENON Report, Ausgabe 1997/1998, ZENON GmbH Düsseldorf
- OHLE P., BRANDS E., VOßENKAUL K., GEIBLER S. (1998):** Optimierte Integration der Membrantechnik in die biologische Stufe kommunaler Kläranlagen. 2. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Aachen 15.-16. September 1998, A5-1-A5-20
- OHLE P., DORGELOH E. (1999):** Bemessung von Membranbelebungsanlagen beim Einsatz zur Reinigung kommunaler Abwässer. Preprints 4. GVC-Abwasser Kongreß (1), 199-215
- OHLE P., BRANDS E., GEIBLER S., VOßENKAUL K. (2000):** Bemessung von Membranbioreaktoren und Erfahrungen beim Semi-Cross-Flow-Betrieb. 3. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Aachen 8.-9. März 2000, A20-1-A20-24
- PIRT S.J. (1995):** The maintenance energy of bacteria in growing cultures. *Proceedings of the Royal Society London*, 163 B, 224-231
- RAUTENBACH R., MELLIS R. (1992):** Die zunehmende Bedeutung der Membranverfahren bei der Aufarbeitung industrieller Abwässer, GVC-Kongress "Abwasserbehandlung", Würzburg, 81ff
- RAUTENBACH R., VOßENKAUL K., MELLIN T. (2000):** Perspektiven der Membrantechnik bei der Abwasserbehandlung. 3. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Aachen 8.-9. März 2000, A25-1-A25-24

- ROSENBERGER S., KUBIN K., KRAUME M. (2000):** Vorteile und Grenzen des Betriebs von Membranbioreaktoren bei hohem TS-Gehalt. 3. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Aachen 8.-9. März 2000, A1-1-A1-17
- SCHILLING S., GRÖMPING M., KOLBACH J.S. (1998):** Perspektiven und Grenzen der Membranbiologie für die kommunale und industrielle Abwasserbehandlung. WLB Wasser, Luft und Boden (7-8), 34-37
- SEYFRIED A., DORGELOH E., BRANDS E., OHLE P. (1998):** Effects of the membrane technology on the dimensioning of municipal wastewater treatment plants. Wat. Sci. Tech. **38**, 3, 173-178
- STRACHAN L.F., DOSSANTOS L.F. M., LEAK D.J., LIVINGSTON A.G. (1996):** Minimisation of biomass in an extractiv membrane bioreactor. Wat. Sci. Tech. 34, 5-6, 273-280
- THEILEN U. (2003):** Beschreibung des Membranbelebungsverfahrens. Membrantage. Berufliche Bildung, ATV-DVWK-Tagung mit Fachausstellung, 1./2. Juli 2003, Bonn
- YAMAGIVA K., OOHIRA Y., OHKAWA A. (1995):** Simultaneous removal of carbonaceous and nitrogenous pollutants by a plunging liquid jet bioreactor with crossflow filtration operated under intermittent aeration. Bioresource Technology 53, 1, 57-62
- YAMAMOTO K., HIASA M., MAHMOOD T., MATSUO T. (1989):** Direct solid liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. Wat. Sci. Tech. **21**, 43-54

Verzeichnis der Bilder

Bild 1- 1: Membranbioreaktoren als Laborversuchsanlage zur Abwasser- aufbereitung.....	14
Bild 1- 2: Technologisches Fließschema für Reaktor 1 (interne getauchte Hohlfaser- membran	15
Bild 1- 3: Technologisches Fließschema für Reaktor 2 (externe Rohrmembran).....	15
Bild 1- 4: Beispiel einer Blockeinstellung für Reaktor 2 am Display	16
Bild 1- 5: Abwasserkonzentrationen im Zulauf der Reaktoren 1 und 2 während der gesamten Versuchsperiode	20
Bild 1- 6: Schlammvolumen SV 120 nach einer Absetzzeit von 120 min und Abwasser- durchsatz als Funktion der Versuchszeit für den Reaktor 1	20
Bild 1- 7: Permeatfluss in Abhängigkeit von der Versuchszeit für den Reaktor 1	21
Bild 1- 8: Raum- und Schlammbelastung über die gesamte Versuchsperiode für den Reaktor 1	22
Bild 1- 9: Verlauf von Inhaltsstoffkonzentrationen im Permeat in Abhängigkeit von der Versuchszeit im Reaktor 1.....	23
Bild 1-10: Schlammvolumen SV 120 nach einer Absetzzeit von 120 min und Abwasser- durchsatz in Abhängigkeit von der Versuchszeit für den Reaktor 2	24
Bild 1-11: Permeatfluss als Funktion der Versuchszeit für den Reaktor 2	25
Bild 1-12: Raum- und Schlammbelastung über die gesamte Versuchsperiode für den Reaktor 2	26
Bild 1-13: Verlauf der Konzentrationen für $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ in den einzelnen Phasen der Aufbereitung von Schlachthofabwasser (hydraulischer Durchsatz: 40 l/d)	26
Bild 1-14: Verschiedene Klärstufen des Abwassers.....	27
Bild 1-15: Konzentrationen von Inhaltsstoffen im Permeat in Abhängigkeit von der Versuchszeit für den Reaktor 2	27
Bild 1-16: Konzentrationen von Inhaltsstoffen im Abwasser, im Permeat nach der Ultrafiltration und die vorgeschriebenen Grenzwerte für Reaktor 2 (Versuchszeit: 18.11. – 9.12.; hydraulischer Durchsatz: 40 l/d).	28

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1-1:	Analysenwerte von Schlachthofabwasser der Hakenberger Fleisch GmbH für den Zeitraum vom 26.06.2002 bis 28.03.2003	13
Tabelle 1-2:	Charakteristische Kennwerte der eingesetzten Membranen	16

Prozesssteuerung von Biogasanlagen mit Kofermentation

1 Aufgabenstellung

In der Bundesrepublik Deutschland gibt es nach Angaben des Fachverbandes Biogas gegenwärtig mehr als 2.000 landwirtschaftliche Biogasanlagen, die überwiegend als Kofermentationsanlagen betrieben werden. Die Prozessführung dieser Anlagen erfolgt empirisch bzw. auf der Basis von Erfahrungen. Dem Grundsubstrat Gülle werden gewerbliche und kommunale Abfälle und zunehmend nachwachsende Rohstoffe (Energiepflanzen) zugegeben. Der Deutsche Bundestag hat am 02. April 2004 das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) vom April 2000 novelliert und einen Bonus für Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen von 6,0 Cent bis 500 kW elektrische Leistung beschlossen. Damit gewinnt die Verarbeitung von Energiepflanzen und die optimale Steuerung des Fermentationsprozesses zunehmend an Bedeutung.

Ein Problem bei der Kofermentation besteht darin, dass durch Überlastung der Fermenter der biologische Prozess der Biogaserzeugung durch Akkumulation von Zwischenprodukten des anaeroben Abbaus gehemmt wird und im Extremfall völlig zum Erliegen kommt. In diesem Fall ist der Fermenter "übersäuert". Ursache ist der nichtlineare Zusammenhang zwischen Substratzuführung und Biogasproduktion. Die Früherkennung dieses kritischen Übersäuerungszustandes durch die Entwicklung einer einfachen Messanalytik ist die Aufgabenstellung des vorliegenden Projektes.

Dazu sollen die den Prozess hemmenden Zwischenprodukte des biologischen Abbaus detektiert und so eine regelbare Prozessführung ermöglicht werden. In Laborversuchen mit gezielt zur Übersäuerung gebrachten Fermentationsansätzen werden die relevanten Signale ermittelt. Die gewonnenen Daten dienen der Entwicklung eines Frühwarnsystems, welches an großtechnischen Biogasanlagen geprüft wird.

2 Ressourcen

Das vorliegende Projekt ist Bestandteil des BMBF-Förderschwerpunktes "Agrartechnik - Integrierter Umweltschutz in der Landwirtschaft". Ziel des Förderprogramms ist die Steigerung der Umweltverträglichkeit landwirtschaftlicher Produktionsverfahren im Sinne eines integrierten Umweltschutzes. Dazu zählen Lösungen zur Optimierung herkömmlicher Verfahren mit praxisrelevanten Innovationen. Die Kofermentationsverfahren der gegenwärtigen Biogaspraxis haben das Problem, dass durch Überladung der Prozess der Biogasbildung empfindlich gestört wird. Nach der Versäuerung sind mehrere Tage bis Wochen ohne Beschickung notwendig, damit sich der Prozess wieder stabilisiert. Im Extremfall muss der Fermenter entleert und neu angefahren werden. Praxisrelevante Innovation ist die Entwicklung eines Frühwarnsystems für die Detektierung dieser Prozessstörung. Die Pra-

xisrelevanz wird durch das neue EEG deutlich erhöht, da nachwachsende Rohstoffe nun wirtschaftlich in Biogasanlagen verarbeitet werden können.

Mit dem Anbau, der Ernte, der Lagerung und schließlich der Zuführung zur Biogasanlage kann der Landwirt die gesamte technologische Kette der Energieerzeugung selbst gestalten. Dazu muss dem Landwirt aber auch ein Instrumentarium zur Verfügung stehen, das eine betriebsstabile Energieerzeugung ermöglicht, d.h. der gesetzliche Rahmen des EEG problemlos ausgefüllt werden kann. Die Umweltverträglichkeit der landwirtschaftlichen Produktion wird durch eine betriebssichere Verfahrensführung von Biogasanlagen wesentlich erhöht. Damit werden im Interesse des Klima-, Natur- und Umweltschutzes nachhaltige Entwicklungen für die Energieversorgung ermöglicht.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung eines Früherkennungssystems zur Verhinderung einer Übersäuerung von Biogasanlagen mit Kofermentation. Der Nachweis einer Übersäuerung der Reaktoren kann über die Bestimmung von Karbonsäuren, insbesondere der Propionsäure, erfolgen. Das Früherkennungssystem soll auf Basis von Gassensorenarrays mittels nachgeschalteten Mustererkennungsverfahren aufgebaut werden.

Die Messungen finden in entsprechend ausgerüsteten Labors von ATB und BTN statt. Beiden Projektpartnern obliegt auch die Umsetzung bzw. Erprobung in großtechnischen Betriebsanlagen. Airsense stellt Gassensorenarraysysteme zur Verfügung und entwickelt während des Vorhabens einen Prototyp eines „low cost“ Gerätes für die beschriebenen Anwendungen. In den folgenden Absätzen werden die geplanten Arbeitsschritte und die während des Projektes notwendig gewordenen Änderungen beschrieben.

- Entwicklung des Messsystems zur Früherkennung der Übersäuerung

Um schnell erste Ergebnisse und Langzeiterkenntnisse mit Metalloxidsensoren zu sammeln, werden mit einem Standardgerät Untersuchungen an den Biogasreaktoren durchgeführt. Im ersten Schritt wird eine diskontinuierliche Probenahme über Probenahmebeutel realisiert. Bei Airsense sind in enger Absprache mit BTN und ATB folgende Arbeitsschritte verwirklicht worden.

- Ein Gassensorenarray ist wie geplant durch einen IR Sensor zur Messung von CO₂ ergänzt worden, da die MOS Sensoren nicht auf CO₂ reagieren. Hierzu sind Hardware- wie auch Softwareänderungen durchgeführt worden. Es hat sich herausgestellt, dass der zusätzliche Sensor für die Fragestellung keine zusätzliche Information liefert.
- Die Art der Ankopplung des Messsystems an den Bioreaktor ist von dem geeigneten Messverfahren abhängig. Da es sich um anaerobe Reaktoren handelt, ist zu verhindern, dass Sauerstoff in den Reaktor gelangt. Gleichzeitig benötigen die MOS Sensoren eine konstante Sauerstoffkonzentration. Es sind verschiedene Probenahme-

verfahren untersucht und realisiert worden. Die Untersuchung der gasförmigen Verbindungen ist in zwei unterschiedlichen Varianten durchgeführt worden: diskontinuierlich

- Eine automatisierte Probenahme ist für die gasförmigen Verbindungen realisiert worden. Während des Projektes hat sich herausgestellt, dass eine bessere Korrelation über die Analyse der flüssigen Phase erzielt werden kann. Durch die notwendigen Schritte zur Probenvorbereitung und der damit verbundenen Kosten ist von einer automatisierten Probenahme abgesehen worden.
- Während der ersten Messreihen und der Entwicklung der Probenahmetechnik wird versucht, über eine Arbeitstemperaturoptimierung der MOS Sensoren und eine Auswahl anderer Sensoren das Messsystem auf die Früherkennung einer Übersäuerung zu optimieren. Durch die Änderungen in der Probenahme und Probenvorbereitung haben sich diese Arbeiten bis in die Endphase des Projektes verlängert. Eine Auswahl von 5 Sensoren und deren Arbeitstemperaturen hat stattgefunden. Die Einbindung weiterer Messwerte, wie z. B. pH-Wert, CO₂ oder H₂ Konzentrationen sind bezüglich der Früherkennung nicht relevant.
- Mit der Kenntnis aus den vorher beschriebenen Messreihen ist die Anzahl der Sensoren auf 5 minimiert worden. Ein low-cost System, bestehend aus Sensorenarray, Elektronik, Mikrokontroller und Probenahmetechnik, ist entwickelt worden und wird im ATB bei Ende des Projektes zur Verfügung gestellt. Eine Software, welche über eine an das Messproblem angepasste Mustererkennung und eine Signalausgabe zur Warnung über eine mögliche Übersäuerung verfügt, ist entwickelt worden.
- Eine geplante Erprobung des low-cost-Systems über einen Zeitraum von 2 Monaten konnte wegen der Erkenntnisse über die Probenahmeverfahren nicht durchgeführt werden. Die Erfahrungen sind statt dessen mit den Standardsystemen gesammelt worden. Mit den trainierten Systemen sind auch Messungen an Fermentaten landwirtschaftlichen Biogasanlagen durchgeführt worden.
- **Konzeption und Aufbau der Versuchsanlagen**

Für die ständigen Messungen mit den Sensorarrays an den Reaktoren sind von ATB und BTN Versuchsanlagen konzipiert und aufgebaut worden. Im ATB ist hauptsächlich Rindergülle, bei BTN Schweinegülle eingesetzt worden. Da für die Untersuchungen kein Modells substrat eingesetzt wird, sondern als Grundsubstrat Gülle und Kosubstrate aus Praxisbetrieben dient, muss mit gewissen Schwankungen in der Zusammensetzung der Einsatzstoffe gerechnet werden, was im Analysenaufwand berücksichtigt worden ist. Die Untersuchungen sind partiell in vorhandenen Laborreaktoren durchgeführt worden. Der pH-Wert und die Temperaturen werden kontinuierlich gemessen. In den Reaktoren mit Biogasbildung wird die erzeugte Menge über Gasuhren erfasst. Der Methananteil des Biogases wird diskontinuierlich ermittelt. Die Ausgangssubstrate, Zwischen- und Endprodukte sind zusätzliche Parameter wie Trockensubstanz und Karbonsäuren analysiert worden.

Parallel ist ein Gassensorenarray zur quasi-kontinuierlichen Überwachung des Versuchsreaktors eingesetzt worden, wobei anfänglich die Gasphase und später das Kondensat und das Fermentat untersucht worden ist.

- Fermentation von Gülle und Zuführung von Kosubstraten

In reiner Rindergülle- bzw. Schweinegüllefermentationen sind Erkenntnisse zur Aussagekraft der gewählten Messgrößen im Hinblick auf den kritischen Zustand der Übersäuerung der Reaktionsmasse bei Flüssigvergärungsanlagen gewonnen worden. Für die Untersuchungen ist die Belastung des Biogasreaktors durch Verkürzen der Verweilzeit kontinuierlich gesteigert worden.

In weiterführenden Untersuchungen ist durch Zusatz verschiedener Kosubstrate die Reaktionsmasse gezielt zur Versäuerung gebracht worden (hoher Beladungsgrad). Als Kosubstrate sind Maissilage, Bioabfall (Speisereste) und Rübensilage eingesetzt worden. Die stoßweise Belastung des Biogasreaktors insbesondere mit leicht utilisierbaren Substraten führt oft zum Erliegen der Gasproduktion. Dieser Zustand ist unter Laborbedingungen simuliert und analytisch erfasst worden.

- Auswertung der Daten

Mittels der Ergebnisse aus den Untersuchungen sind Parameter erkannt worden, anhand welcher frühzeitig eine Übersäuerung des Anaerobreaktors zu erkennen ist. Mittels der gewonnenen Daten ist ein Messverfahren entwickelt worden, welches in den landwirtschaftlichen Biogasanlagen einfach durchzuführen ist. Die aus den Laboruntersuchungen abgeleiteten Messverfahren sind durch Messungen an Fermentaten landwirtschaftlicher Biogasanlagen verifiziert worden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es Abweichungen zwischen der Planung und dem Ablauf des Vorhabens gab. Insbesondere haben sich durch die Änderungen im Probenahmeverfahren, d. h. von der ursprünglich geplanten Erfassung der Karbonsäuren in der Gasphase zur Erfassung der Carbonsäure im Fermentat, zeitliche Verzögerungen ergeben. Eine Ergänzung mit IR-Sensoren hat sich als nicht vorteilhaft herausgestellt. Der Durchbruch ist durch eine geeignete Kombination aus Probenvorbereitung und Sensorarraysystem gelungen. Das System wird in der ausführlichen Ergebnisdarstellung vorgestellt.

4 Stand von Wissenschaft und Technik

4.1 Gassensorenarrays

Gassensorenarrays, welche gekoppelt mit Mustererkennungssoftware auch elektronische Nasen genannt werden, sind erstmals in den 80er Jahren beschrieben worden. Als Gassensoren werden Schwingquarze (quartz microbalance monitor QCM, surface acoustic wave SAW) oder auch Halbleitersensoren verwendet (NAGLE *et al.* 1998). Als Halbleiter werden Metalloxidsensoren (MOS) wie auch organische Polymere eingesetzt. Metalloxidsensoren sind die einzigen Sensoren welche bei Temperaturen über 200°C betrieben

werden. Unterschiedliche Metalloxide, wie z. B. Zinn-, Zink-, Wolfram- und Titanoxide sind eingesetzt worden. Verglichen mit den anderen Sensoren weisen Metalloxide die geringsten Nachweisgrenzen für Permanentgase oder leichtflüchtige Verbindungen wie CH₄, NH₃, H₂, H₂S oder Methanol auf. Das patentierte Messsystem von Airtense ist z. B. standardmäßig mit 10 unterschiedlichen Metalloxidsensoren bestückt. Die Sensoren weisen u. a. Selektivitäten für Methan, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Alkohole auf. Die Messsysteme werden z. Z. für die Qualitätskontrolle von Lebensmitteln (JOU *et al.* 1998), Überwachung von Leckagen in der Industrie (KEDING *et al.* 2000) und in der Umweltüberwachung eingesetzt (HEINING *et al.* 2000). Medizinische Anwendungen werden z. Z. von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht (MCETEGART *et al.* 2000).

Die Nutzung eines Gassensorenarrays und der NIR Spektroskopie für das Monitoring der Biogasbildung in einem mit Modelllösung betriebenen Laborrührreaktors wird von (NORDBERG *et al.* 2000) beschrieben. Am Beispiel der Acetat-Verwertung konnte gezeigt werden, dass mit beiden Methoden ein in situ-monitoring der wichtigen Prozessvariablen möglich ist. Die Gasphase des Reaktors ist mit beiden Messsystemen untersucht worden. Es wird über erfolgreiche Korrelationen der Sensorsignale mit dem Acetat-Gehalt des Reaktors berichtet. Es sind aber keine Biogasreaktoren mit Gülle untersucht worden, vielmehr handelte es sich um einen Laborreaktor, welcher mit einem Zellulose-Eierpulver Gemisch gefahren worden ist.

Im Zusammenhang mit der Nutzung elektronischer Quellen soll zunächst auf den vom Fachinformationszentrum Karlsruhe erstellten Jahresbericht Band 2 „Erneuerbare Energiequellen, Rationelle Energieverwendung“ (www.beo-jahresbericht.de) verwiesen werden. Eine weitere interessante Quelle ist die Datenbank des Instituts für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS), die sich im Schwerpunktthema „Abfallwirtschaft – alles im Fluss“ mit dem Stand und den Perspektiven der biologischen Abfallverwertung und -behandlung in Deutschland befasst (www.itas.fzk.de). Zahlreiche Aspekte der Vergärung von festen Abfällen sind im BIOGAS-forum (www.biogas.ch/f+e/awilan.htm) sowie im BOXER-Informationssdienst: Regenerative Energie (www.boxer99.de/biogas.htm) zu finden. In diesen Datenbanken sind keine, das Forschungsthema unmittelbar berührende Forschungsergebnisse genannt.

Eine Recherche in der europäischen Patentdatenbank (ESPACENET) ergab unter den Stichwörtern Detektor, Sensorenarray, Electronic Nose oder Monitor verknüpft mit Biogas oder Anaerob keinen Eintrag. Die Verknüpfung der Stichwörter „Gas Sensor“ und „Biogas“ hat folgenden nicht relevanten Eintrag gefunden: AT 411432B, Sengstschmid, P.: „Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Gasen, die leichter als Luft sind“

Die Suche mit den Stichwörtern „Gas Sensor“ und „Fermenter“ hat drei Treffer ergeben, die alle nicht für das vorliegende Vorhaben relevant sind:

- ES 2116 922 A1, Cabranes, B.: „Sistema de reactores fermentadores para llevar a cabo la selección de microorganismos levadura *Saccaromyces Cerevisiae* seleccionada“:

- KR 970 7562 , Jang Yang-Soo: "Fertilizing Apparatus"
- DE 3606449 (Offenlegungsschrift), Weickmann, H.: "Fermenter Steuersystem".

Letzteres beschreibt die Steuerung eines Fermenters mittels pH-Sonde und O₂-Sensor. Eine weitere Suche nach Verfahren zur Überwachung der Reaktoren ergab einen neueren (2003) relevanten Treffer: DE10134658, Meisauer, G.: „Methode zur VFA Bestimmung in anaeroben Fermentern. Die Schrift beschreibt ein Verfahren zur Analyse einer aus einer Biogasanlage entnommenen Gärsubstratprobe. Das Verfahren umfasst eine Probenaufbereitung mit nachfolgender Analyse mit einem Gaschromatografen. Zur Probenaufbereitung sind folgende Schritte notwendig: Versetzen der Gärsubstratprobe mit einer Carbon-säure, anschließendem Ruhen lassen der Probe, Zentrifugieren der Probe bis zur Trennung, und Entnahme eines Teiles des Überstandes. Dieser Überstand wird zur Bestimmung des Gehaltes einer oder mehrerer flüchtiger Fettsäuren mittels Gaschromatografie analysiert.

In der US-Patent-Datenbank sind unter den Stichwörtern „biogas“, „sensor“ und „array“ drei Einträge gefunden worden, welche für das Vorhaben nicht relevant sind:

Ein weiterer Eintrag, US5552319, Yan X.: "Apparatus and method for monitoring and controlling biological activity in wastewater and controlling the treatment thereof", konnte gefunden werden. Das Patent bezieht sich auf eine Methode zur Erfassung des gelösten Sauerstoffes im Abwasser. Zusammenfassend ist festzustellen, dass keine Patente oder Veröffentlichungen gefunden worden sind, die die im Vorhaben erarbeiteten Verfahren beschreiben.

4.2 Prozesskontrolle von Biogasanlagen

Der Stand von Wissenschaft und Technik zur Prozesskontrolle von Biogasanlagen ist durch verschiedene Ansätze gekennzeichnet, die nachfolgend kurz beschrieben werden. Für die Literaturrecherche wurde das elektronische System ISI web of knowledge (<http://isi2.isiknowledge.com>) genutzt. Zusätzliche Informationen wurden aus den in der „Übersicht über Fachinformationszentren und überregionale Informationseinrichtungen“ angeführten Stellen www.umweltbundesamt.de und www.zadi.de recherchiert. Die Patentrecherche erfolgte im Internet unter www.deutsches-patentamt.de sowie unter www.dpma.de. Im Zusammenhang mit der Prozesskontrolle sind in DE 101 34 656 A1 sowie in DE 101 34 658 C2 lediglich die Bestimmung der Karbonsäuren durch konventionelle Ionenchromatografie bzw. Gaschromatografie genannt.

