

# Dynamische Regelung von Prozessen zur Vergärung nachwachsender Rohstoffe unter Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor-Arrays

## Schlussbericht zum Verbundvorhaben

Projektträger: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

<b>Förderkennzeichen:</b>	22015905	ATB
	22016705	BAM
	22016605	Airsense

**Projektlaufzeit:** 01.08. 2006 bis 31.12.2009

**Bearbeiter:**

ATB:	Projektleiter Prof. Dr. agr. habil. B. Linke Dipl. Ing. I. Baumstark, Dr. rer. agr. J. Mumme
BAM:	Dr. rer. nat. Roland Becker
Airsense:	Dr.-Ing. A. Walte Dipl.-Ing. W. Münchmeyer

## Inhaltsverzeichnis

### Abkürzungsverzeichnis

### Symbolverzeichnis

<b>1</b>	<b>Kurzdarstellung</b>	<b>6</b>
1.1	Aufgabenstellung	6
1.2	Voraussetzungen	6
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	7
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand	7
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	8
<b>2</b>	<b>Eingehende Darstellung</b>	<b>9</b>
2.1	Ergebnisse des Projektes	9
2.1.1	Einleitung und Stand des Wissens	9
2.1.2	Dynamik der Propionsäure im Rührkesselfermenter unter verschiedenen Prozess- und Belastungsbedingungen als Grundlage für eine Regelstrategie (ATB)	12
2.1.2.1	Material und Methoden	12
2.1.2.2	Methanausbeute im einfachen Gärtest	21
2.1.2.3	Kontinuierliche Langzeitversuche in Rührkesselfermenter	22
2.1.2.4	Möglichkeiten und Grenzen einer propionsäurebasierten Regelung des Biogasprozesses	31
2.1.3	Kalibrierung und Validierung des Verfahrens zur Quantifizierung von Propionsäure mittels Gas-Sensor-Array (BAM)	36
2.1.3.1	Vorbemerkung	36
2.1.3.2	Analytik flüchtiger Karbonsäuren in Gärlösungen mittels Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HS-GC/MS)	37
2.1.3.3	Untersuchungen mit dem Vorläufermodell PEN2	43
2.1.3.4	Puffersysteme und Kalibriereset	44
2.1.3.5	Signalaktive Begleitstoffe	45
2.1.3.6	Zukünftige Arbeiten mit einem Prototyp für ein Gas-Sensor-Array	54
2.1.3.7	Ausblick	56
2.1.4	Optimierung der Hard- und Software des Gas-Sensor-Arrays zur Propionsäurebestimmung (Airsense)	57
2.1.4.1	Probenahme	57
2.1.4.2	Gas-Sensor-Array PEN	58
2.1.4.3	IMS basiertes Gasdetektorarray GDA2	59
2.1.4.4	Voruntersuchungen	60
2.1.4.5	Aufbau „Prototyp 1“	62
2.1.