- **Bestimmung der Karbonsäuren über GC/HPLC**

Kinetische Untersuchungen des Biogasprozesses zeigten die Eignung von Propionsäure als Indikator für Prozessstörungen (KASPAR & WUHRMANN 1978) oder das Verhältnis von Propionsäure zu Essigsäure (MARCHAIM & KRAUSE 1993). Die an Biogasanlagen betriebenen Messsysteme sind jedoch technisch aufwendig und so für den Praxiseinsatz wenig

geeignet (LANZT 1995, TIPPE 1998, FEITKENHAUER *et al.* 2001). Aus diesem Grund wurde die Anwendbarkeit von online verfügbaren Messsystemen geprüft. Durch eine in-situ Filtrationstechnik wird im Fermenter eine erste Filtration vorgenommen, über weitere Membranstufen und ansäuern erfolgt dann die Analytik von Acetat, Propionat, iso/n-Butyrat und iso/n-Valerat in Konzentrationsbereichen von 6 bis 3.000 mg/l (PIND *et al.*, 2003). Auch hier ist der gerätetechnische Aufwand durch GC aufwendig und schwer in der Praxis einzuführen. WEILAND und VORLOP (1999) empfehlen für einen funktionssicheren Anlagenbetrieb ein Konzentrationsverhältnis zwischen den gebildeten organischen Säuren (FOS) und der Kalkreserve (TAC) einen Grenzwert FOC/TAC = 0,3 als Stabilitätskriterium. Die Methode erfordert zwar nur eine einfache Titration, erfasst aber nicht die für eine Hemmung charakteristische Propionsäure.

- **Nutzung der nahen Infrarotspektroskopie NIR**

Auch die NIR-Spektroskopie ist auf die Analytik von Karbonsäuren ausgerichtet.

Ein NIR-Modell wurde für die Acetatbestimmung entwickelt mit Konzentrationen zwischen 0,14 - 1,72 g/l (NORDBERG *et al.* 2000)(siehe Punkt 4.1). Über Multivariationsanalyse der Wellenlängen 800 - 2.000 nm konnte eine gute Korrelation für Propionat im Konzentrationsbereich 0,3 - 3 g/l ermittelt werden (HANSSON *et al.* 2002).

- **Entwicklung eines MOS-Sensors (metal oxide semiconducting)**

Für die Karbonsäuren als Summenparameter wurde ein Metalloxidhalbleiter als Sensor für die Headspace-Technik entwickelt. Durch Optimierung der Headspace-Konzentration an flüchtigen Karbonsäuren durch pH-Wert-Absenkung, Salzzugabe und Erwärmung auf 85°C konnte für Essigsäure eine hohe Selektivität erzielt werden (CRUWYS *et al.* 2001).

- **Nutzung von Fuzzy-Logik Regelstrategien**

Fuzzy-Logik Regelstrategien sind auf Expertenwissen basierende multivariable Regelungen. Für die Diagnose des Biogasbildungsprozesses existieren unterschiedliche Ansätze (MARSILI-LIBELLI 1996, STEYER *et al.* 1997, PATZWahl *et al.* 2001, SCHERER *et al.* 2003). Basis der Systeme ist die Online-Erfassung der Prozessparameter Temperatur, pH-Wert, Redox, Methan, CO₂ und die Gasproduktion in Summe oder in ausgewählter Konfiguration.

5 Material und Methoden

5.1 Beschreibung des verwendeten Sensorarraysystems

Gassensorenarrays sind unter dem Begriff „Elektronische Nasen“ bereits seit einigen Jahren im Einsatz. Die Grundidee ist einfach: durch eine Kombination (Array) chemisch sensibler Sensoren wird ein Gas vermessen und an Hand der Sensorantwort sofort durch Ver-

gleich mit vorher gespeicherten Daten klassifiziert. Der besondere Reiz dieser Geräte liegt in der schnellen qualitativen Beurteilung des Probengases ohne eine aufwendige und zeitraubende Laboranalytik. Die Analyse und klassifizierende Entscheidung erfolgt sofort. Geräte auf dieser Basis werden bereits mit guten Ergebnissen in unterschiedlichsten Anwendungen eingesetzt. Der Einsatz als Frühwarnsystem, teilweise bei Einsatz unter rauen Umgebungsbedingungen erfordern die Anpassung der Technik (Probenahmeverfahren) und genaue Einstellung des Verfahrens. Die elektronische Nase von Airsense verfügt über ein Sensorarray auf der Basis von 10 Metalloxidsensoren. Es werden Dickschichtsensoren aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien und Dotierungen eingesetzt. Die Temperatur lässt sich für jeden Sensor einzeln einstellen.

Der Einsatz von Metalloxiden hat sich bei Umweltuntersuchungen als günstig herausgestellt, da die Betriebstemperatur hoch liegt (250...550°C), so dass die Geräte auch mit weniger flüchtigen Substanzen zu Recht kommen. Besonders auch durch gerätetechnische Maßnahmen können die Arbeitsbedingungen für die Sensoren so weit verbessert werden, dass der Betrieb auch unter rauen Umweltbedingungen oder auch industriellen Bedingungen möglich wird.

So ist z. B. das Messsystem mit einem Probenahmesystem, das die Analyseparameter in dieser Zielstellung entscheidend verbessert, ausgestattet (**Bild 2-1**).

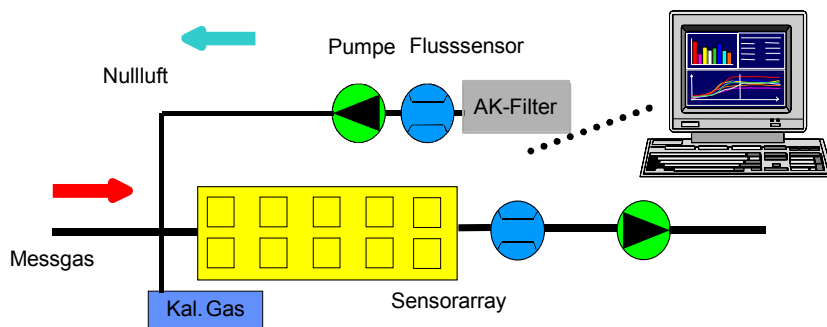


Bild 2-1: Gasflussdiagramm der PEN-2

Eine automatische Überwachung der Sensorsignale und die geregelte Zuführung von sauberem Nullgas (Nullluft) im Einlassbereich nach einem patentierten Verfahren führen zu Vorteilen in vielfältiger Hinsicht:

1. Konzentrationsunterschiede aufgrund der Schwankung im Probengas können ausgeglichen werden. Analyseergebnisse können durch unterschiedliche Konzentrationen Analysen verfälscht und die qualitative Entscheidung der Auswertelgorithmen gefährden. Die Ursache liegt an der nicht-linearen Kennlinie der Sensoren. Die Regelungsfunktion im Einlassbereich sorgt dafür, dass solche Schwankungen ausgeglichen und somit eine sichere Entscheidung herbeigeführt wird. Dieses Verfahren hat seine Grenzen zum Beispiel in dem Fall, in dem sich auf Grund starker Temperaturschwankungen

das Probengas in seiner Zusammensetzung stark ändert. Dennoch wird in der Regel eine entscheidende Stabilisierung der Analyseergebnisse herbeigeführt.

2. Durch die Überwachung der Gas-Konzentrationen bereits im Einlassbereich wird ein schonender Betrieb für die Sensoren herbeigeführt. Die Belastung der Sensoren durch die Messgase ist eingeschränkt, so dass die Lebensdauer erheblich verbessert wird. Dadurch wird auch die langzeitige Drift minimiert.
3. Durch eine schnell agierende Regelung bietet sich die Schutzfunktion, dass bei plötzlich auftretenden Prozesszuständen (Störungen) mit hohen Konzentrationen das Probengas schon im Anfangsstadium abgewiesen werden kann. Somit ist die Sensorik innerhalb kürzester Zeit wieder einsatzbereit.
4. Eine Begrenzung der Konzentrationen in der Sensorkammer führt dazu, dass die Sensoren auch nur eine kurze Zeit benötigen, um nach einer Messung wieder die Basislinie zu erreichen. Eine sehr schnelle Zykluszeit wird erreicht.

Der erfolgreiche Einsatz von analytischen Messgeräten ist wesentlich von der Probenahme und der Probenvorbereitung abhängig. Um ein optimales Probenahmeverfahren zu entwickeln ist es notwendig, das zu messende Gas und die Zusammensetzung der begleitenden Gase zu kennen. Biogas wird durch die Fermentierung von Schweine- oder Rindergülle in Biogasanlagen erzeugt. Die typische Zusammensetzung ist 55...70 % Methan, 30...35 % Kohlendioxid, 1...5 % Wasser und andere Gase (z. B. Schwefelwasserstoff und organische Verbindungen). Mit der Kofermentation von biologischem Abfall oder Maissilage wird die Gaserzeugung verbessert, allerdings werden dann auch andere organische Verbindungen in der Gasphase auftreten. Durch eine nicht fachgerechte Dosierung der Kosubstrate kann es aber zu einer Übersäuerung der Anlage kommen, welche im schlimmsten Falle zu einem mehrwöchigen Stillstand der Anlagen führen kann. Die Übersäuerung wird durch Karbonsäuren verursacht. In erster Linie sind Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure zu nennen. Es sind also Verfahren zu entwickeln, die es erlauben geringe Konzentrationen der Karbonsäuren in Anwesenheit des Biogases zu erfassen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die verwendeten Metalloxidsensoren Sauerstoff benötigen.

Mögliche Verfahren für Online- wie auch Offline Messungen von Karbonsäuren werden im Folgenden beschrieben.

5.1.1 Online Messung

Gasphase

Da es sich beim verwendeten Sensorenarray um Gassensoren handelt, ist eine direkte Messung der gasförmigen Verbindungen im Biogas vorteilhaft. Das Biogas besteht allerdings hauptsächlich aus Methan. Eine direkte kontinuierliche Messung mit Metalloxid-Sensoren ist somit nicht möglich. Eine kontinuierliche Online Messung ist aber über die im vorherigen Kapitel beschriebene Verdünnungstechnik möglich. Das Biogas wird dann mit

gereinigter Referenzluft (Nullluft) mit einem frei einstellbaren Verdünnungsfaktor zwischen 1:10 bis 1:100 verdünnt. Dadurch wird die Konzentration der auf den Sensoren reagierenden Gase verdünnt und die Sensoren erhalten den zur Reaktion benötigten Sauerstoff. Das Verfahren ist durch seinen einfachen Aufbau gekennzeichnet. Problematisch dabei ist, dass die Zielsubstanz in geringer Konzentration in einer komplexen Matrix auftritt. Ergebnisse, welche mit der Online Messung erzielt worden sind, werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

Flüssigphase

Die Übersäuerung findet in der flüssigen Phase, also im Fermenterablauf statt. Eine direkte Analyse der Flüssigkeit ist deshalb einer indirekten über das Biogas vorzuziehen. Da es sich hierbei um kein homogenes Gemisch handelt, ist eine kontinuierliche Probenahme nicht problemlos möglich. Ein kontinuierliches Probenahmeverfahren ist im Rahmen dieses Vorhabens nicht entwickelt worden.

5.1.2 Offline Messung

Gasphase

In der Anfangsphase sind Messungen an Versuchsreaktoren durchgeführt worden. Da bei der Online-Messung Gasflüsse von einigen ml/min bis hin zu 100 ml/min vom Messsystem angesaugt werden, können diese die Biogaserzeugungsrate im Laborversuch übersteigen. Deshalb sind in der Anfangsphase auch diskontinuierliche Messungen über eine Probenahme aus speziellen Gasbeuteln, mit nachfolgender Analyse mit dem Sensorarraysystem, durchgeführt worden.

Flüssige Phase

Da im Biogas neben den erwarteten Karbonsäuren auch viele andere Gase vorliegen und der Übergang der wasserlöslichen Säuren in die Gasphase vom pH-Wert der Flüssigkeit abhängt, kann die direkte Analyse der flüssigen Phase vorteilhaft sein. Während des Projektes sind an zwei verschiedenen Bereichen des Reaktors flüssige Phasen vermessen worden. Es ist das Kondensat des Biogases und das Fermentat, d. h. die Gülle, untersucht worden. Das Kondensat ist aus dem Biogas über gekühlte Oberflächen gewonnen worden.

Der Fermenterablauf ist direkt aus dem Reaktor gewonnen worden, wobei darauf geachtet worden ist, dass keine Grobstoffe enthalten waren.

Die Flüssigkeit wird in ein Vial überführt. Eine Probenvorbereitung in Form von Zugaben von Flüssigkeiten (Säuren) hat bei einigen Proben aus dem Reaktor stattgefunden. Der Headspace (Gasphase über der Flüssigkeit) wird anschließend mit dem Sensorarray untersucht.

5.2 Kofermentation von Schweinegülle

5.2.1 Aufbau der Versuchsanlage

Die Untersuchungen wurden in Laborfermentern mit 2,5 Liter und in einem instrumentierten Fermenter mit 8,2 Liter Arbeitsvolumen durchgeführt (**Bild 2-2**). Die Prozesstemperatur wird auf $35^{\circ}\text{C} \pm 0,1 \text{ K}$ geregelt. Zur Durchmischung der Reaktionsmasse dienen Rührwerke. Die Reaktionsführung ist als Rührkessel (ideale Durchmischung) realisiert. Die Zugabe erfolgt einmal täglich, wobei die Laborprobe durch den Überlauf entnommen wird. Die erzeugte Biogasmenge wird in Präzisionsgaszählern (Fa. Ritter) gemessen. Die Analyse der Zu- und Abläufe wurde nach den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung durchgeführt (**Tabelle 2-1**).

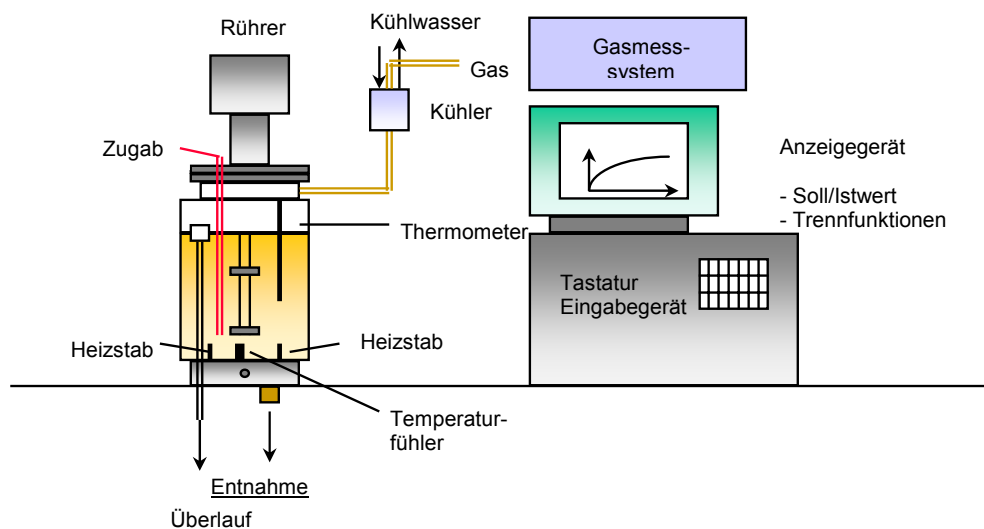


Bild 2-2: Skizze des Versuchsaufbaus bei BTN

Tabelle 2-1: Untersuchte Parameter nach DIN

Parameter	Abkürzung	Methode
Trockensubstanz	TS	DIN 38414 – S 2
organische Trockensubstanz	oTS	DIN 38414 – S 3
Karbonsäuren	C _{FS}	DIN 38409 – H 21
pH-Wert		DIN 38404 – C 5
Kjeldahl-Stickstoff	N _K	DIN EN 25663 H 11
Ammonium- Stickstoff	NH ₄ - N	DIN 38406 - E 5

5.2.2 Verwendete Substrate

Grundsubstrat für alle Untersuchungen ist Schweinegülle aus der laufenden Produktion der van Asten Tierzucht Nordhausen GmbH & Co.KG. Die Schweinegülle aus dem Produktionsbetrieb weist naturgemäß Schwankungen auf. Aus insgesamt 7 Einzelproben

wurde im Untersuchungszeitraum ein mittlerer Trockensubstanzgehalt von 6,4 % berechnet (**Tabelle 2-2**).

Tabelle 2-2: Stoffkennwerte der untersuchten Schweinegülle im Praxisbetrieb

Parameter	Einheit	Mittelwert	Maximalwert	Minimalwert
TS	%	6,42	8,64	4,13
oTS	%	4,84	5,99	3,08
C _{FS}	mg l ⁻¹	7.940	11.350	4.740
pH-Wert		7,44	7,64	6,96

Als Kosubstrate kamen Speisereste (Inputstoff der Bioabfallvergärung Nentzelsrode), Rübensilage (vom ATB angeliefert) und Maissilage (Futtersilo der Wippertaler Agrar GmbH Kleinfurra) zum Einsatz (**Tabelle 2-3**).

Tabelle 2-3: Stoffkennwerte der untersuchten Kosubstrate

Parameter	Einheit	Speisereste	Rübensilage	Maissilage ¹⁾
TS	% FM ²⁾	24,9	13,1	77,2
oTS	% FM	22,6	9,7	72,6
C _{FS}	mg l ⁻¹	-	3.400	-
pH-Wert	-	-	3,8	-

¹⁾ Probe luftgetrocknet

²⁾ Frischmasse

5.2.3 Fermentation von Schweinegülle

Durch kontinuierliche Belastungssteigerung, was durch systematische Verkürzung der mittleren Verweilzeit t_m oder durch Erhöhung der oTS-Zulaufkonzentration c_0 in der zugeführten Schweinegülle erreicht werden kann, wurden erste Erkenntnisse zur Aussagekraft der für die 10 Sensoren gewählten Messgrößen

- Schwefelwasserstoff
- Aromaten
- Wasserstoff
- Methan
- schwefelorganische Verbindungen
- Alkohole

gewonnen. In dieser Phase wurden zunächst 4 verschiedene Belastungsstufen mit oTS-Raubelastungen zwischen 1,5 und 5,4 g l⁻¹d⁻¹ gefahren (**Tabelle 2-4**).

Tabelle 2-4: Belastungsstufen und Leistungsparameter bei der Fermentation von Schweinegülle im 8,2 l Laborfermenter bei 35°C

Parameter	Einheit	Belastungsstufen			
		1	2	3	4
oTS-Raumbelastung B_R	$g\ l^{-1}d^{-1}$	1,5	2,1	3,2	5,4
oTS-Zulaufkonzentration c_0	% FM	5,99	4,24	3,21	5,37
mittlere Verweilzeit t_m	d	40	20	10	10
oTS-Biogasausbeute y	$l\ g^{-1}$	0,37	0,18	0,29	0,27
Biogasrate r	$l\ l^{-1}d^{-1}$	0,55	0,34	0,93	1,46
Karbonsäuren c_{FS}	$mg\ l^{-1}$	560	810	990	1.280

Durch die Verwendung von Praxisgülle aus dem laufenden Produktionsbetrieb schwankte auch die oTS-Zulaufkonzentration zwischen 3,21 und 5,99 % FM, so dass sich z. B. bei gleicher mittlerer Verweilzeit von 10 d unterschiedliche oTS-Raumbelastungen einstellten. Generell ist mit steigender oTS-Raumbelastung auch ein Rückgang der oTS-Biogasausbeute zu verzeichnen. Ursache für die bei Belastungsstufe 2 gemessene deutlich geringere oTS-Biogasausbeute kann die verwendete Gülle sein. Mit Steigerung der oTS-Raumbelastung kam es jedoch zu dem erwarteten Anstieg der wasserdampfgefährlichen Karbonsäuren im Ablauf des Fermenters. Die Auswertung der belastungsabhängigen Messdaten mit der elektronischen Nase bei direkter Messung im Biogas erfolgt zusammenfassend im Punkt 6.1.

5.2.4 Zuführung von Kosubstraten und stoßweise Belastungen

Der Einfluss der Zuführung von Speiseresten als Kosubstrat wurde in insgesamt 3 Versuchsreihen getestet, indem unterschiedliche Mischungen aus Schweinegülle und Speiseresten hergestellt (**Tabelle 2-5**) und anschließend in Langzeitversuchen mit unterschiedlichen Belastungen fermentiert wurden.

Tabelle 2-5: Analysenwerte der Mischungen aus Schweinegülle mit Speiseresten

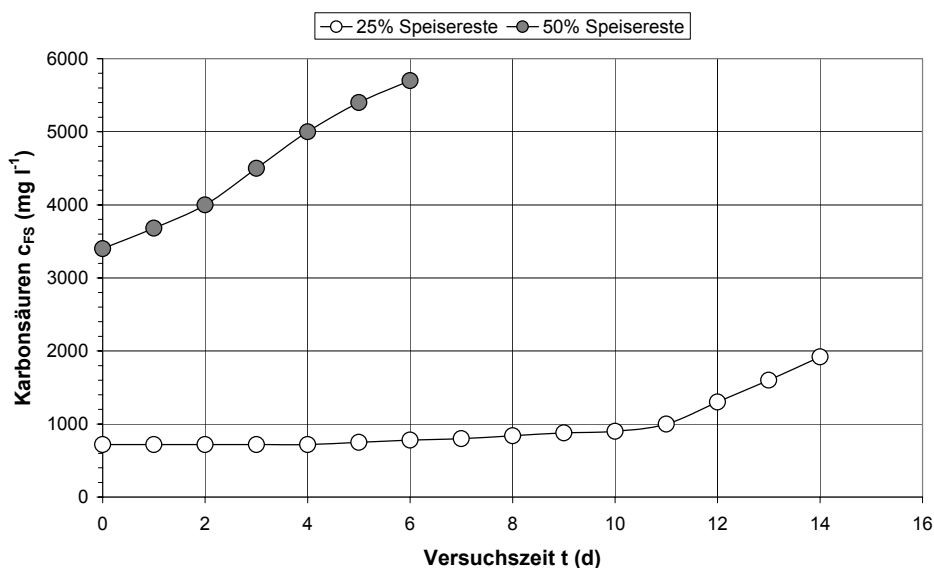
Parameter	Einheit	Anteil Speisereste / Versuchsreihen		
		25 % / I	50 % / II	25 % / III
Trockensubstanz	% FM	8,04	8,8	12,9
organische Trockensubstanz	% FM	6,69	7,31	11,0
Karbonsäuren	$mg\ l^{-1}$	3.000	6.200	4.820
pH-Wert	-	7,0	6,3	6,25

In der ersten Versuchsreihe wurde zu einer stabil arbeitenden Monofermentation von Schweinegülle (mittlere Karbonsäurekonzentration $630\ mg\ l^{-1}$) wurde das Kosubstrat zudosiert. Über einen Zeitraum von 20 Tagen verlief die Fermentation ohne Erhöhung der Säuren mit folgenden Ergebnissen (**Tabelle 2-6**).

Tabelle 2-6: Prozessparameter bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Speiseresten

Parameter	Einheit	Prozessparameter
mittlere Verweilzeit t_m	d	20
oTS-Raumbelastung B_R	$\text{g l}^{-1}\text{d}^{-1}$	3,4
oTS-Biogasausbeute y	l g^{-1}	0,91
Karbonsäuren c_{FS}	mg l^{-1}	920

Die in **Tabelle 2-6** genannten Prozessparameter konnten über einen Zeitraum von 20 Tagen aufrechterhalten werden. Im längeren Versuchsbetrieb zeigte sich jedoch eine Instabilität des Fermentationsprozesses, was sich anhand der Dynamik der Karbonsäuren im Fermenterablauf darstellen lässt (**Bild 2-3**).

**Bild 2-3:** Anstieg der Karbonsäuren bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % und 50 % Speiseresten

In der darauf folgenden Versuchsreihe II wurde der Anteil Speisereste in der Mischung mit Schweinegülle auf 50 % erhöht. Die so gewonnene Substratmischung wurde wiederum einer stabil arbeitenden Fermentation zugeführt, so dass sich bei einer mittleren Verweilzeit von 20 Tagen eine oTS-Raumbelastung von $3,7 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ einstellte. Bereits nach 3 Tagen Dosierung stieg die Säurekonzentration von 1.160 mg l^{-1} auf 1.800 mg l^{-1} an und erhöhte sich im weiteren Versuchsverlauf. In **Bild 2-4** ist der Verlauf der Säurekonzentration innerhalb einer Woche dargestellt.

Eine neue Charge Kosubstrat wird mit trockensubstanzreicherer Gülle angesetzt, um die Raumbelastung im Vergleich mit dem Kosubstrat 25 % Speiserestanteil zu erhöhen. Bei einer oTS-Raumbelastung von $5,7 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ (20 Tage Verweilzeit) lieferte der übersäuerte Fermenter mit einer Karbonsäurekonzentration von 4.820 mg l^{-1} über einen Monat noch

stabil Gas mit einer oTS-Biogasausbeute von $0,65 \text{ l g}^{-1}$. Erst nach 31 Tagen ist eine rückläufige Gasproduktion zu verzeichnen, während die Karbonsäurekonzentration noch weiter anstieg (**Bild 2-4**). Nach Aussetzen der Dosierung werden nach 10 Tagen 1.870 mg l^{-1} Säuren im Fermenter gemessen, so dass mit erneuter Dosierung wieder Übersäuerungsversuche durchgeführt werden.

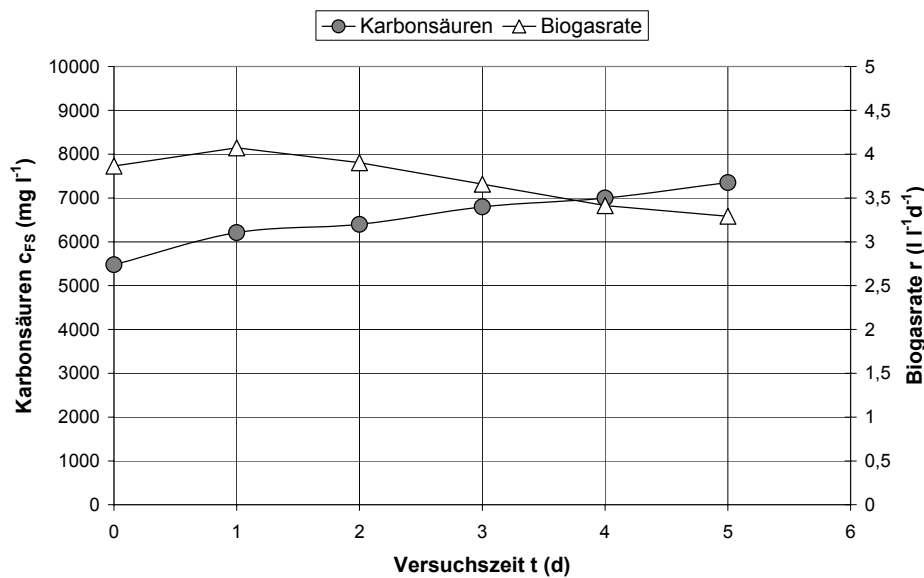


Bild 2-4: Übersäuerung des Fermenters bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 50 % Speiseresten bei einer oTS-Raumbelastung von $5,3 \text{ g l}^{-1} \text{d}^{-1}$

In der landwirtschaftlichen Praxis werden zunehmend Feldfrüchte als Kosubstrate für Biogasanlagen eingesetzt, so dass die weiteren Untersuchungen mit Rübensilage und Maissilage erfolgten. Dabei wurden Mischungen aus Schweinegülle mit 25 % Rübensilage und 7 % Maissilage hergestellt (**Tabelle 2-7**).

Tabelle 2-7: Analysen der Mischungen aus Rübensilage und Maissilage mit Schweinegülle

Parameter	Einheit	Mischungen mit Schweinegülle	
		25 % Rübensilage	7 % Maissilage
Trockensubstanz	% FM	7,13	7,6
organische Trockensubstanz	% FM	5,69	6,4
Karbonsäuren	mg l^{-1}	7.150	10.700
pH-Wert	-	6,74	6,8

Um die Kofermentation mit 25 % Rübensilage nicht zu überlasten, erfolgten die ersten Versuche bei einer sehr niedrigen Raumbelastung (**Tabelle 2-8**). Die Erhöhung der

Raumbelastung auf $1,4 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ führte zur Übersäuerung des Fermentationsansatzes mit folgendem Konzentrationsverlauf (**Bild 2-5**).

Tabelle 2-8: Prozessparameter bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Rübensilage

Parameter	Einheit	Prozessparameter
mittlere Verweilzeit t_m	d	78
oTS-Raumbelastung B_R	$\text{g l}^{-1}\text{d}^{-1}$	0,7
oTS-Biogasausbeute y	l g^{-1}	0,41
Karbonsäuren c_{FS}	mg l^{-1}	1.380

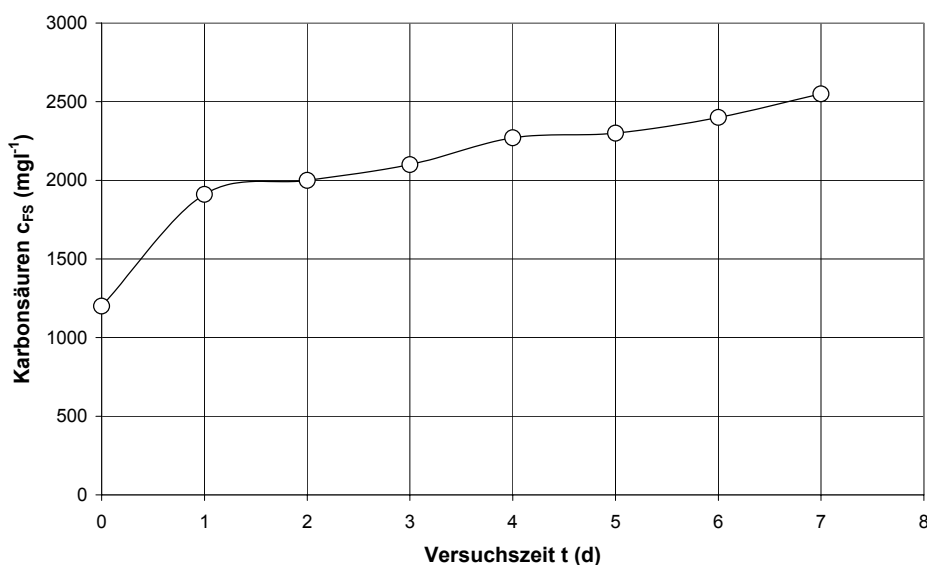


Bild 2-5: Verlauf der Konzentration an Karbonsäuren bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Rübensilage nach Steigerung der oTS-Raumbelastung von $0,7$ auf $1,4 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$

Als weiteres Kosubstrat wurde Maissilage geprüft, die in der landwirtschaftlichen Praxis überwiegend eingesetzt wurde (**Tabelle 2-9**). Entsprechend der Steigerung der Raumbelastung kommt es zum Anstieg der Konzentration der wasserdampfflüchtigen Karbonsäuren. In der Belastungsstufe 4 mit einer oTS-Raumbelastung von $7,1 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ stieg die Karbonsäurekonzentration von 600 mg l^{-1} bereits nach 4 Tagen auf 1.600 mg l^{-1} an.

Für die Untersuchungen zu stoßweisen Dosierungen wurden die Kosubstrate Speisereste und Rübensilage genutzt. Die einmalige Zugabe eines Gemisches aus 50 % Schweinegülle und 50 % Speiseresten mit einem oTS-Gehalt von 10,4 % in einer Menge von 0,42 l in den stabil arbeitenden 8,2 l Fermenter hatte zur Folge, dass die Karbonsäurekonzentration nach 4 Tagen von 1.900 auf 2.500 mg l^{-1} anstieg.

Tabelle 2-9: Belastungsstufen und Leistungsparameter bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 7 % Maissilage im 2,5 l Fermenter

Parameter	Einheit	Belastungsstufen			
		1	2	3	4
oTS-Raumbelastung B_R	$\text{g l}^{-1}\text{d}^{-1}$	1,8	2,6	3,2	7,1
oTS-Biogasausbeute y	l g^{-1}	0,20	0,30	0,40	-
Biogasrate r	$\text{l l}^{-1}\text{d}^{-1}$	0,36	0,78	1,28	-
Karbonsäuren c_{FS}	mg l^{-1}	510	780	815	-

Eine ähnliche Dynamik der Karbonsäuren resultierte aus der einmaligen Zugabe einer Mischung aus 75 % Schweinegülle und 25 % Rübensilage (Analyse **Tabelle 2-7**). Bei dieser Stoßbelastung stiegen die Karbonsäuren innerhalb von 3 Tagen von 1.560 auf 2.020 mg l^{-1} an.

5.3 Kofermentation von Rindergülle

5.3.1 Aufbau der Versuchsanlage

Kernstück des am ATB aufgebauten Versuchsstandes (**Bild 2-6**) bildete ein instrumentierter Laborfermenter aus doppelwandigem Acrylglas mit einem Arbeitsvolumen von 6 l. Zur Instrumentierung mit Messsonden wurde ein mit variablen Öffnungen bestückter Deckel entwickelt.



Bild 2-6: Versuchsreaktor mit Gassensorarray im ATB

Die Homogenisierung des Reaktorinhalts geschah zunächst am Reaktorboden durch ein Magnetrührer. Diese Art der Durchmischung erwies sich für niedrige TS-Gehalte als geeignet. Das Rührerkonzept musste jedoch bei der weiteren Versuchsdurchführung geändert werden, da beim Einsatz von Rindergülle mit hohem TS-Gehalt sowie von Kosubstraten faserhaltige Stoffe eine vollständige Durchmischung der Reaktionsmasse nicht mög-

lich war. Der Magnetrührer wurde durch einen Rührstab ersetzt, der von oben durch den Deckel geführt und am Behälterboden gelagert war. Die Gasdichtigkeit wurde durch eine Hülse erreicht, die gegen den Deckel mit einem Gummistopfen abgedichtet war und in den Gärrest eintauchte. Die Versuchsreaktoren sind mit einem umfangreichen System zur Datenerfassung ausgestattet. Eine kontinuierliche Volumenmessung des erzeugten Biogases erfolgte mittels Gasuhr (Fa. Ritter) und angeschlossenen Messwertumwandler (EDU). Die Übertragung auf den PC erfolgte in Echtzeit bzw. in frei wählbaren Intervallen. Die gewählte Abtastrate betrug 5 Minuten. Zur Messung des pH-Werts sowie des Redoxpotentials stehen zwei Einstabmesselektroden der Firma Mettler Toledo zur Verfügung. Die kontinuierliche Datenaufnahme und Datenspeicherung war durch den Anschluss der beiden Elektroden über einen 2 Kanal-Messumformer der Firma Neumann möglich. Gewählt wurde eine Mittelwertspeicherung über 10 Messungen bei einer Messwertaufnahme pro Minute. Die Übertragung auf den PC erfolgt manuell durch Auslesen der Speicherkarte. Neben dem im **Bild 2-6** dargestellten instrumentierten Laborfermenter kamen zwei weitere thermostatisierbare Fermenter mit einem Nutzvolumen von 9 l zum Einsatz. Die Messung der Biogasmenge erfolgte ebenfalls über Präzisionsgaszähler (Fa. Ritter). Die Analyse der Zu- und Abläufe wurde ebenfalls nach den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung durchgeführt (s. **Tabelle 1-1**).

5.3.2 Verwendete Substrate

Grundsubstrat für alle Untersuchungen bildete Rindergülle aus verschiedenen Praxisbetrieben (**Tabelle 2-10**) mit einem mittleren TS-Gehalt von 5,54 %, der sich aus 8 Einzelproben berechnete. Als Kosubstrate kamen pflanzliche Speisereste aus dem Haushalt, Rübensilage aus dem Landwirtschaftsbetrieb Wolters in Pennigsehl (Niedersachsen) und Maissilage aus dem Betrieb Schulte Steffens GbR (Nordrhein Westfalen) zum Einsatz (**Tabelle 2-11**).

Tabelle 2-10: Stoffkennwerte der untersuchten Rindergülle aus Praxisanlagen

Parameter	Einheit	Mittelwert	Maximalwert	Minimalwert
TS	%	5,54	8,08	4,15
oTS	%	4,10	5,15	2,69
C _{FS}	mg l ⁻¹	3.350	7.500	1.600
pH-Wert	-	7,54	7,97	6,11

Tabelle 2-11: Stoffkennwerte der untersuchten Kosubstrate

Parameter	Einheit	Speisereste	Rübensilage	Maissilage
TS	% FM ¹⁾	26,9	13,1	29,3
oTS	% FM	17,1	9,7	28,0
C _{FS}	mg l ⁻¹	2.900	3,4	3.490
pH-Wert	-	4,92	3,8	3,74

¹⁾ Frischmasse

5.3.3 Fermentation von Rindergülle

Die Fermentation von Rindergülle erfolgte über einen Zeitraum von etwa 250 Tagen mit systematischer Verkürzung der mittleren Verweilzeit von 30 d bis auf 15 d (**Bild 2-7**). Entsprechend wurde auch die oTS-Raumbelastung von anfangs $1,4 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ auf $2,6 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ gegen Ende der Versuche gesteigert. Die oTS-Biogasausbeute bewegte sich dabei im Bereich von 0,2 bis $0,4 \text{ l g}^{-1}$ und erreicht die für Rindergülle typischen Werte. Ein Zusammenhang zwischen Verkürzung der Verweilzeit und einem möglichen Anstieg der Karbonsäuren ist aus den Versuchen nicht zu erkennen. Offensichtlich ist die an der Biogasbildung beteiligte methanogene Mischpopulation sehr stabil und neigt selbst bei relativ kurzen Verweilzeiten von 15 Tagen noch nicht zur Übersäuerung.

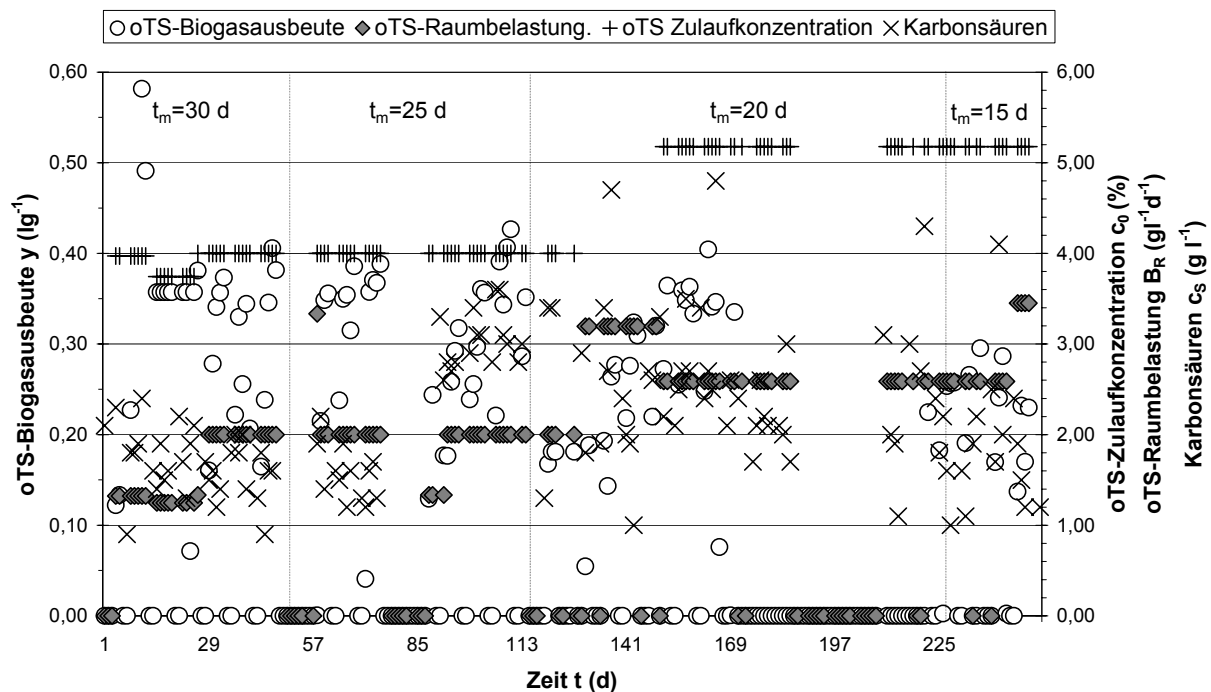


Bild 2-7: Prozessparameter bei der Fermentation von Rindergülle

5.3.4 Zuführung von Kosubstraten und stroßweise Dosierungen

Im Gegensatz zur reinen Rindergüllefermentation wurde durch die Zuführung von Kosubstraten in Form von Speiseresten, Maissilage und Rübensilage durch Steigerung der oTS-Raumbelastung eine Übersäuerung der Reaktionsmasse erreicht. Während mit Mais- und Rübensilage als Kosubstrat eine oTS-Raumbelastung von etwa $9 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ bzw. $6 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ noch ohne Übersäuerung von Rindergülle toleriert werden kann, führt eine erhebliche Steigerung der oTS-Raumbelastung auf 35 bzw. $20 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ zu einem Anstieg der Karbonsäuren mit einem Zusammenbruch der Biogasproduktion (**Bild 8 und 9**).

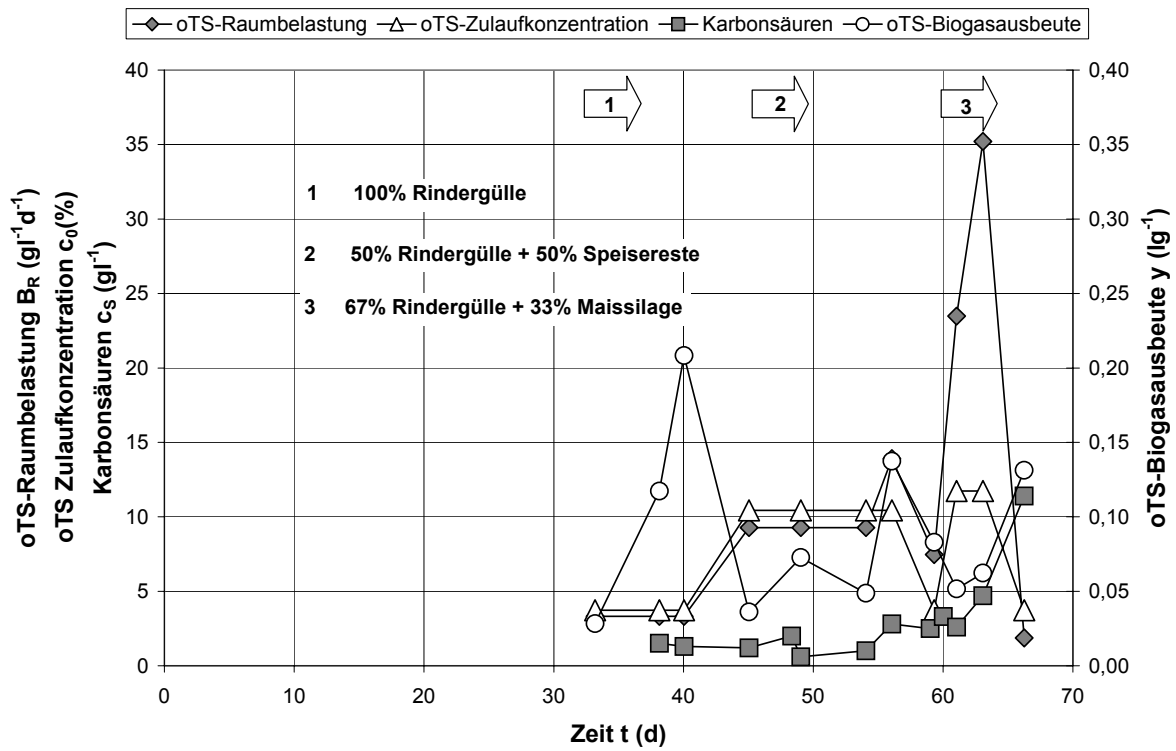


Bild 2-8: Prozessparameter bei der Kofermentation von Rindergülle mit Speiseresten und Maissilage

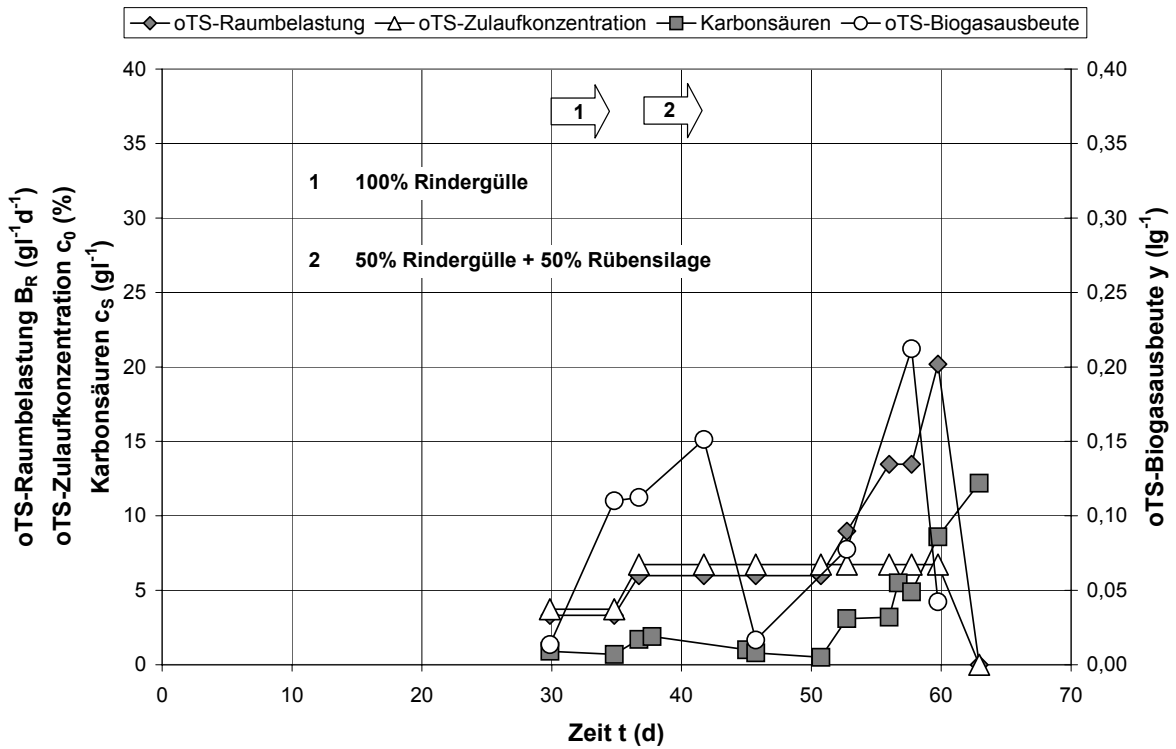


Bild 2-9: Prozessparameter bei der Kofermentation von Rindergülle mit Rübensilage

5.4 Optimierung des Messverfahrens mit dem Gassensorarray

Eine Verbesserung der Selektivität kann über eine optimierte Probenahme erfolgen. Die direkte Messung des Biogases hat den Vorteil, dass die Probenahme einfach zu gestalten ist. Allerdings liegen dann auch die Hauptkomponenten des Biogases vor, so dass der chemische Untergrund sehr groß ist. Änderungen in der Konzentration der Hauptkomponenten wie z. B. Methan, H_2 , Wasser, CO_2 und H_2S korrelieren nicht direkt mit dem Zustand der Übersäuerung. **Bild 2-10** zeigt die Messsignale bei der direkten Messung des Biogases nach einer Dosierung des Reaktors mit Propionsäure. **Bild 2-11** zeigt die Signale bei der Analyse des Dampfraumes (Headspace) der Flüssigphase nach der Dosierung des Reaktors mit Propionsäure.

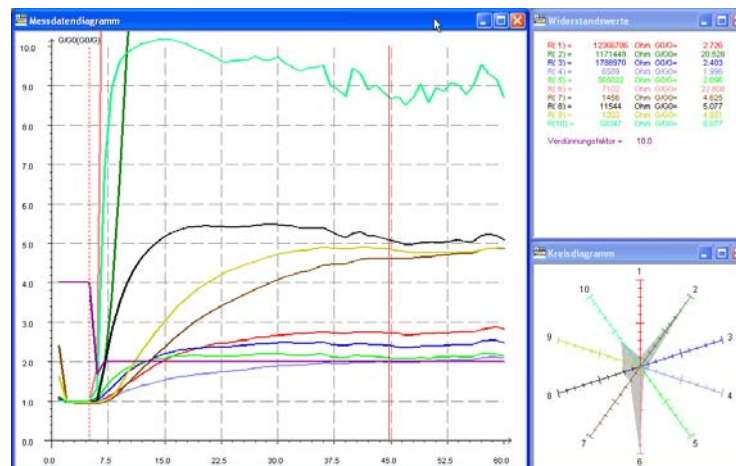


Bild 2-10: Sensorsignale beim Messen von der Gasphase des Bioreaktors nach der Dosierung von Propionsäure

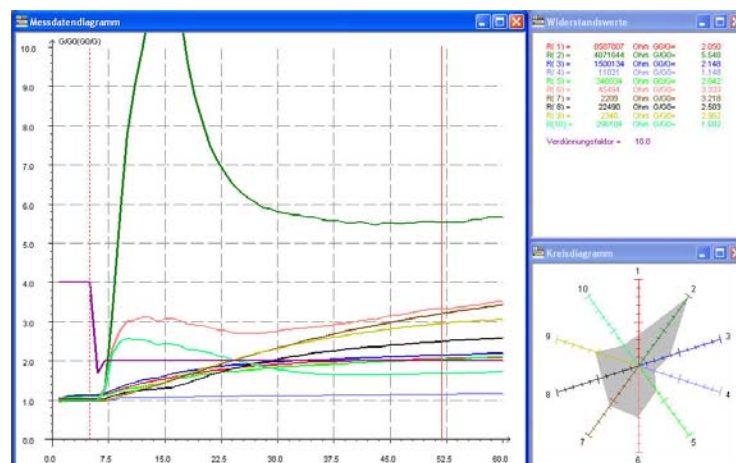


Bild 2-11: Sensorsignale beim Messen von der Flüssigphase des Bioreaktors nach der Dosierung von Propionsäure

Hierzu ist die Flüssigphase aus dem Reaktor entnommen und vermessen worden. Da hierbei die gasförmigen Hauptkomponenten im Biogas nicht mehr vorhanden sind, ist das Messsignal der Sensoren wesentlich geringer. Durch diese andere Art der Probenahme wird der Anteil der Propionsäure im Messgas gegenüber den anderen gasförmigen Komponenten erhöht. Der Übergang der Propionsäure aus der flüssigen in die Gasphase ist von der Temperatur, der Zeit und dem pH-Wert der Flüssigkeit abhängig.

Anstelle der bislang durchgeführten Onlinemessung im entstehenden Biogas beinhaltet deshalb die optimierte Methodik des Messsystems mit dem Sensorarray eine direkte Beprobung des Fermenterinhaltes. Die Ziele dabei sind der prozesscharakterisierenden Stoffgruppe der organischen Säuren eine verstärkte Übergangintensität in die Gasphase zu ermöglichen sowie die organischen und anorganischen Störstoffe des Biogases zu minimieren. Diese Ziele sind durch eine Probenaufbereitung in den Schritten Ansäuerung, Einwirkung und Filtration sowie die Messung mit dem Sensorarray im Headspace eines Proberöhrchens erreicht worden.

Für die Ansäuerung der Probe ist aufgrund des nur sehr geringen Eigensignals die Phosphorsäure ausgewählt worden. Eine pauschale Zugabe von 10 Masse % konzentrierter Phosphorsäure hat sich als ausreichend herausgestellt. Zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit wird nach der Ansäuerung eine 10minütige Durchmischung auf einem Probenschüttler durchgeführt. Da sich der durch das Austreiben von CO₂ in der Probenflüssigkeit bildende Schaum störend auf das Messergebnis der elektronischen Nase auswirkt, wird dieser zusammen mit weiteren Feststoffen durch eine Filtration entfernt. Dieses erfolgt durch einen Papierfilter mittels der Schwerkrafteinwirkung. Proben die nicht direkt im Anschluss analysiert werden, können zur Konservierung bei einer Temperatur von - 20°C eingefroren werden.

Für die Analyse durch die elektronische Nase wird jeweils eine Filtratmenge von 2 g mit einer Toleranz von 0,005 g in ein leeres Glasproberöhrchen eingewogen und mittels eines Septums gasdicht verschlossen. Die Messung wurde bei Raumtemperatur von 20°C durchgeführt.

5.5 Anwendung des optimierten Messverfahrens

5.5.1 Kofermentation mit Schweinegülle

Das optimierte Messverfahren wird an der Kofermentation Schweinegülle/Rübensilage (Gülle in Monofermentation als Vergleich) getestet.

Die Untersuchungsergebnisse der Kofermentation Gülle/Rübensilage sind in **Tabelle 2-12** ausgewählt und zusammengestellt im Vergleich mit Schweinegülle (Monofermentation).

Tabelle 2-12: Leistungsparameter bei der Fermentation von Schweinegülle (SG) sowie in Kofermentation mit Rübensilage bei drei verschiedenen oTS-Raumbelastungen

Parameter	Einheit	SG		SG + Rübensilage	
		1	2	3	4
oTS-Raumbelastung B_R	$\text{g l}^{-1}\text{d}^{-1}$	1,84	2,44	3,05	3,66
Biogasrate r	$\text{l l}^{-1}\text{d}^{-1}$	1,28	2,52	4,20	3,64
Methangehalt	Vol. %	65,4	57,5	60,6	59,1
Karbonsäuren C_{FS}	mg l^{-1}	720	1.360	1.120	721

Die einmalige Dosierung von 0,5 l Rübensilage als Monosubstrat in einen Fermenter auf der Basis Schweinegülle führte zu extremer Versäuerung mit 10.400 mg l^{-1} nach 3 Tagen und Nachsäuern auf 15.400 mg l^{-1} nach 9 Tagen.

5.5.2 Kofermentation mit Rindergülle

Zur Kalibrierung des optimierten Messverfahrens wurden im Institut für Agrartechnik gezielt die verschiedenen Phasen einer Übersäuerung von Rindergülle mit Kofermentation von Mais- und Rübensilage herbeigeführt und analysiert (**Tabelle 2-13**).

Tabelle 2-13: Analysenergebnisse der untersuchten Substrate

Parameter	Einheit	Rindergülle	Maissilage ¹⁾	Rübensilage
TS	% FM ²⁾	8,3	88,5	15,8
oTS	% FM	6,7	81,8	13,9
C_{FS}	mg l^{-1}	7.300	3.300	6.000
pH-Wert	-	7,3	4,3	4,2

¹⁾ luftgetrocknet

²⁾ Frischmasse

Für die gezielte Übersäuerung wurde in einem einstufigen Fermentationsprozess die oTS-Raumbelastung stufenweise erhöht. Als Kontrollvariante wurde parallel eine Monofermentation mit Rindergülle durchgeführt. Verwendet wurde hierzu jeweils ein 3 l-Glasreaktor mit Wassermantel und Rührwerk, betrieben bei Temperaturen von jeweils 35°C (**Tabelle 2-14**). Die Versuchsdauer betrug 56 Tage, dabei wurden beide Reaktoren täglich beschickt und der flüssige Reaktorinhalt beprobt. Als Ausgangsmaterial wurde in beiden Reaktoren der Ablauf einer landwirtschaftlichen Praxisanlage zur Vergärung von Rindergülle verwendet.

Tabelle 2-14: Übersicht Reaktorenbetrieb

Parameter	Übersäuerungsreaktor VSR	Kontrollreaktor RR
Reaktorvolumen	3 l (bis 50. Versuchstag) 2,25 l (ab 51. Versuchstag)	3 l
Substrate	Rindergülle Maissilage (ab 7. Versuchstag) Rübensilage (ab 35. Versuchstag)	Rindergülle
oTS-Raumbelastung	2 - 14 g l ⁻¹ d ⁻¹	2 g l ⁻¹ d ⁻¹

Während der 56tägigen Versuchsdauer wurden in beiden Reaktoren die entstehenden Biogasmengen kontinuierlich erfasst und der CH₄-, CO₂-, H₂S-, O₂- und H₂-Gehalt täglich bestimmt. Der Fermenterablauf des Übersäuerungsreaktors VSR wurde neben der täglichen Analyse durch die elektronische Nase auch täglich hinsichtlich pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit sowie Höhe und Zusammensetzung der organischen Säuren untersucht. Für den Kontrollreaktor RR wurden diese Analysen einmal je Versuchswoche durchgeführt. Die Bestimmung der organischen Säuren C₂-C₆ erfolgte im Gaschromatographen. Zusätzlich wurden in den Wochenmischproben beider Reaktoren der Gehalt an Trockensubstanz, organischer Trockensubstanz, Gesamtstickstoff und Ammoniumstickstoff ermittelt.

Für die Prozesskontrolle bei der gezielten Übersäuerung wurden insbesondere die Parameter oTS-Raumbelastung, oTS-Zulaufkonzentration sowie die Entwicklung der Messgrößen Biogasrate, oTS-Biogasausbeute, Carbonsäurekonzentration und pH-Wert betrachtet (**Bild 2-12**).

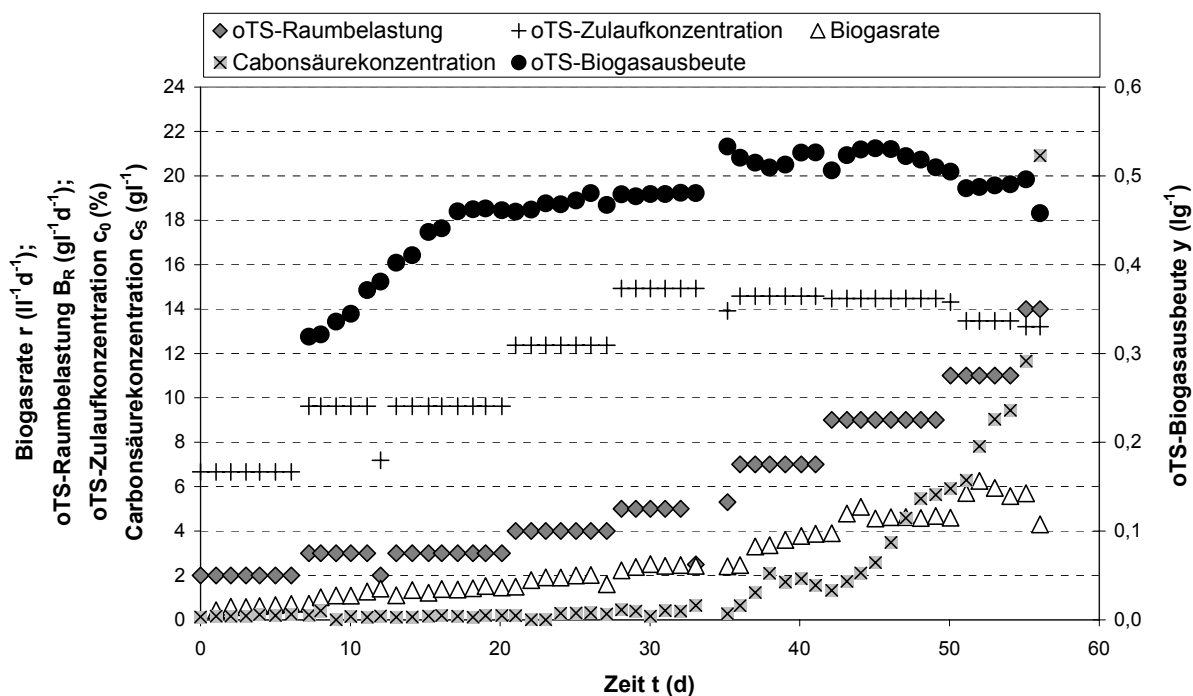


Bild 2-12: Funktions- und Leistungsparameter von Übersäuerungsreaktor (VSR)

Wie **Bild 2-12** entnommen werden kann, stiegen im VSR-Reaktor während der alleinigen Fermentation von Rindergülle mit Maissilage bis zum 33. Versuchstag die Biogasrate und die oTS-Biogasausbeute auf $2,4 \text{ l l}^{-1}\text{d}^{-1}$ bzw. $0,48 \text{ l g}^{-1}$. Nach dem Erreichen der oTS-Raumbelastung von $5 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ am 28. Versuchstag mit einer Aufteilung von $2 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ aus der Rindergülle und $3 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ aus der Maissilage wurden bis zum 54. Versuchstag alle weiteren Belastungssteigerungen durch die Zugabe der Rübensilage realisiert. Hierdurch konnte die Biogasrate weiter gesteigert werden, auf einen Maximalwert von $6,3 \text{ l l}^{-1}\text{d}^{-1}$ bei einer oTS-Belastung von $11 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$. Da mit dem zunehmenden Anteil der Rübensilage im Zulauf auch die durchschnittliche Abbaubarkeit der zugeführten organischen Trockensubstanz anstieg, wurde ein weiteres Anwachsen der oTS-Biogasausbeute auf über $0,5 \text{ l g}^{-1}$ zwischen dem 35. und 49. Versuchstag festgestellt. Während in der Schlussphase des Überlastungsversuches die Biogasausbeute bereits bei einer oTS-Raumbelastung von $9 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ zurückging, erfolgte ein Absinken der Biogasrate erst ab einer Belastung von $11 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$. In der Zusammensetzung des Biogases äußerte sich die Erhöhung der Raumbelastung durch den stetigen Rückgang des Methangehaltes von 59,4 Vol.% am 7. Versuchstag auf 41,2 Vol.% am 56. Versuchstag, die gleichzeitige Zunahme des CO_2 -Gehaltes von 34,9 auf 58,7 Vol.% sowie das Ansteigen des Wasserstoffgehaltes auf ein stabiles Niveau zwischen 350 und 500 ppm ab dem 13. Versuchstag.

Als direkte und damit wichtigste Messgröße zur Beurteilung des Übersäuerungsgrades der Fermentergülle zeigte die Konzentration an organischen Säuren einen für die Prozessüberlastung typischen Verlauf. So begann die Säureakkumulation bei einer oTS-Belastung von $7 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ mit Gehalten im Bereich von 2 g l^{-1} . Die weiteren Steigerungen der oTS-Belastungen ergaben ab dem 43. Versuchstag einen annähernd linearen Anstieg der Säurekonzentration, der am 55. Tag und einer oTS-Zugabe von $11 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ zu einem Säuregehalt von $11,6 \text{ g l}^{-1}$ führte. Nach der Erhöhung der oTS-Belastung auf $14 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ konnte am 56. Versuchstag nochmals eine erheblich verstärkte Zunahme der Säurekonzentration auf einen Gehalt von $20,9 \text{ g l}^{-1}$ beobachtet werden, einhergehend mit einem deutlichen Abfall der Biogasrate sowie einem Rückgang des pH-Wertes von 7,1 auf 6,1. Aus diesem Verhalten wurde abgeleitet, dass nunmehr eine irreversible Prozessübersäuerung vorlag und der Überlastungsversuch damit beendet werden konnte.

Die Analyse des Säurespektrums ergab eine Akkumulationscharakteristik entsprechend der mikrobiellen Abbaubarkeit der einzelnen organischen Säuren (**Bild 2-13**).

Die Propionsäure als die energetisch am ungünstigsten umzusetzende organische Säure wurde ab einer oTS-Belastungsstufe von $7 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ angereichert, mit Konzentrationen bei dieser Belastungsstufe von bis zu $1,4 \text{ g l}^{-1}$. Nachfolgend wurde ein kontinuierlichen Anstieg auf den Maximalwert von $15,3 \text{ g l}^{-1}$ bei der oTS-Belastungsstufe von $14 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ gemessen. Der Gehalt an Buttersäure wies bei einer oTS-Zugabe von $9 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ einen ersten deutlichen Anstieg auf Werte um $0,3 \text{ g l}^{-1}$ auf und stieg anschließend bei oTS-Zugaben von 11 und $14 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ weiter auf 1,1 bzw. $2,3 \text{ g l}^{-1}$.

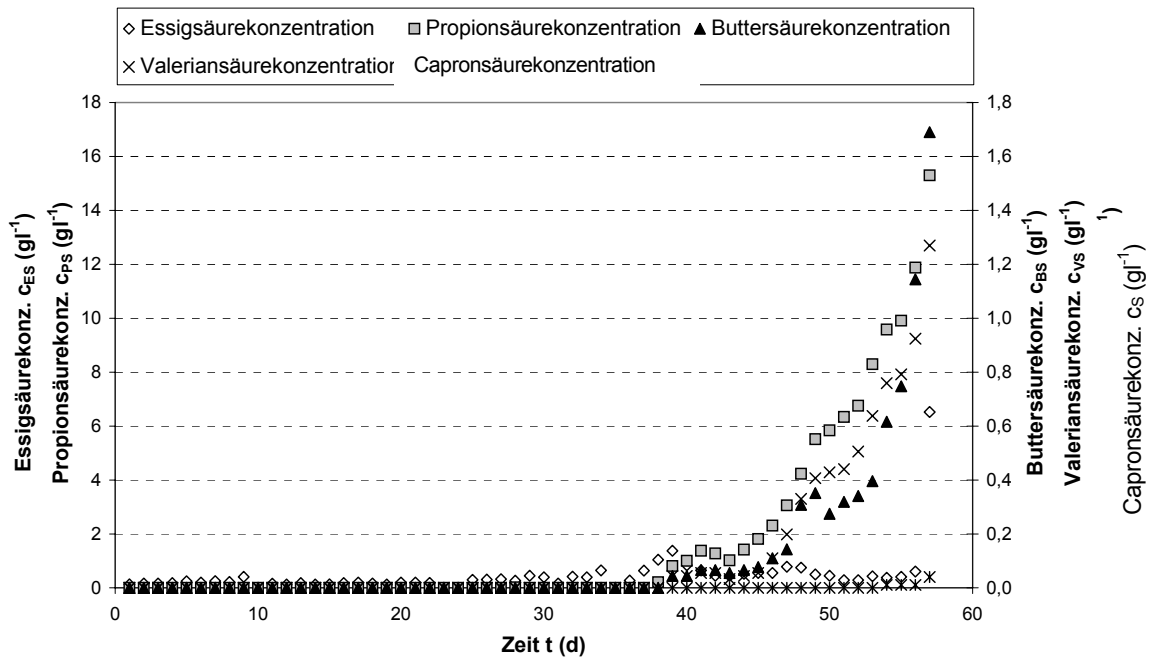


Bild 2-13: Konzentration an C₂- bis C₆-Säuren in Versäuerungsreaktor (VSR)

Für die Konzentration der Essigsäure wurden zwischen den oTS-Belastungen von 7 bis 11 g l⁻¹ auf einem geringen Niveau schwankende Werte von bis zu 1,4 g l⁻¹ ermittelt. Eine verstärkte Anreicherung wurde erst nach der Erhöhung der oTS-Zugabe auf 14 g l⁻¹d⁻¹ mit einem Wert von 6,5 g l⁻¹ am 56. Versuchstag festgestellt. Das Vorhandensein der Capronsäure konnte nur während der oTS-Belastungsstufen von 11 und 14 g l⁻¹d⁻¹ nachgewiesen werden, wobei der Maximalwert bei nur 0,04 g l⁻¹ lag.

Entsprechend der Versuchsabsicht wurde im Kontrollreaktor RR eine hohe Prozessstabilität erreicht (**Bild 2-14**).

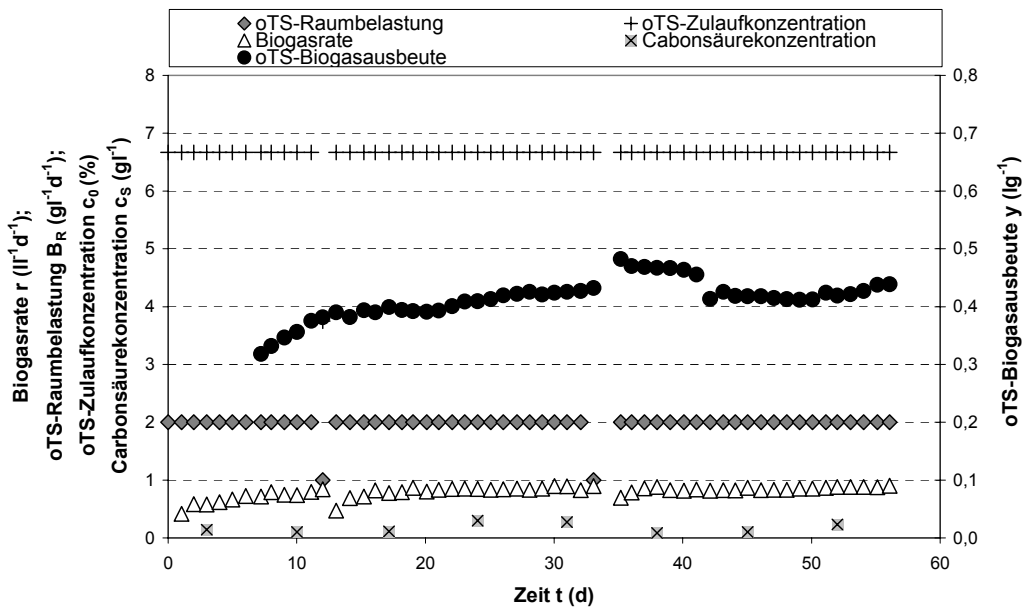


Bild 2-14: Funktions- und Leistungsparameter von Reaktor RR

Bei einer konstanten oTS-Raubelastung von $2 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$ wurden ab dem 20. Versuchstag für die Biogasrate und die oTS-Biogasausbeute sehr beständige Werte in den Bereichen um $0,9 \text{ l l}^{-1}\text{d}^{-1}$ bzw. $0,42 \text{ l g}^{-1}$ beobachtet. Als ebenfalls sehr konstant zeigte sich die Biogaszusammensetzung mit Werten für Methan um 60 Vol.%, für CO_2 um 37 Vol.% und Wasserstoff um 40 ppm. Die Konzentration an organischen Säuren bewegte sich während der gesamten Versuchsdauer an der unteren Nachweisgrenze von $0,1 - 0,2 \text{ g l}^{-1}$ und bestand ausschließlich aus Essigsäure. Der pH-Wert lag dabei konstant bei Werten zwischen 7,8 und 8,1.

5.6 Prüfung des optimierten Messverfahrens anhand von Fermenterflüssigkeiten aus Praxisanlagen

Um die durch die Fermentationsversuche im Labormaßstab aufgefundenen Beziehungen zwischen den Signalen des Sensorarrays und dem Übersäuerungsgrad auf die Praxisgültigkeit zu prüfen, wurden unterschiedlich betriebene landwirtschaftliche Praxisanlagen zur Biogaserzeugung ausgewählt und beprobt (**Tabelle 2-15**). Neben der Probenanalyse im Sensorarray erfolgte an sämtlichen Proben die Bestimmung des Karbonsäuregehaltes.

Tabelle 2-15: beprobte Praxisanlagen zur Biogaserzeugung

Nr.	Praxis-Biogasanlage/ Fermenter	Eingangssubstrate	Propions.- konz. (g l^{-1})	Essigs.- konz. (g l^{-1})
1	Burkersdorf, Ferm.1, 14.04.04	Schweinegülle Maissilage	7,15	3,99
2	Burkersdorf, Ferm.2, 14.04.04	Schweinegülle Maissilage	6,90	4,31
3	Selbelang, Ferm.1, 22.01.04	Rindergülle Maissilage	0,05	0,61
4	Selbelang, Ferm.2, 22.01.04	Brennereischlempe Rindergülle Maissilage	0,07	0,31
5	Selbelang, Ferm.1, 06.05.04	Brennereischlempe Rindergülle Maissilage	0,22	0,02
6	Selbelang, Ferm.2, 06.05.04	Rindergülle Maissilage	0,12	0,00
7	Meinsdorf, Ferm.2, 23.01.04	Schweinegülle Maissilage Grassilage	0,17	0,47
8	Fehrbellin, 06.05.04	Rindergülle Silageabfälle	0,35	0,05
9	Groß Kreutz, 10.05.04	Rindergülle	0,43	0,04

Sämtliche analysierte Praxisproben lassen sich einer der beiden Kategorien „stabiler Prozess“ und „übersäuerter Prozess“ zuordnen. Aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit konnte eine beginnende Versäuerung der Reaktorgülle nicht aufgefunden werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Messverfahren mit Einsatz von Biogas

Das Biogas ist bei unterschiedlichen Betriebszuständen Online vermessen worden. Da die verwendeten Metall-Oxid-Sensoren Sauerstoff benötigen ist das Biogas mit gereinigter Umgebungsluft verdünnt worden. Es ist über mehrere Monate bei BTN und ATB Biogas aus Schweine- und Rindergüllefermentationen bei unterschiedlichen Betriebszuständen vermessen worden, um eine statistisch relevante Datenbasis zu erhalten.

In **Bild 2-15** und **2-16** sind die Messergebnisse des Sensorarrays bei einer Monovergärung von Schweinegülle dargestellt. **Bild 2-17** zeigt die Messwerte aus der alleinigen Vergärung von Rindergülle.

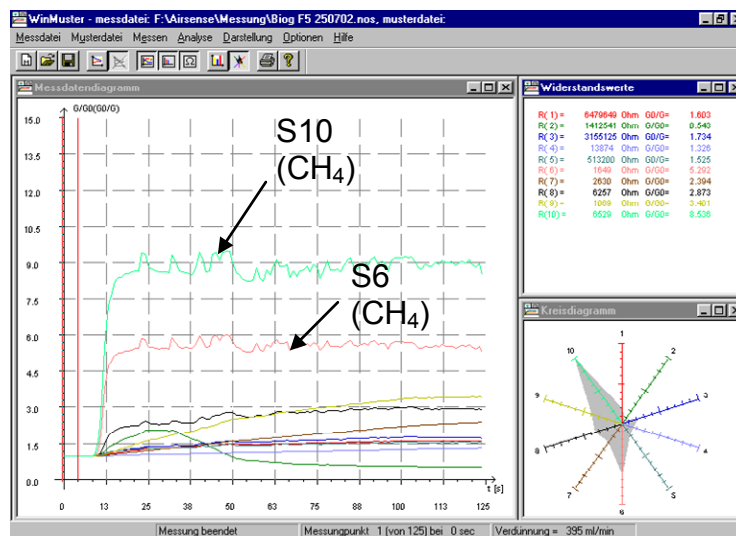


Bild 2-15: Messfile zur Schweinegülle-Monofermentation; Messgasverdünnung 1:100;
 $B_R = 2,1 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$, $t_m = 20 \text{ d}$, $c_{FS} = 0,81 \text{ g l}^{-1}$

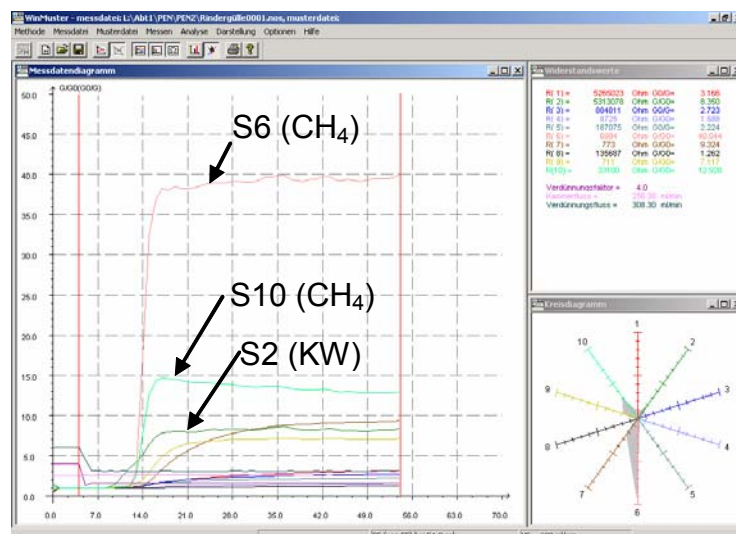


Bild 2-16: Messfile zur Rindergülle-Monofermentation; Messgasverdünnung 1:4,
 $B_R = 1,48 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$, $t_m = 15 \text{ d}$

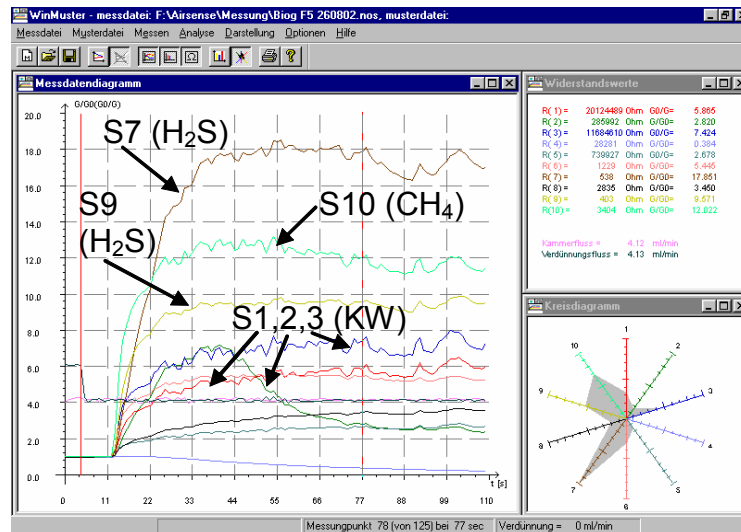


Bild 2-17: Messfile zur Schweinegülle-Monofermentation; Messgasverdünnung 1:100; $B_R = 3,2 \text{ g l}^{-1} \text{d}^{-1}$, $t_m = 10 \text{ d}$, $c_{FS} = 0,99 \text{ g l}^{-1}$

Die Auswertung der Messsignale ergab eine starke Abhängigkeit des Messergebnisses von der oTS-Raumbelastung und der mittleren Verweilzeit des Substrates im Fermenter. So folgte auf eine Erhöhung der oTS-Raumbelastung oder Verringerung der mittleren Verweilzeit stets ein Anstieg des Signals der auf Schwefelwasserstoff H_2S oder Kohlenwasserstoffe (KW) selektiv reagierenden Sensoren S7 und S9 bzw. S1, S2, S3, S5 und S8. Während sich das Verhalten der Schwefelsensoren eindeutig auf die verstärkte Bildung von Schwefelwasserstoff im Biogas zurückführen ließ, konnte die Reaktion der Kohlenwasserstoffsensoren nicht nur der leicht erhöhten Karbonsäurekonzentration in der Biogasgülle zugeordnet werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass die in der Rohgülle enthaltenden aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe das Messergebnis zu allen Versuchszeitpunkten bestimmten und ein Rückschluss auf die Prozessstabilität nicht möglich ist.

Der bereits bei der Monofermentation aufgefundene starke Einfluss des Eigensignals der Substrate auf das Messergebnis im Sensorarray wurde auch bei der Kofermentation beobachtet. So wurden bei der Kofermentation von Speiseresten mit Schweinegülle bei jeweils identischen Werten der oTS-Raumbelastung von $3,4 \text{ g l}^{-1} \text{d}^{-1}$ und der Karbonsäurekonzentration von $0,92 \text{ g l}^{-1}$ in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand zwischen Beschickung und Probenahme stark unterschiedliche Messsignale ermittelt (**Bild 2-18** und **2-19**).

Ebenso messwertbeeinflussend wirkte sich der Beprobungsabstand bei der Kofermentation von Rübensilage mit Rindergülle aus (**Bild 2-20** u. **2-21**). Dabei zeigt insbesondere der Kohlenwasserstoffsensoren S2 an, mit welcher Intensität die noch nicht vergorenen Kosubstrate das Messergebnis beeinflussten.

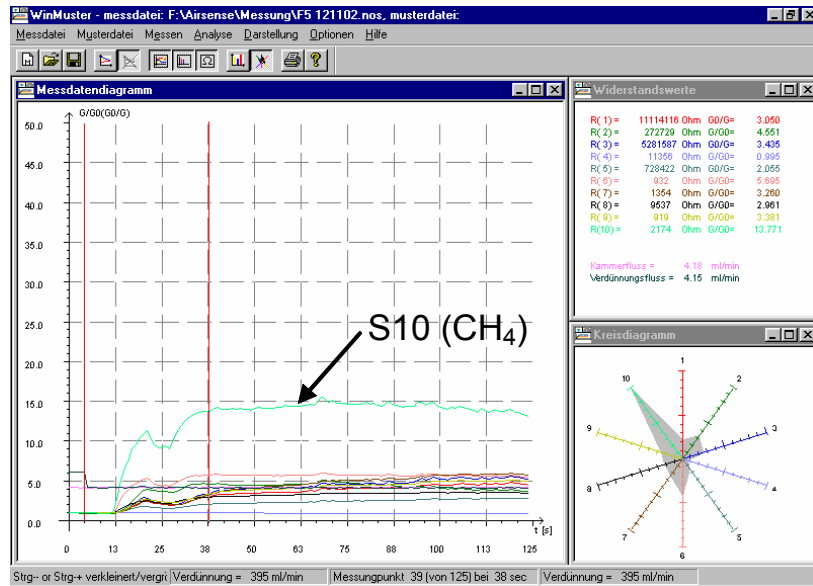


Bild 2-18: Messfile zur Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Speiseresten, Messung vor Substratzugabe; Messgasverdünnung 1:100; $B_R = 3,4 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$; $t_m = 20 \text{ d}$, $c_{FS} = 0,92 \text{ g l}^{-1}$

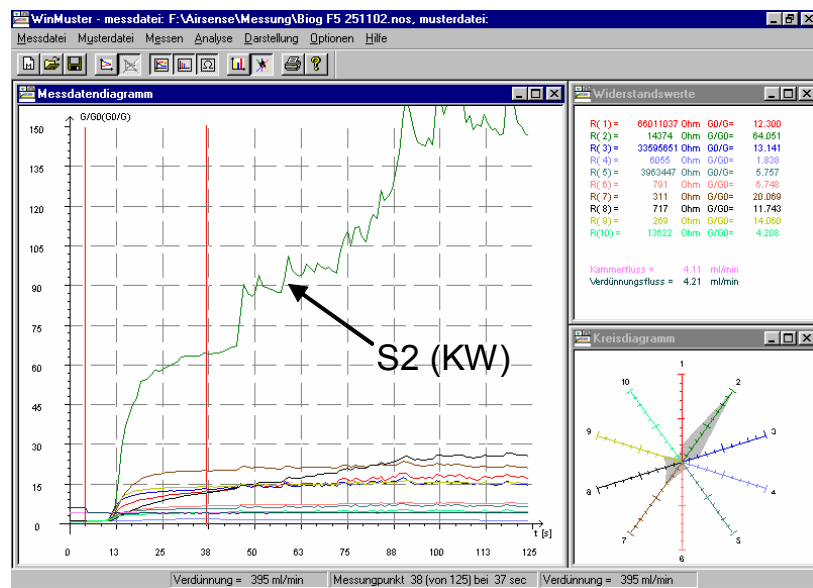


Bild 2-19: Messfile zur Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Speiseresten, Messung nach Substratzugabe, Messgasverdünnung 1:100; $B_R = 3,4 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$, $t_m = 20 \text{ d}$, $c_{FS} = 0,92 \text{ g l}^{-1}$

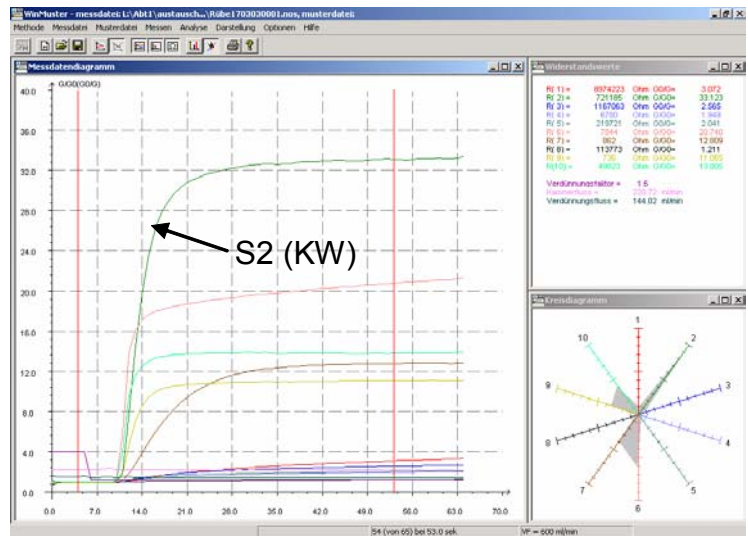


Bild 2-20: Messfile zur Kofermentation von Rindergülle mit 50 % Rübensilage; Messung nach Substratzugabe; Messgasverdünnung 1:1,6; $B_R = 6,0 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$; $t_m = 11 \text{ d}$; $c_{FS} = 1,9 \text{ g l}^{-1}$

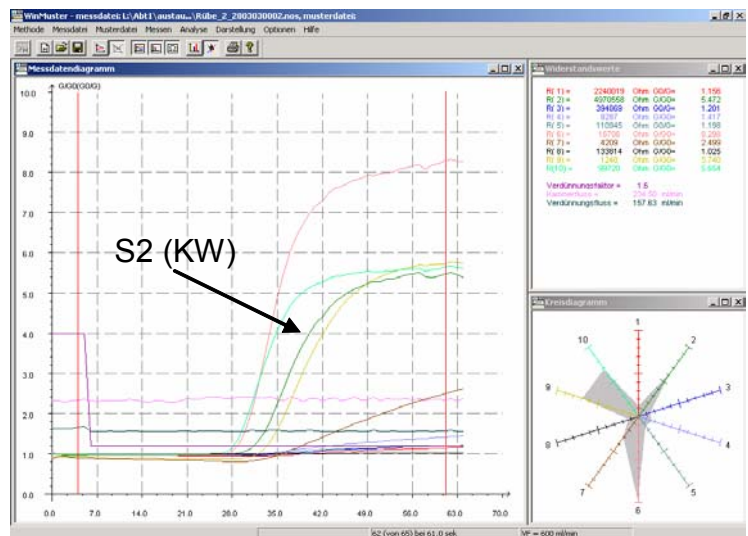


Bild 2-21: Messfile zur Kofermentation von Rindergülle mit 50 % Rübensilage, Messung vor Substratzugabe, Messgasverdünnung 1:1,6, $B_R = 6,0 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$, $t_m = 11 \text{ d}$, $c_{FS} = 3,1 \text{ g l}^{-1}$

Bei der Vergärung von 25 % Rübensilage mit Schweinegülle ergaben sich nach der Erhöhung der oTS-Raumbelastung von $0,7$ auf $1,4 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$, einhergehend mit der Aufkonzentrierung organischer Säuren von $1,4$ auf $2,5 \text{ g l}^{-1}$, zwar deutliche Hinweise des Einflusses der gestiegenen Säurekonzentration auf das ebenfalls verstärkte Messsignal von Sensor S2, dieses konnte jedoch nicht statistisch belegt werden (**Bild 2-22** und **2-23**).

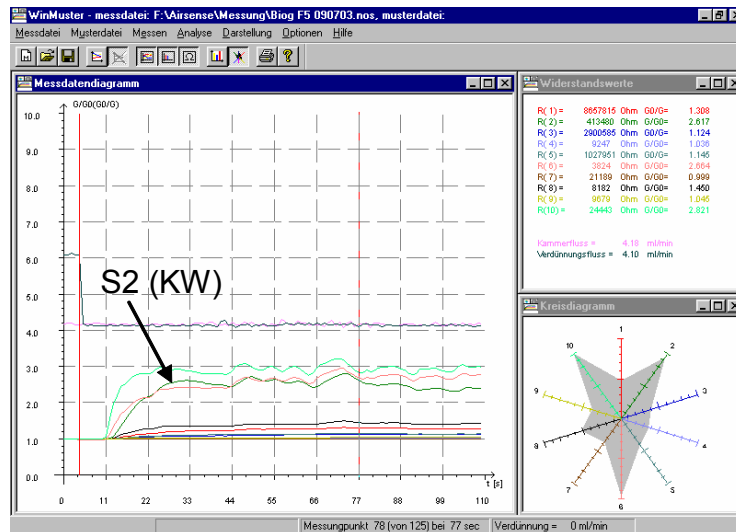


Bild 2-22: Messfile zur Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Rübensilage; Messgasverdünnung 1:100, $B_R = 0,7 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$, $t_m = 78 \text{ d}$, $c_{FS} = 1,38 \text{ g l}^{-1}$

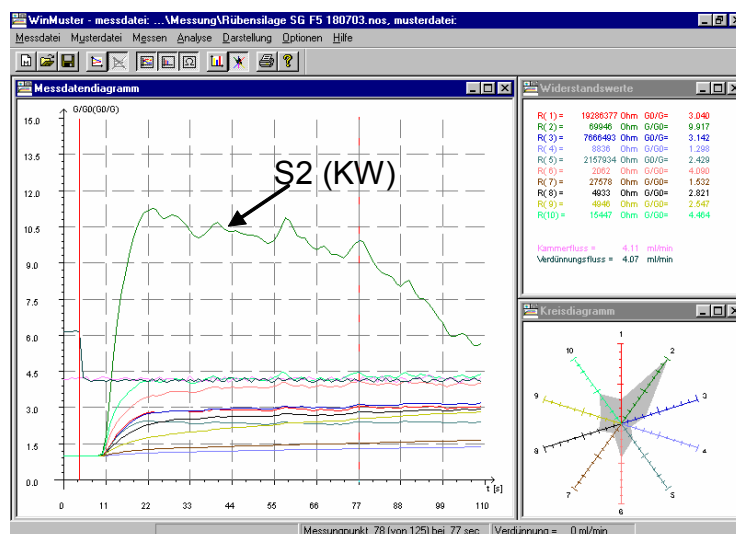


Bild 2-23: Messfile zur Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Rübensilage; Messgasverdünnung 1:100, $B_R = 1,4 \text{ g l}^{-1}\text{d}^{-1}$, $t_m = 78 \text{ d}$, $c_{FS} = 2,5 \text{ g l}^{-1}$

Der Messwertvergleich bei unterschiedlichen Betriebszuständen und Kosubstraten kann über Datenreduktionsverfahren wie z. B. eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) erfolgen. **Bild 2-24** zeigt eine PCA (principal component analysis) von mehreren Messungen. Hier werden Daten aus verschiedenen Messungen graphisch so dargestellt, dass die Streuung zwischen den einzelnen Daten maximal wird.

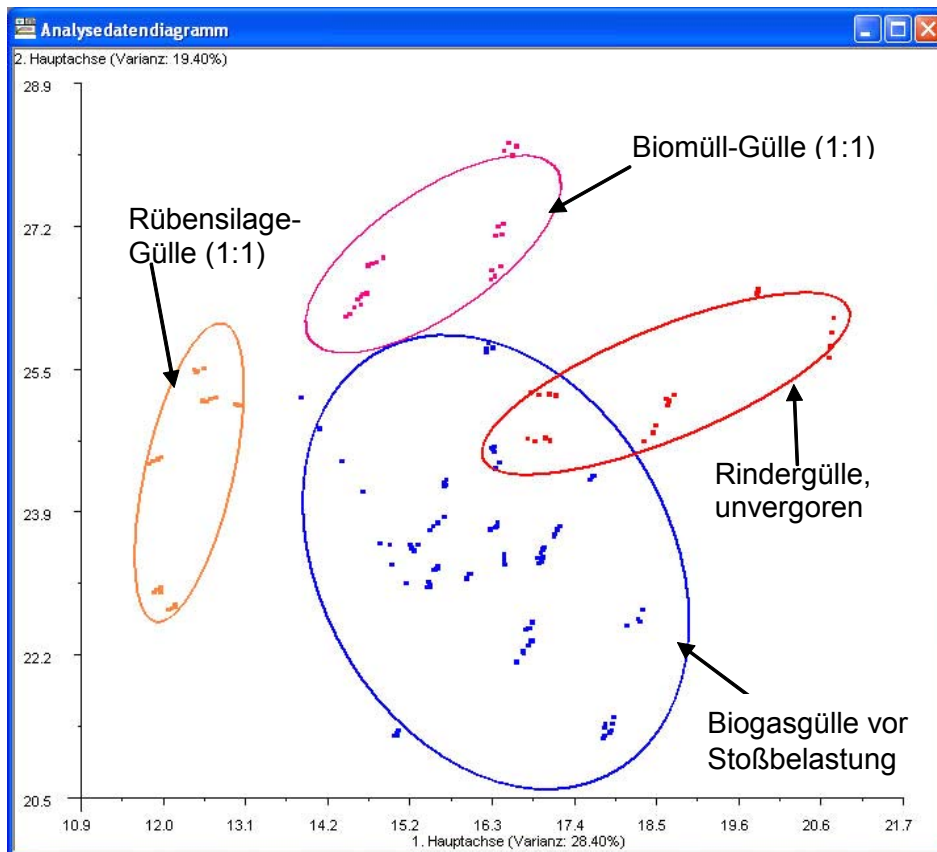


Bild 2-24: PCA-Analyse einer Serie von Messungen an einem Bioreaktor mit Rindergülle bei Stoßbelastungen mit Kosubstrat

Wie aus der PCA-Analyse deutlich ersichtlich, ist eine Unterscheidung zwischen dem Normalbetrieb und einer Stoss-Dosierung möglich. Zusätzlich lässt sich unterscheiden, ob Rindergülle, Biomüll (Speisereste) oder Rübensilage zudosiert werden. Mit dem bisher angewendeten Probenahmeverfahren lässt sich jedoch das Eigensignal der Kosubstrate nicht von einer beginnenden Übersäuerung unterscheiden. Um festzustellen welche Sensoren selektiv auf eine Übersäuerung reagieren, sind Messungen vor und nach einer Dosierung der Bioreaktoren mit Propionsäure durchgeführt worden. Anhand der Daten konnte das Sensorarray-System von einem Array aus 10 Sensoren auf ein Array mit 5 Sensoren reduziert werden.

6.2 Messverfahren mit Einsatz von Fermenterflüssigkeit

Zur Überprüfung der grundsätzlichen Funktionsfähigkeit der optimierten Messmethode des Sensorarrays wurden als Vorversuche verschiedene Propionsäuregehalte in vergorene Schweine- und Rindergülle eingestellt und die Proben nach der neuen Methode aufbereitet und analysiert (s. Kap. 5.4). **Bild 2-25** bis **2-27** zeigen dabei die entsprechenden Messergebnisse für Propionsäuregehalte in vergorener Rindergülle mit Werten zwischen 0 und 1 g l^{-1} .

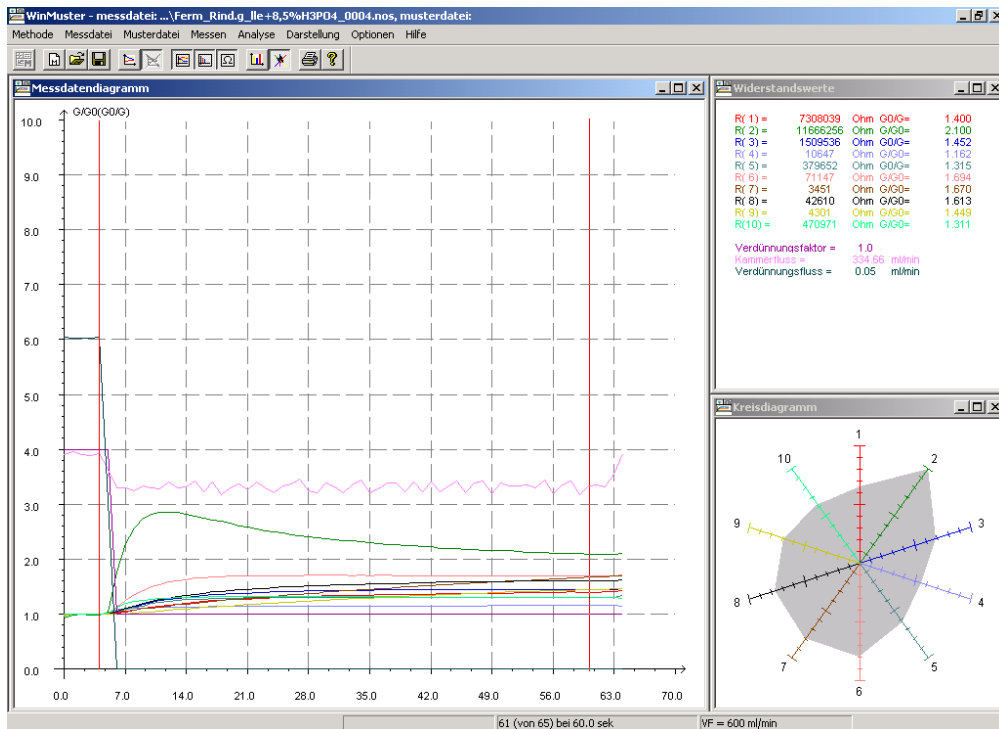
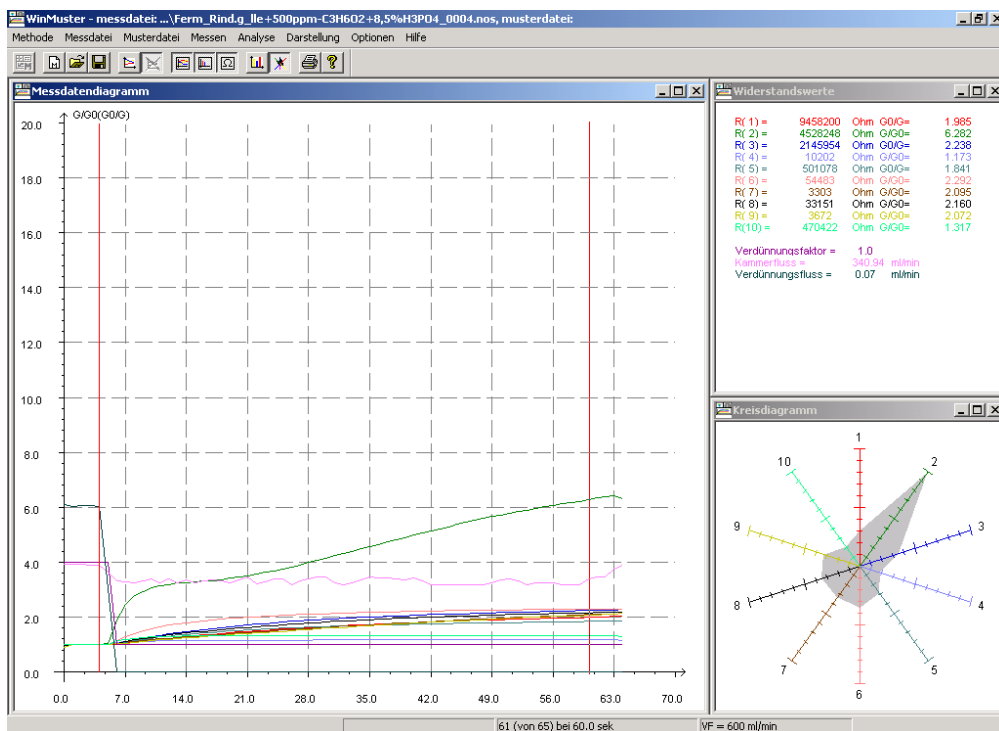


Bild 2-25: vergorene Rindergülle ohne Propionsäurezugabe

Bild 2-26: vergorene Rindergülle; Propionsäuregehalt: 0,5 g l⁻¹

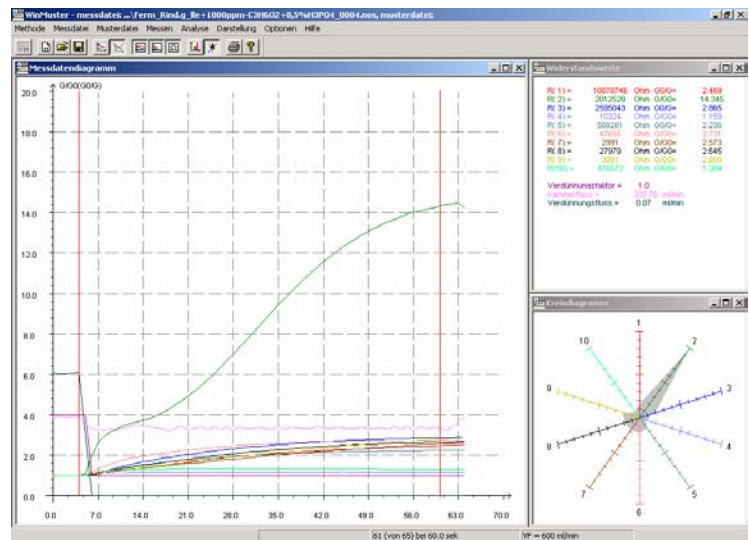


Bild 2-27: vergorene Rindergülle; Propionsäuregehalt: 1 g l^{-1}

Wie den Messergebnissen zu entnehmen ist, können unterschiedliche Gehalte von Propionsäure in vergorener Rindergülle sehr deutlich unterschieden werden. Insbesondere der Sensor 2 weist dabei eine starke Sensitivität gegenüber der Propionsäure auf, so diese bereits bei $0,5 \text{ g l}^{-1}$ erkannt werden kann. Die Betrachtung der referenzierten Signale der übrigen Kohlenwasserstoffsensoren zeigt des weiteren, dass auch diese Sensoren mit etwas schwächerer Sensitivität auf ansteigende Propionsäuregehalte reagieren (**Bild 2-28**).

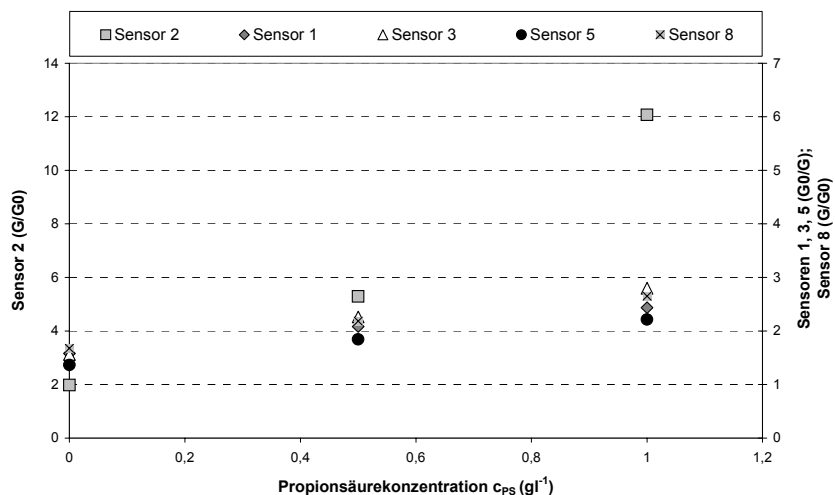


Bild 2-28: Reaktion der selektiven Metalloxid-Sensoren auf die Zudosierung von Propionsäure in ausgefauter Rindergülle

Aus dem Vergleich der am ATB mit Rindergülle und am BTN mit vergorener Schweinegülle durchgeführten Versuche zur Erkennung unterschiedlicher Gehalte an zugegebener

Propionsäure ergab sich, dass die Kohlenwasserstoffsensoren des Sensorarrays am BTN eine erheblich geringere Messwertspanne zeigten (**Bild 2-29**), was nur durch einen technischen Defekt oder einer defekten Probenahme begründet werden kann.

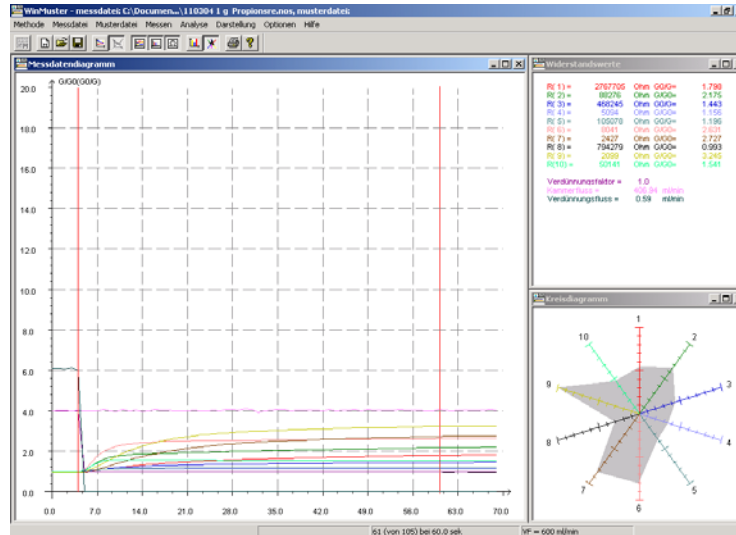


Bild 2-29: vergorene Schweinegülle; Propionsäuregehalt: 1 g l^{-1} ; Messung am BTN

Deutlich wird dieser, aus zeitlichen Gründen leider nicht mehr rechtzeitig zu behebbende Defekt, anhand der Messwertdarstellung bezogen auf den Karbonsäuregehalt (**Bild 2-30**). In dieser Darstellung lassen sich keine Abhängigkeiten auffinden.

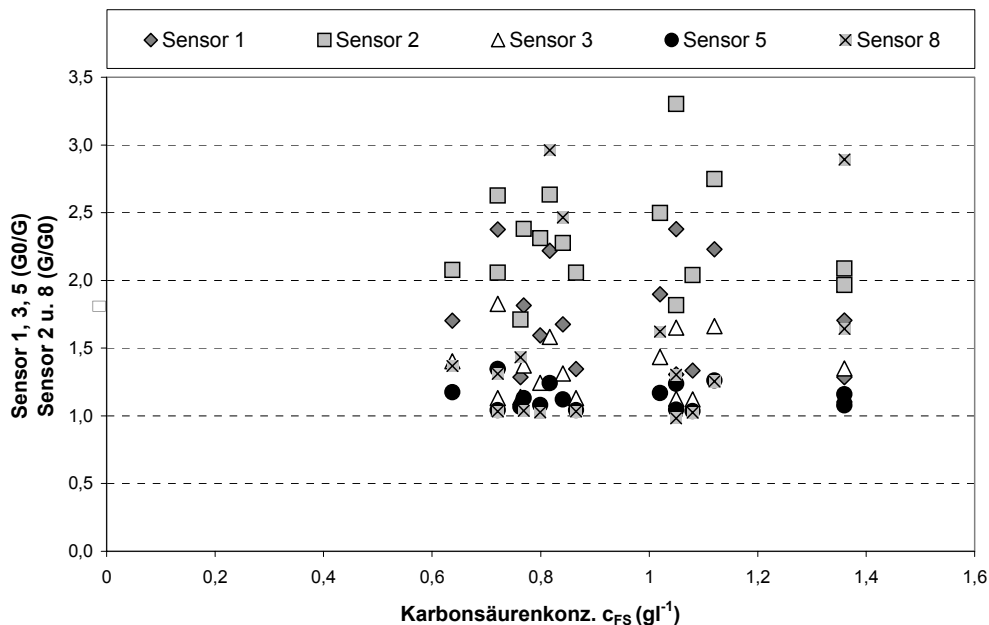


Bild 2-30: Reaktion der als selektiv zu erwarteten Metalloxid-Sensoren auf unterschiedliche Gehalte an Karbonsäuren beim Übersäuerungsversuch von Schweinegülle

Zur Kalibrierung des neuen Messsystems wurden wie in Kap. 5.2 und 5.3 beschrieben, gezielt Phasen der Überlastung eines Biogasbildungsprozesses durch die Zugabe von Kosubstraten herbeigeführt. Dabei erfolgte parallel zur Analyse im Sensorarray die Bestimmung der aktuellen Konzentration an Karbonsäuren mittels der Gaschromatographie. Für die Vergärung von Rindergülle als Grundsubstrat wurden die Sensorwerte durch den Propionsäuregehalt referenziert (**Bild 2-31**).

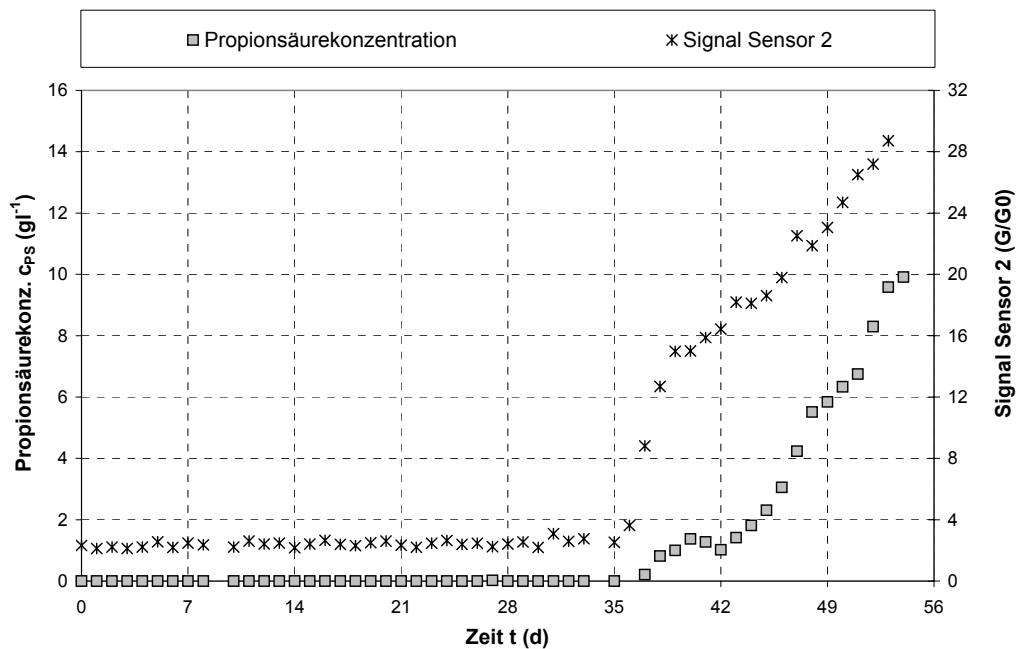


Bild 2-31: Verläufe des Propionsäuregehaltes und des Signals an Sensor 2 bei der gezielten Übersäuerung von Rindergülle mit Kosubstraten

Wie aus den Verläufen der Propionsäurekonzentration und des Signals von Sensor 2 abgeleitet werden kann, reagierte Sensor 2 mit starker Sensitivität auf die Akkumulation bereits sehr geringer Mengen an Propionsäure. Dies entspricht dem Verhalten welches bei der Zugabe von Propionsäure in vergorener Rindergülle (**Bild 2-14**) beobachtet wurde. Zu erkennen ist jedoch auch, dass der zweite beobachtete Anstieg des Propionsäuregehaltes ab dem 42. Versuchstag eine wesentlich geringere Zunahme des Signals bewirkte als der erste Anstieg zwischen dem 35. und 42. Tag. Bestätigt wird diese Beobachtung durch den Bezug des Sensorsignals auf die entsprechende Propionsäurekonzentration (**Bild 2-32**).

Die Verteilung der auf die Propionsäurekonzentration bezogene Signalwert entspricht dem Verlauf einer Sättigungskurve. Somit muss dem Sensor 2 eine nicht linear verlaufende Sensitivität zugeordnet werden, welche durch konkurrierende Reaktionen an der Sensoroberfläche erklärt werden kann. Um auch höhere Konzentrationen an Propionsäure in Gärflüssigkeiten noch statistisch sicher bestimmen zu können, wurden für die Modellierung daher Sensoren mit einer höheren Linearität ausgewählt.

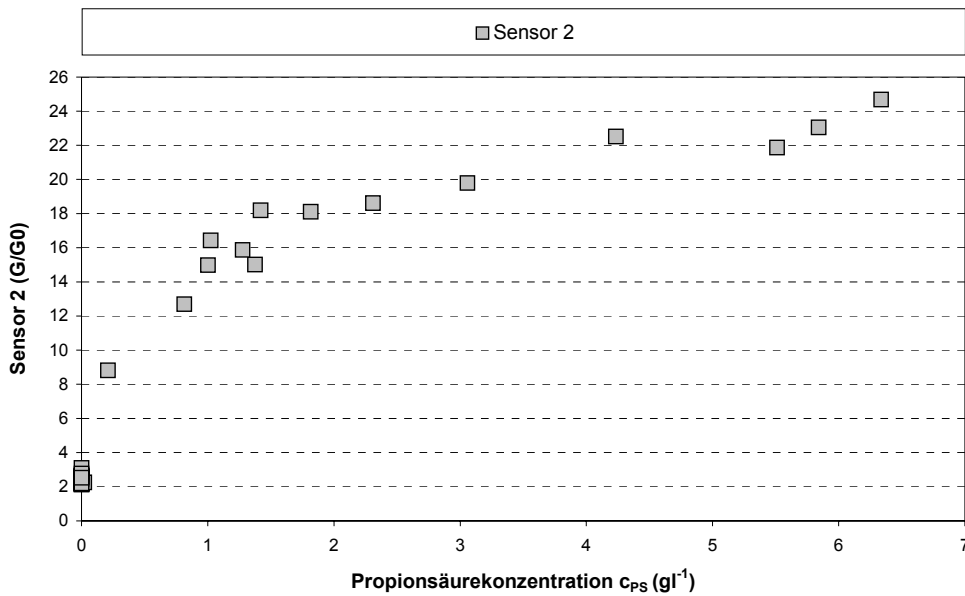


Bild 2-32: Abhängigkeit des Signals an Sensor 2 von der Propionsäurekonzentration

Als diesbezüglich günstig zeigte sich dabei der Sensor 1, aus dem in Kombination mit Sensor 10 bereits mit nur zwei Sensoren eine statistisch abgesicherte Modellierung des Propionsäuregehaltes erreicht werden konnte (**Bild 2-33**). Die Logik des Modells beruht dabei auf der unterschiedlichen Selektivität der beiden Sensoren. Während die Selektivität für Sensor 1 auch die Propionsäure umfasst, reagiert Sensor 10 nur äußerst geringfügig auf Propionsäure, dafür aber mit relativ hoher Sensitivität auf einige der Bestandteile der Fermentationsflüssigkeit die das Messergebnis von Sensor 1 mit beeinflussen.

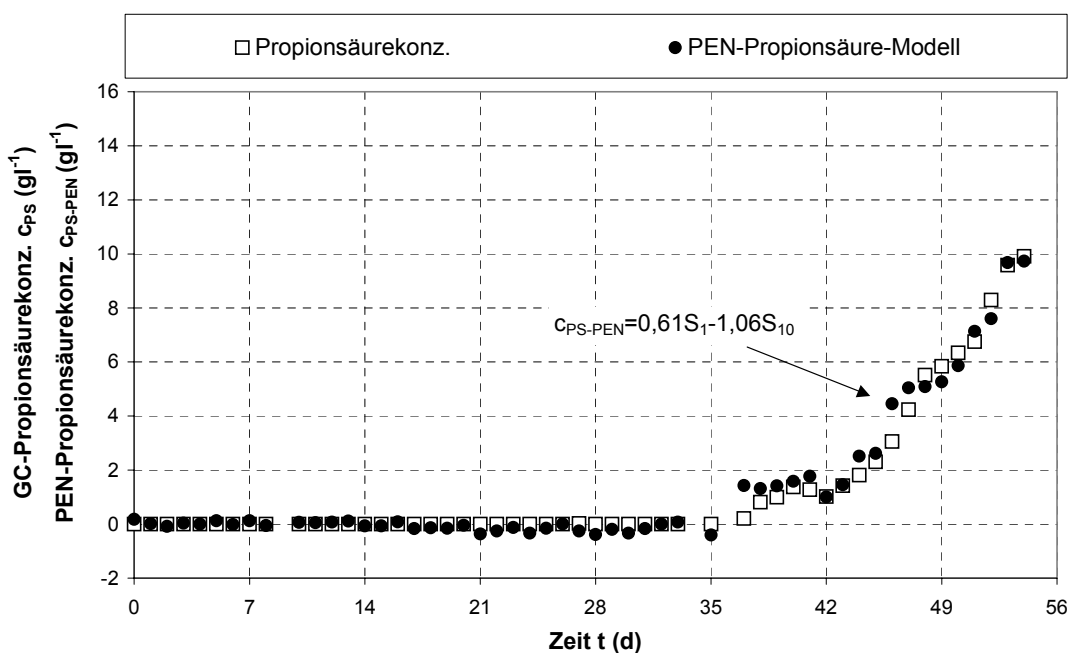


Bild 2-33: Vergleich der Verläufe des modellierten und tatsächlichen Propionsäuregehaltes

Wie in **Bild 2-33** zu erkennen, weisen die Kurven des modellierten und tatsächlichen Gehaltes an Propionsäure nahezu Deckungsgleichheit auf. Dies wird bestätigt durch einen Korrelationskoeffizienten von 0,99 sowie einen Bestimmtheitsmaß von 0,98. Mit einem Standardfehler von $0,39 \text{ g l}^{-1}$ bei der Propionsäurebestimmung durch die beiden Sensoren S1 und S10 besteht für das Bestimmungsziel der Prozesssteuerung eine ausreichende Genauigkeit. Die Enge der aufgefundenen Beziehung kann auch anhand deren Visualisierung als hinreichend charakterisiert werden (**Bild 2-34**).

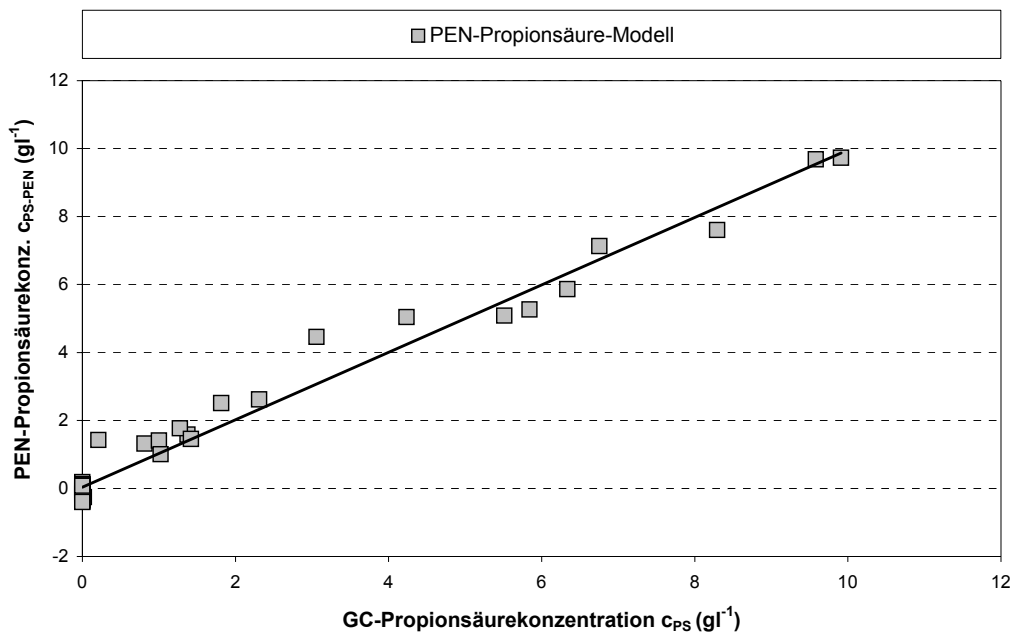


Bild 2-34: Korrelation zwischen GC- und PEN-Propionsäurekonzentration

Eine Bestätigung der gefundenen Zusammenhänge zwischen dem Propionsäuregehalt und den Sensorsignalen kann über die PLS graphisch dargestellt werden. Mit der PLS (Partial Least Square) ist der Aufbau eines Modells zur Korrelation mit quantitativen Größenangaben möglich. Der PLS-Algorithmus (Partial Least Squares) wird verwendet, um aus den Sensorsignalen quantitative Angaben zu berechnen. Ein Messwert (von allen Sensoren) wird durch ein zuvor trainiertes Modell abgeschätzt und eine quantitative Größe für eine Variable (Deskriptor) berechnet.

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten von quantitativen Variablen (Deskriptoren), sie können je nach Anwendung frei definiert werden, wie z. B. „Propionsäuregehalt“ in der hier beschriebenen Anwendung. Es gibt zwei Ausgaben bei der PLS:

- in einer Punktgrafik werden die Musterdaten bezüglich der verwendeten Komponenten (Abbildung durch das Modell also) dargestellt. Dieses dient der Überprüfung des Modells und der groben Abschätzung seiner Leistungsfähigkeit. Wenn zum Beispiel die Punkte aus der Musterdatei in der richtigen Reihenfolge wie die zugehörigen Deskriptoren (fallend oder ansteigend) entlang der dargestellten Komponenten gegliedert sind, dann wird die quantitative Angabe durch das Modell gut funktionieren.

- In der PLS-Vorhersage werden an Hand des Modells und der momentanen Messdaten quantitative Angaben für jeden Deskriptor berechnet. Diese zweite Ausgabe rechnen wir eher den „Klassifikatoren“ zu. Daher wird diese Ausgabe weiter unten erklärt.

Die PLS berechnet ein Modell, d.h. eine Funktion zwischen den Sensorsignalen und den Deskriptor-Werten, die später für die quantitative Berechnung genutzt wird. Zur Berechnung wird der NIPALS-Algorithmus verwendet, der häufig in der Literatur beschrieben ist. Das Modell beschreibt außerdem eine Abbildung auf Raumrichtungen (latente Variablen), welche den Zusammenhang der Streuung der Trainingsdaten mit der Streuung der Deskriptoren bestmöglich beschreiben.

Für die beste Funktion der PLS gibt es eine optimale Anzahl latenter Variablen. Werden zu wenig verwendet, dann wird nicht die vollständige, in den Daten enthaltene Information zur Modellbildung genutzt. Es kann passieren, dass das Problem durch das Modell nicht vollständig beschrieben ist (underfit). Werden zu viele Komponenten verwendet, dann kann die spätere Ausgabe der Werte leichter von Störeinflüssen abhängen. Die Qualität der Prediktion lässt in diesem Fall ebenfalls nach (overfit). WinMuster bestimmt die optimale Anzahl latenter Variablen mit Anwendung der „Leaving one out“ Methode.

Das durch dieses Verfahren gefundene Modell wird darüber hinaus mittels F-Test validiert und beurteilt. Ein Qualitätsmaß wird berechnet und zusammen mit der Anzahl verwendeter latenter Variablen im Textfenster angezeigt.

Es wird empfohlen, nicht allzu weite Konzentrationsbereiche in den Messungen zur Bildung der Musterdatei zu wählen. Das Prinzip der PLS setzt quasi eine Linearität des Sensorverhaltens in Bezug auf die Größenangaben für den Deskriptor voraus. Dies kann bei MOS-Sensoren nur für einen eingeschränkten und nicht zu hohen Signalbereich gelten. Die Qualität der Berechnung nimmt daher bei großen Konzentrationsbereichen ab.

Auf der anderen Seite sollte der in den Musterdaten enthaltene Konzentrationsbereich nur geringfügig abweichen von dem Konzentrationsbereich, der später bei „unbekannten“ Proben auch vermessen werden soll. Zumindest sollte auch zwischen den Signalen zwischen „min“ und „max“ auch ein definitiver Unterschied in den Sensorsignalen vorhanden sein.

Die PLS Vorhersage PLS-Predict berechnet für eine Messung den zugehörigen quantitativen Wert eines Deskriptors, z. B. die Konzentration. Der berechnete Wert wird als y/t-Grafik (Wert gegen Zeit) angezeigt. In die aktivierte Ergebnistabelle wird ein Wert eingetragen. Es können mehrere Deskriptoren trainiert und bewertet werden.

Bild 2-35 zeigt die Punktgraphik der PLS des Musterfiles aller verwendeten Messfiles von ATB. Es ist deutlich zu erkennen, dass die maximale Streuung der Werte (dargestellt entlang der ersten Hauptachse) mit der Konzentrationsänderung der organischen Säuren übereinstimmt.

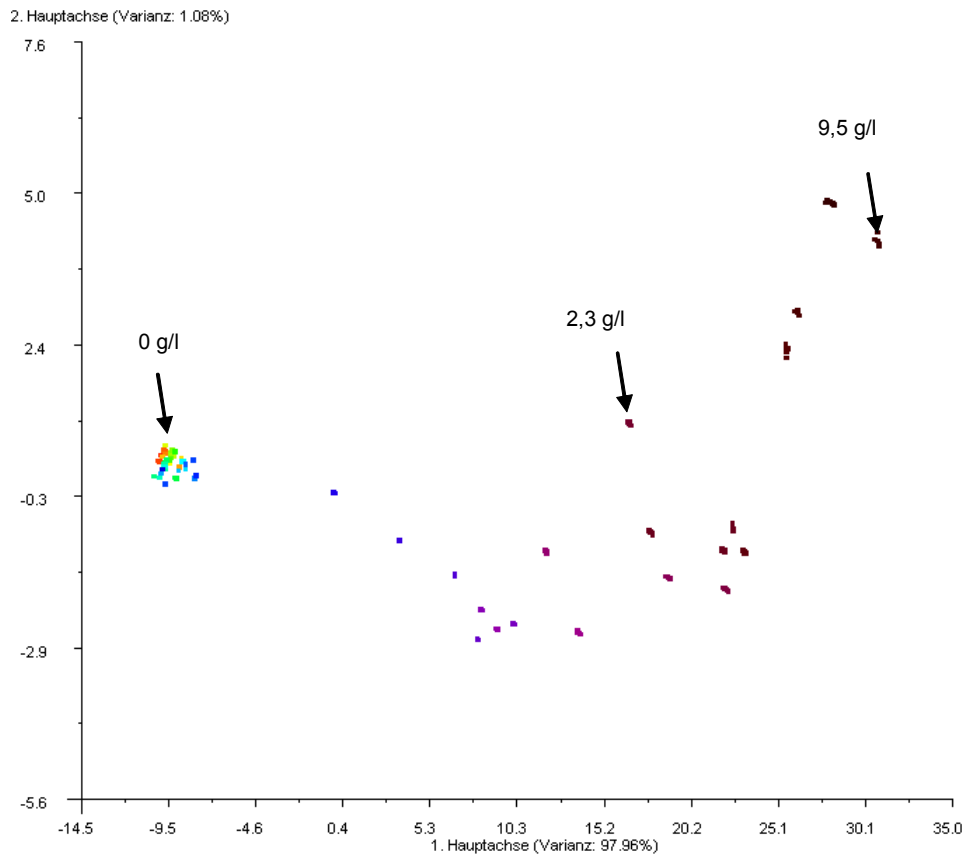


Bild 2-35: PLS-Analyse in einer Darstellung in Form einer Punktgrafik, alle 10 Sensoren bei statistischer Analyse verwendet

Bild 2-36 zeigt die PLS bei Berücksichtigung von Sensor 1, 2 und 7. Es ist zu erkennen, dass die Grafik fast identisch ist, d.h. es ist kein Datenverlust bei der Verwendung von nur diesen drei Sensoren aufgetreten. Eine Einbindung des weiter oben bevorzugten Sensors 10 führt nicht zu einer veränderten Darstellung, d.h. es gibt keinen Gewinn an Informationen.

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben lassen sich mit der PLS-Vorhersage auch Konzentrationen berechnen. **Bild 2-37** zeigt die gemessenen Konzentrationen und die mit dem PLS-Modell berechneten Werte, wobei auch hier die nach der „leaving-one-out“ Methode berechneten Werte auch angezeigt werden. Die sehr gute Übereinstimmung ist deutlich zu erkennen. **Bild 2-38** stellt die „wahren“ und die „vorhergesagten“ Werte gegenüber. Die Abweichung der berechneten Werte von den gemessenen Werten ist minimal.

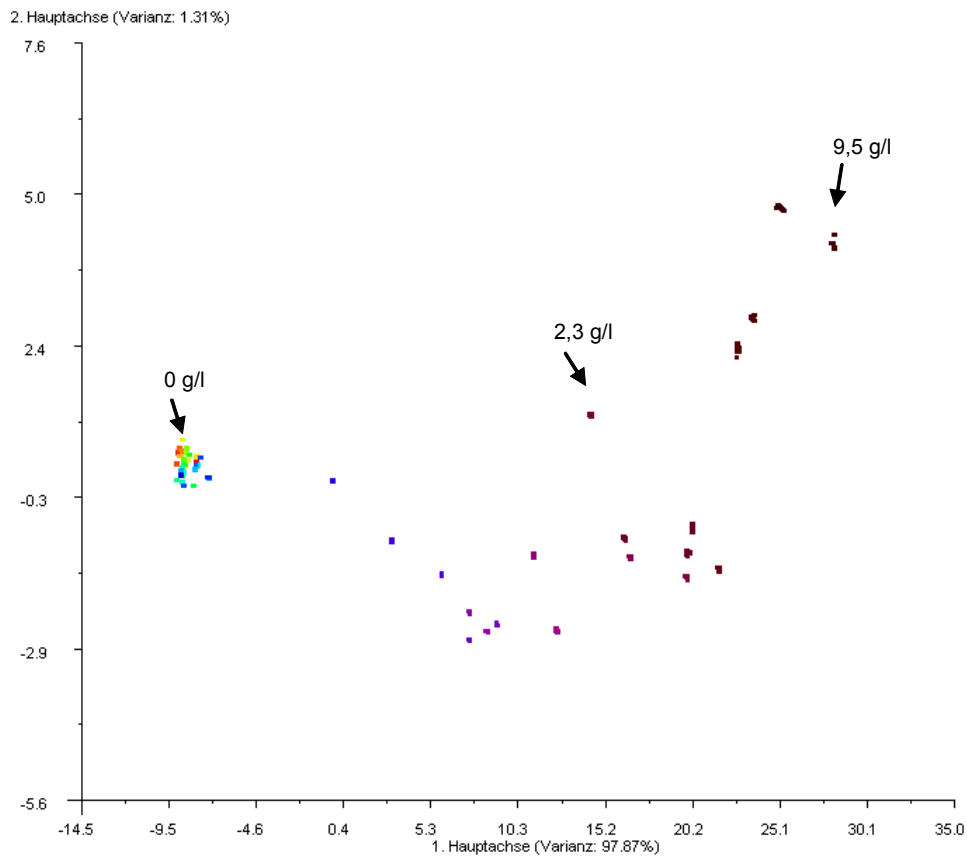


Bild 2-36: PLS-Analyse wie in **Bild 2-31**, nur Sensoren 1, 2 und 7 Punktgrafik kaum verändert

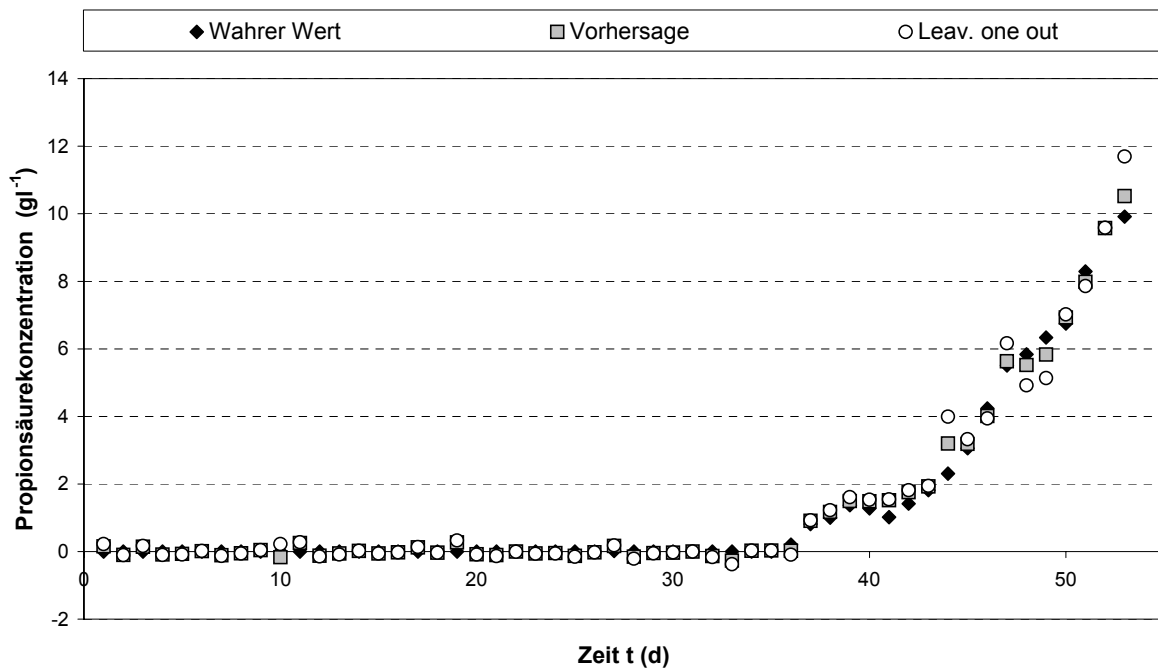


Bild 2-37: Gemessene Propionsäure Konzentration mit Darstellung der nach der PLS-Methode aus den Sensorsignalen berechneten Werte

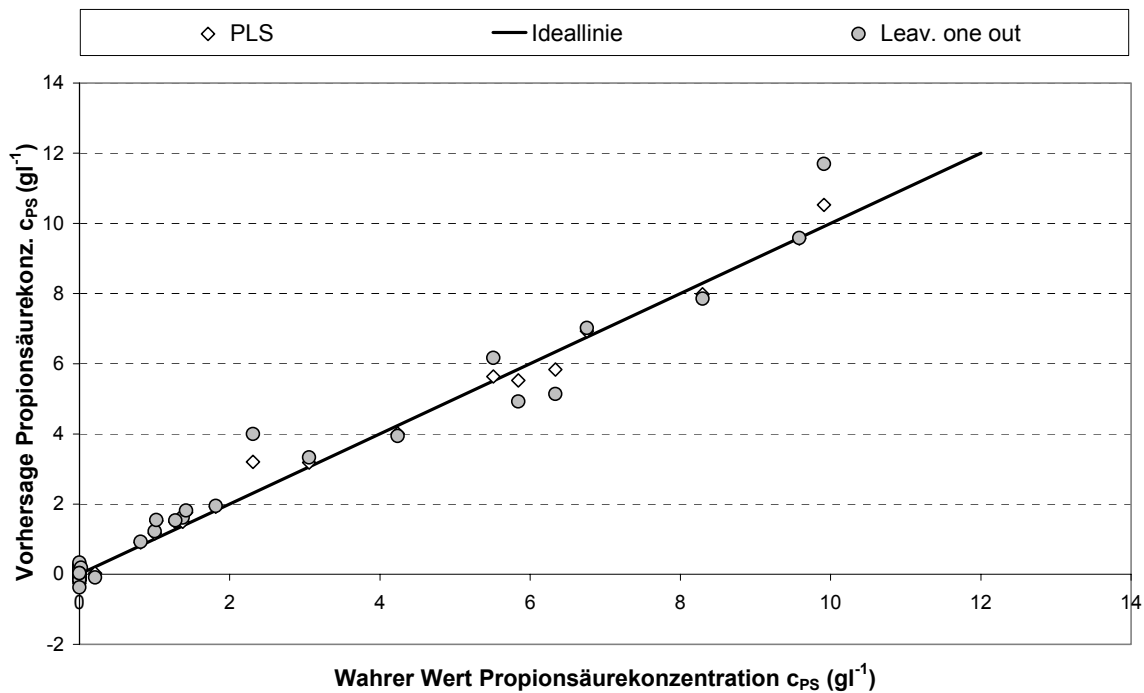


Bild 2-38: Vergleich der mit der PLS vorhergesagten Werte und den mittels Gaschromatographie ermittelten Propionsäurekonzentrationen

Wie auch weiter oben gezeigt worden ist, konnte auch mittels der PLS keine Korrelation mit den Sensorwerten des Messsystems bei BTN und der Schweinegülle ermittelt werden.

Für den Einsatz als Frühwarnsystem sind die Sensoren 1, 2, 7 und Sensor 10 ausgewählt worden. Eine Korrelation mit dem Propionsäuregehalt kann auch nur mit den Sensoren 1 und 2 erfolgen. Die Ergänzung mit den anderen Sensoren erhöht aber die Breitbandigkeit und somit auch die Selektivität des Systems. Folgende Sensorbestückung ist für den Prototypen ausgewählt worden: 2 x Sensor 1, Sensor 2, Sensor 7 und Sensor 10. Sensor 1 wird zwei mal eingesetzt, da dieser Sensor sehr gut korreliert, aber auch gleichzeitig bei anderen Einsätzen durch eine etwas geringere Lebensdauer als die der anderen Sensoren aufgefallen ist.

6.3 Prüfung des optimierten Messverfahrens anhand von Fermenterflüssigkeiten aus Praxisanlagen

Zur Überprüfung der Gültigkeit für Praxisanlagen wurde das in Kap. 6.2 entwickelte Propionsäuremodell mit den Sensoren 1 und 10 angewendet und durch die gemessenen Propionsäuregehalte referenziert (**Bild 2-39**).

Wie aus **Bild 2-39** hervorgeht, kann mithilfe des Modells eine klare Trennung von stabilen und übersäuerten Fermentationsprozessen vorgenommen werden. Dabei lassen die Signalabstände die Erkenntnis zu, dass mit der durchgeführten Methode auch in der Praxis eine beginnende Prozessüberlastung sicher erkannt werden kann.

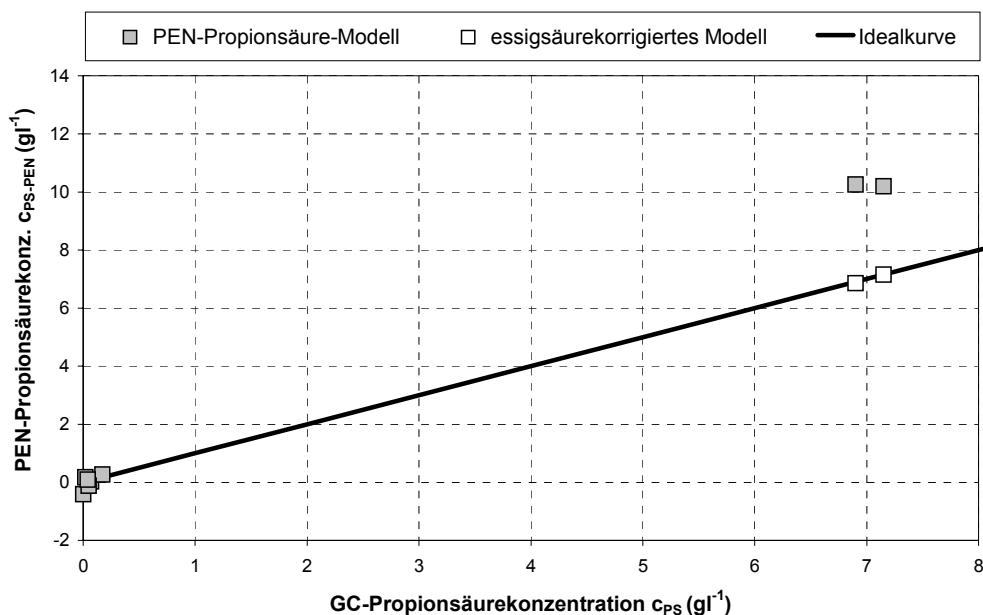


Bild 2-39: Gültigkeit des aus Sensor 1 und 10 abgeleiteten Modells zur Bestimmung des Propionsäuregehaltes (vgl. **Bild 2-33**)

Auffällig an den übersäuerten Praxisproben Nr.1 und 2 zeigte sich die relativ starke Überhöhung des Sensorsignals. Diese kann eindeutig auf die Anwesenheit erheblicher Mengen an Essigsäure in Verbindung mit einer entsprechenden Querempfindlichkeit von Sensor 1 zurückgeführt werden. Die Korrektur des Modells durch die gaschromatographisch gemessenen Gehalte an Essigsäure und dem Faktor 1,1 bewirkte dabei die Verschiebung der Modellierungsergebnisse exakt auf die zu erwartenden Werte. Da basierend auf der Thermodynamik sich die relativ schwer abzubauen Propionsäure bei einer beginnende Versäuerung zuerst akkumuliert und die Anreicherung der gut für die Methanogenese verfügbaren Essigsäure erst in unmittelbarer Nähe einer irreversiblen Prozessschädigung beobachtet wird, erscheint eine Anpassung des Modells jedoch nicht erforderlich (vgl. Kap. 5.3).

Falls in speziellen Applikationen des Messverfahrens eine Differenzierung zwischen Essig- und Propionsäure erforderlich ist, wie zum Beispiel für Messungen an Vorversäuerungsstufen, so kann dies durch die Einbeziehung von Sensor 2 in das Sensorarray erfolgen. Dieser weist als einziger Sensor eine so hohe Selektivität für die Propionsäure auf, dass gegenüber der chemisch sehr ähnlich strukturierten Essigsäure eine nur sehr geringe Sensitivität besteht (**Bild 2-40**). Aufgrund der bereits beschriebenen Sensitivitätsabnahme bei höheren Propionsäurekonzentrationen ist die Kopplung mit einer automatischen Messgasverdünnung als genaueste Messmethode anzunehmen.

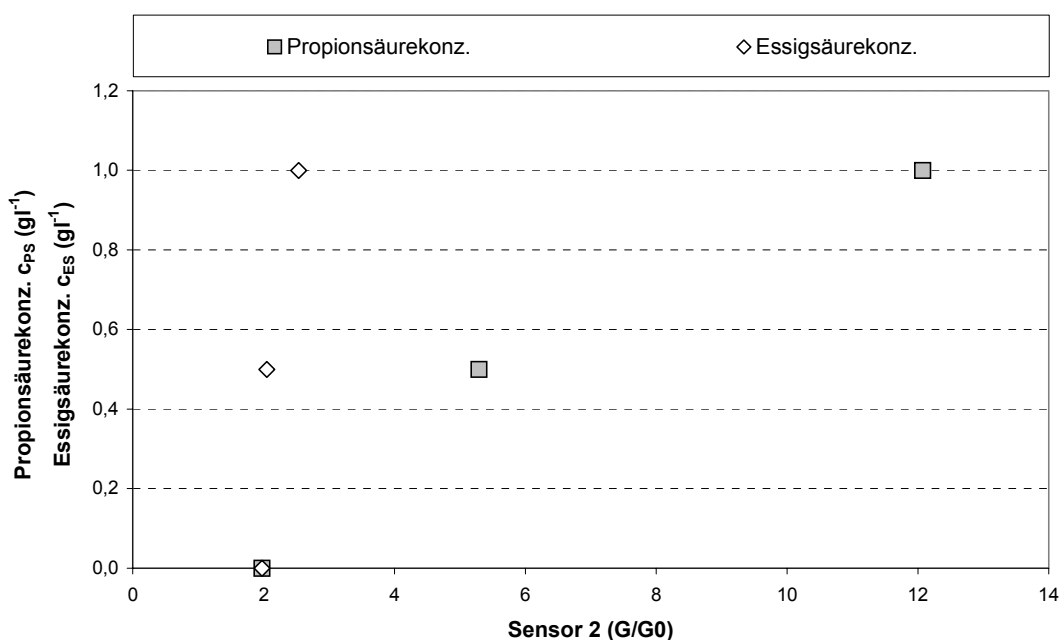


Bild 2-40: Selektivität von Sensor 2

In **Tabelle 2-16** sind die mit dem PLS-Modell vorhergesagten Propionkonzentrationen dargestellt. Es sind dabei alle Sensoren, die Sensoren 1, 2, 7 und die Sensoren 1 und 10 berücksichtigt worden.

Tabelle 2-16: Vergleich des PLS-Modells mit den im Labor gemessenen Ergebnissen an Praxisanlagen zur Biogaszeugung

Nr.	Praxis-Biogas-anlage	Propions.-konz. ($g\ l^{-1}$)	Essigs.-konz. ($g\ l^{-1}$)	PLS (alle Sensoren)	PLS (Sensor 1, 2, 7)	PLS (Sensor 1 u. 10)
1	Burkersdorf, Ferm.1	7,15	3,99	9,8	7,8	7,5
2	Burkersdorf, Ferm. 2	6,90	4,31	9,4	7,8	8,0
3	Selbelang, Ferm. 1	0,05	0,61	0,6	-0,4	-0,1
4	Selbelang, Ferm. 2	0,07	0,31	1,0	-0,5	-0,2
5	Selbelang, Ferm. 1	0,22	0,02	0,6	0,0	0,0
6	Selbelang, Ferm. 2	0,12	0,00	-0,1	-0,6	-0,5
7	Meinsdorf, Ferm. 2	0,17	0,47	1,3	0,1	0,0
8	Fehrbellin	0,35	0,05	0,6	-0,5	-0,3
9	Groß Kreuz	0,43	0,04	0,8	-0,4	0,0

Es zeigt sich, dass mit dem Modell auch die Zustände „normaler Betrieb“ und „Übersäuerung“ sicher erkannt werden können. Die Beschränkung auf die Sensoren 1 und 10 zur quantitativen Ausgabe der Propionsäurekonzentration liefert ungefähr gleich Werte wie eine Beschränkung auf die Sensoren 1, 2 und 7. Allerdings liefert die Einbeziehung der Sensoren 1, 2, 7 und 10 eine erhöhte Sicherheit, insbesondere bei der Identifizierung von außergewöhnlichen Zuständen, welche im Rahmen des Forschungsvorhabens nicht untersucht worden sind.

7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In der Bundesrepublik Deutschland gibt es nach Angaben des Fachverbandes Biogas gegenwärtig mehr als 2.000 landwirtschaftliche Biogasanlagen, die überwiegend als Kofermentationsanlagen betrieben werden. Neben dem Grundsubstrat Gülle werden zunehmend nachwachsende Rohstoffe, insbesondere energiereiche Pflanzen wie Mais, in Ko- oder Monofermentation eingesetzt.

Der Deutsche Bundestag hat am 02. April 2004 das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) vom April 2000 novelliert und einen Bonus für Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen von 6,0 Cent bis 500 kW elektrische Leistung beschlossen. Damit wurde ein weiterer Anreiz geschaffen, das Potenzial der landwirtschaftlichen Biogaserzeugung optimal auszuschöpfen.

Die Prozessführung der vorhandenen Anlagen erfolgt in der Regel empirisch bzw. auf der Basis von Erfahrungswerten. Die Kontrolle und die Steuerung des Biogasprozesses gewinnen jedoch erheblich an Bedeutung, da mit dem Energie-Input auch die Gefahr einer Überlastung steigt. Indikator einer Prozessüberlastung ist die Anreicherung von Propionsäure im Fermenter. Mit Hilfe einer elektronischen Nase können bereits geringe Mengen an Propionsäure sicher erkannt werden.

Es konnte aufgezeigt werden, dass durch den Einsatz einer elektronischen Nase die Steuerung von Biogasanlagen wesentlich verbessert werden kann. Den Betreibern von Biogasanlagen ermöglicht dies ein sicheres und frühzeitiges Erkennen von Überlastungszuständen im Fermenter. Ökonomische Vorteile entstehen dabei zum einen durch eine höhere Auslastung der Leistungskapazität der Fermenter und zum anderen durch die Vermeidung von verlustreichen Ausfallzeiten.

Basierend auf den Ergebnissen des Forschungsprojektes wurde von der Firma Airsense ein Prototyp der elektronischen Nase speziell für den Einsatz an Praxis-Biogasanlagen entwickelt (**Bild 2-41**).



Bild 2-41: Prototyp der elektronischen Nase zum Einsatz an Biogasanlagen „Biogasnase“

Der Prototyp besteht aus einer Kombination aus hochsensitiven Sensoren mit selektiven Sensoren, welche eine gute Korrelation mit der Propionsäurekonzentration im Fermenter aufweisen. Die Anzahl an Sensoren wurde von zehn auf fünf reduziert. Damit soll den Betreibern von Biogasanlagen ein praktikables Instrumentarium für die Prozesssteuerung insbesondere bei Mono- und Kofermentation zur Verfügung gestellt werden.

Zu weiteren Verbesserungen bezüglich der Messgenauigkeit und Handhabung des Messsystems sind ergänzende Arbeiten beabsichtigt. Hierzu gehören eine umfangreiche Validierung sowie eine Erprobung unter Praxisbedingungen.

8 Abstract

According to publications from the German Biogas Association the total number of biogas plants in Germany has recently exceeded the 2000 mark. Most biogas plants are operated with co-digestion of animal manure and energy crops. The use of energy crops like maize in the process of mono- or co-digestion is growing constantly.

On 2nd April 2004 German Parliament has amended the Renewable Energy Source Act, in effect since April 2000. The amendment offers a bonus of 6 euro cents per kWh for power feeding from those biogas plants which are exclusively processing biomass from renewable resources. This proved to be a good instrument for higher utilization of agricultural biogas production.

At present the process control of biogas plants normally bases on a trial and error approach. But with a rising use of energy crops process monitoring and process control are becoming more and more important. This is due to the risk of overloading which grows exponentially with the energy input. Process overloading is accompanied by a strong accumulation of propionic acid in the biogas reactor. By means of an electronic nose even slight traces of propionic acid can be detected. That allows operators to react well before the irreversible state of over-acidification occurs in the reactor, thus preventing a serious loss of income.

The results of the studies show that the use of an electronic nose provides a better control of the anaerobic digestion process. Early detection of inhibitory effects in the biogas reactor allows plant operators to react in good time. Economic advantages are therefore generated by both higher utilization of the reactor capacity and prevention of a serious reactor failure.

Based on the findings of this study, Airsense Analytics produced a prototype of a modified electronic nose. This prototype, which is shown in **Figure 2-42**, was designed to meet the standards set by the operators of biogas plants.



Figure 2-42: Prototype of the electronic nose for the use in biogas plants „biogas nose“

It features a smart combinations of highly sensitive sensors and highly selective sensors. The total number of sensors was reduced from 10 to 5. In conclusion, the newly developed electronic nose for biogas reactors (biogas nose) offers a feasible solution for advanced process control, in particular regarding the co- or mono-digestion of energy crops.

Additional research activities are planned in order to archive further improvements regarding the measuring accuracy and the system handling. That includes an extensive test of the electronic nose under practical conditions.

9 Literaturverzeichnis

- CRUWYS J.A., DINSDALE R.M., HAWKES F.R., HAWKES D.L. (2001):** Novel Off-line and One-line Measurement of Volatile Fatty Acids in Anaerobic Digesters.- 9th World Congress Anaerobic Digestion, September 2-6, 2001, Antwerpen, Belgium, Proceedings, Part 2 (Poster)
- FEITKENHAUER H., VON SACHS J., MEYER U. (2002):** One-line titration of volatile fatty acids for the process control of anaerobic digestion plants. *Water Research*; 36: 212 - 218
- HANSSON M., NORDBERG A., SUNDH I., MATHISEN B. (2002):** Early warning of disturbances in a laboratory - scale MSW biogas process. *Water Science and Technology*; 45: 255 - 260
- HEINING K., WIESE B. (2000):** "Elektronische Geruchsmessung - Systeme und Anwendbarkeit im Immissionsschutz" p. 195-200, *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* Vol 60 No. 5
- JOU K.D., HARPER W.J. (1998):** "Pattern recognition of Swiss cheese aroma compounds by SPEME/GC and an electronic nose" p.259-267, *Milchwissenschaft* Vol 53, No 5
- KASPAR H.F., WUHRMANN K. (1978):** Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge. *Applied Environmental Microbiology*; 36: 1 -7
- MARCHAIM U., KRAUSE C., (1993):** Propionic to acetic-acid ratios in overloaded anaerobic digestion. *Bioresource Technology*; 43:195-203
- MCETEGART C.M., STRATHMANN S., PENROSE W. R., STETTER J.R.(1999):** "Discrimination of Coli form bacteria using headspace vapors" The 6th International Symposium Olfaction & Electronic Nose, Tübingen, p 380-383, Proceedings of ISOEN , Druckerei Maier, Rottenburg
- MARSILI-LIBELLI S., MÜLLER A. (1996):** Adaptive fuzzy pattern recognition in the anaerobic digestion process. *Pattern Recognition Letters*; 17: 651 - 659
- NAGLE H T., GUTIERREZ-OSUNA R., SCHIFFMAN S. (1998):**"The How and Why of Electronic Noses", p. 22-34, *IEEE Spectrum*, September
- NORDBERG A., HANSSON I., SUNDH I., NORDKUIST E., CARLSSON H., MATHISEN B. (2000):** Monitoring of a biogas process using electronic gas sensors and near-infrared spectroscopy (NIR). *Water Science and Technology*; 41: 1 - 8
- PATZWahl S., NACKE T., FRENSE D., BECKMANN D., VOLLMER G.R., KRAMER K., TAUTZ T., (2001):** Prozesssicherheit an Biogasanlagen durch den Einsatz von mikrocontroller- implementierten Stoffcomputing - algorithmen.- Proceedings 19. DECHEMA-Jahrestagung der Biologen 13.-15. März 2001, DECHEMA e.V., S. 508-510
- PIND P.F., ANGELIDAKI I., AHRING B.K., (2003):** A new VFA sensor technique for anaerobic reactor systems. *Biotechnology and Bioengineering*; 82: 54-61
- SCHERER P.A., DOBLER S., ROHARDT S., LOOCK R., BÜTTNER B., NÖLDEKE P., BRETTSCUH A. (2003):** Continuous biogas production from fodder beet silage as sole substrate. *Water Science and Technology*; 48: 229-233
- STEYER J.P., ROLLAND D., BOUVIER J.C., MOLETTA R. (1997):** Hybrid Fuzzy neural Network for Diagnosis - Applikation to the anaerobic Treatment of Wine Distillery Wastewater in a fluidized bed Reactor. *Water Science and Technology*; 36: 209-217
- TIPPE H., MAUCH W. (1998):** Entwicklung von Regelstrategien zur thermophilen zweistufigen Methanisierung fester, ligno-cellulosehaltiger Reststoffe. *Korrespondenz Abwasser*; 45: 71 -78
- WEILAND P., VORLOP K.D. (1999):** Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Jahresbericht 1999, S. 107

Verzeichnis der Bilder

Bild 2- 1:	Gasflussdiagramm der PEN-2.....	42
Bild 2- 2:	Skizze des Versuchsaufbaus bei BTN.....	45
Bild 2- 3:	Anstieg der Karbonsäuren bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % und 50 % Speiseresten.....	48
Bild 2- 4:	Übersäuerung des Fermenters bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 50 % Speiseresten bei einer oTS-Raumbelastung von $5,3 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$	49
Bild 2- 5:	Verlauf der Konzentration an Karbonsäuren bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Rübensilage nach Steigerung der oTS-Raumbelastung von $0,7$ auf $1,4 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$	50
Bild 2- 6:	Versuchsreaktor mit Gassensorarray im ATB.....	51
Bild 2- 7:	Prozessparameter bei der Fermentation von Rindergülle.....	53
Bild 2- 8:	Prozessparameter bei der Kofermentation von Rindergülle mit Speiseresten und Maissilage.....	54
Bild 2- 9:	Prozessparameter bei der Kofermentation von Rindergülle mit Rübensilage.....	54
Bild 2-10:	Sensorsignale beim Messen von der <u>Gasphase</u> des Bioreaktors nach der Dosierung von Propionsäure.....	55
Bild 2-11:	Sensorsignale beim Messen von der <u>Flüssigphase</u> des Bioreaktors nach der Dosierung von Propionsäure.....	55
Bild 2-12:	Funktions- und Leistungsparameter von Übersäuerungsreaktor (VSR).....	58
Bild 2-13:	Konzentration an C_2 - bis C_6 -Säuren in Versäuerungsreaktor (VSR).....	60
Bild 2-14:	Funktions- und Leistungsparameter von Reaktor RR.....	60
Bild 2-15:	Messfile zur Schweinegülle-Monofermentation: Messgasverdünnung 1:100; $B_R = 2,1 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, $t_m = 20 \text{ d}$, $c_{FS} = 0,81 \text{ g l}^{-1}$	62
Bild 2-16:	Messfile zur Rindergülle-Monofermentation; Messgasverdünnung 1:4, $B_R = 1,48 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, $t_m = 15 \text{ d}$	62
Bild 2-17:	Messfile zur Schweinegülle-Monofermentation; Messgasverdünnung 1: 100; $B_R = 3,2 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, $t_m = 10 \text{ d}$, $c_{FS} = 0,99 \text{ g l}^{-1}$	63
Bild 2-18:	Messfile zur Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Speiseresten, Messung vor Substratzugabe; Messgasverdünnung 1:100; $B_R = 3,4 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, $t_m = 20 \text{ d}$, $c_{FS} = 0,92 \text{ g l}^{-1}$	64
Bild 2-19:	Messfile zur Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Speiseresten, Messung nach Substratzugabe, Messgasverdünnung 1:100; $B_R = 3,4 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, $t_m = 20 \text{ d}$, $c_{FS} = 0,92 \text{ g l}^{-1}$	64
Bild 2-20:	Messfile zur Kofermentation von Rindergülle mit 50 % Rübensilage; Messung nach Substratzugabe; Messgasverdünnung 1:1,6; $B_R = 6,0 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, $t_m = 11 \text{ d}$, $c_{FS} = 1,9 \text{ g l}^{-1}$	65
Bild 2-21:	Messfile zur Kofermentation von Rindergülle mit 50 % Rübensilage; Messung vor Substratzugabe, Messgasverdünnung 1:1,6; $B_R = 6,0 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, $t_m = 11 \text{ d}$, $c_{FS} = 3,1 \text{ g l}^{-1}$	65
Bild 2-22:	Messfile zur Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Rübensilage; Messgasverdünnung 1: 100; $B_R = 0,7 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, $t_m = 78 \text{ d}$, $c_{FS} = 1,38 \text{ g l}^{-1}$	66

Bild 2-23: Messfile zur Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Rübensilage; Messgasverdünnung 1: 100: $B_R = 1,4 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, $t_m = 78 \text{ d}$, $c_{FS} = 2,5 \text{ g l}^{-1}$	66
Bild 2-24: PCA-Analyse einer Serie von Messungen an einem Bioreaktor mit Rinder- Gülle bei Stoßbelastungen mit Kosubstrat.....	67
Bild 2-25: vergorene Rindergülle ohne Propionsäurezugabe	68
Bild 2-26: vergorene Rindergülle; Propionsäuregehalt: $0,5 \text{ g l}^{-1}$	68
Bild 2-27: vergorene Rindergülle; Propionsäuregehalt: 1 g l^{-1}	69
Bild 2-28: Reaktion der selektiven Metalloxid-Sensoren auf die Zudosierung von Propionsäure in ausgefauter Rindergülle	69
Bild 2-29: vergorene Schweinegülle; Propionsäuregehalt: 1 g l^{-1} ; Messung am BTN	70
Bild 2-30: Reaktion der als selektiv zu erwarteten Metalloxid-Sensoren auf unter- schiedliche Gehalte an Karbonsäuren beim Übersäuerungsversuch von Schweinegülle	70
Bild 2-31: Verläufe des Propionsäuregehaltes und des Signals an Sensor 2 bei der gezielten Übersäuerung von Rindergülle mit Kosubstraten	71
Bild 2-32: Abhängigkeit des Signals an Sensor 2 von der Propionsäurekonzentration.....	72
Bild 2-33: Vergleich der Verläufe des modellierten und tatsächlichen Propionsäure- Gehaltes	72
Bild 2-34: Korrelation zwischen GC- und PEN-Propionsäurekonzentration.....	73
Bild 2-35: PLS-Analyse in einer Darstellung in Form einer Punktgrafik, alle 10 Sensoren Bei statistischer analyse verwendet	75
Bild 2-36: PLS-Analyse wie in Bild 2-31 , nur Sensoren 1, 2 und 7, Punktgraphik kaum ver- ändert.....	76
Bild 2-37: Gemessene Propionsäure Konzentration mit Darstellung der nach der PLS- Methode aus den Sensorsignalen berechneten Werte	76
Bild 2-38: Vergleich der mit der PLS vorhergesagten Werte und den mittels Gas- Chromatographie ermittelten Propionsäurekonzentrationen.....	77
Bild 2-39: Gültigkeit des aus Sensor 1 und 10 abgeleiteten Modells zur Bestimmung des Propionsäuregehaltes (vgl. Bild 2-33)	78
Bild 2-40: Selektivität von Sensor 2	79
Bild 2-41: Prototyp der elektronischen Nase zum Einsatz an Biogasanlagen „Biogasnase“	80
Bild 2-42: Prototype of the electronic nose for the use in biogas plants „biogas nose“	82

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2- 1: Untersuchte Parameter nach DIN	45
Tabelle 2- 2: Stoffkennwerte der untersuchten Schweinegülle im Praxisbetrieb	46
Tabelle 2- 3: Stoffkennwerte der untersuchten Kosubstrate	46
Tabelle 2- 4: Belastungsstufen und Leistungsparameter bei der Fermentation von Schweinegülle im 8,2 l Laborfermenter bei 35°C.....	47
Tabelle 2- 5: Analysenwerte der Mischungen aus Schweinegülle mit Speiseresten	47
Tabelle 2- 6: Prozessparameter bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Speiseresten	48
Tabelle 2- 7: Analysen der Mischungen aus Rübensilage und Maissilage mit Schweinegülle	49
Tabelle 2- 8: Prozessparameter bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 25 % Rübensilage	50
Tabelle 2- 9: Belastungsstufen und Leistungsparameter bei der Kofermentation von Schweinegülle mit 7 % Maissilage im 2,5 l Fermenter	51
Tabelle 2-10: Stoffkennwerte der untersuchten Rindergülle aus Praxisanlagen	52
Tabelle 2 -11: Stoffkennwerte der untersuchten Kosubstrate	52
Tabelle 2-12: Leistungsparameter bei der Fermentation von Schweinegülle (SG) sowie in Kofermentation mit Rübensilage bei drei verschiedenen oTS-Raumbelastungen	57
Tabelle 2-13: Analysenergebnisse der untersuchten Substrate	57
Tabelle 2-14: Übersicht Reaktorenbetrieb	58
Tabelle 2-15: beprobte Praxisanlagen zur Biogaserzeugung	61
Tabelle 2-16: Vergleich des PLS-Modells mit den im Labor gemessenen Ergebnissen an Praxisanlagen zur Biogaserzeugung.....	79

**In der Reihe
Bornimer Agrartechnische Berichte**

sind bisher erschienen:

Heft 1	Technik und Verfahren der Landschaftspflege	1992
Heft 2	Beiträge zur Lagerung und Verarbeitung pflanzenbaulicher Produkte	1993
Heft 3	Technik und Verfahren in der Tierhaltung	1993
Heft 4	Technik und Verfahren der Landschaftspflege und für die Verwendung der anfallenden Materialien	1994
Heft 5	Verfahrenstechnik der Aufbereitung, Lagerung und Qualitätserhaltung pflanzlicher Produkte	1994
Heft 6	Biokonversion nachwachsender Rohstoffe und Verfahren für Reststoffbehandlung	1994
Heft 7	Preußische Versuchs- und Forschungsanstalt für Landarbeit und Schlepperprüffeld in Bornim 1927 bis 1945	1995
Heft 8	Qualitätssicherung und Direktvermarktung	1996
Heft 9	Konservierende Bodenbearbeitung auf Sandböden	1996
Heft 10	Anwendung wärme- und strömungstechnischer Grundlagen in der Landwirtschaft	1996
Heft 11	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1996	1996
Heft 12	Aufbereitung und Verwertung organischer Reststoffe im ländlichen Raum	1996
Heft 13	Wege zur Verbesserung der Kartoffelqualität durch Verminderung der mechanischen Beanspruchung	1997
Heft 14	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1997	1997
Heft 15	Technische und ökonomische Aspekte der Nutztierhaltung in großen Beständen	1997
Heft 16	11. Arbeitswissenschaftliches Seminar	1997
Heft 17	Nachwachsende Rohstoffe im Land Brandenburg Stand Aktivitäten und Perspektiven einer zukunftsfähigen und umweltgerechten Entwicklung	1998
Heft 18	Qualität von Agrarprodukten	1998
Heft 19	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1998	1998
Heft 20	Beiträge zur teilflächenspezifischen Bewirtschaftung	1998
Heft 21	Landnutzung im Spiegel der Technikbewertung – Methoden Indikatoren, Fallbeispiele	1998

Heft 22	Kriterien der Nachhaltigkeit in der Verfahrensentwicklung für die Nutztierhaltung	1999
Heft 23	Situation und Trends in der Landtechnik / Erneuerbare Energien in der Landwirtschaft	1999
Heft 24	Institut für Landtechnik der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin 1951 bis 1965	1999
Heft 25	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1999 / 2000	2000
Heft 26	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2001	2001
Heft 27	Approaching Agricultural technology and Economic Development of Central and Eastern Europe	2001
Heft 28	6 th International Symposium on Fruit, Nut, and Vegetable Production Engineering	2001
Heft 29	Measurement Systems for Animal Data and their Importance for Herd Management on Dairy Cow Farms	2002
Heft 30	Produktion, Verarbeitung und Anwendung von Naturfasern	2002
Heft 31	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2002	2002
Heft 32	Biogas und Energielandwirtschaft - Potenzial, Nutzung, Grünes Gas TM , Ökologie und Ökonomie	2003
Heft 33	Sozioökonomische Aspekte zu Perspektiven des Offenlandmanagements	2003
Heft 34	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2003	2003
Heft 35	Energieholzproduktion in der Landwirtschaft Potenzial, Anbau, Technologie, Ökologie und Ökonomie	2004
Heft 36	High-Tech Innovationen für Verfahrensketten der Agrarproduktion. Statusseminar 2003	2004
Heft 37	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2004	2004
Heft 38	Die Landmaschinenprüfung in der DDR 1951-1991 und ihre Vorgeschichte	2004
Heft 39	Energieverlust und Schimmelpilzentwicklung bei der Lagerung von Feldholz-Hackgut	2005
Heft 40	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2005	2005
Heft 41	Demonstration der Langzeitwirkung bedarfsorientierter Fungizidbehandlung mit dem CROP-Meter	2005

Heft 42	Biochemicals and Energy from Sustainable Utilization of herbaceous Biomass (BESUB)	2005
Heft 43	Ozontes Waschwasser zur Qualitätssicherung leichtverderblicher Produkte Entwicklung einer <i>Fuzzy-Logic</i> Steuerung des Waschprozesses	2005
Heft 44	Messsystem zur Bewertung des Unkrautvorkommens	2005
Heft 45	Anwendung der Thermographie zur Optimierung der Belüftungssteuerung bei der Lagerhaltung landwirtschaftlicher Produkte	2005
Heft 46	Membranbioreaktor zur Aufbereitung von Schlachthofabwässern Prozesssteuerung von Biogasanlagen mit Kofermentation	2005

Interessenten wenden sich an:

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.
Max-Eyth-Allee 100
14469 Potsdam

Tel.: (0331) 5699-820
Fax.: (0331) 5699-849
E-Mail: atb@atb-potsdam.de

Schutzgebühr: 13,- €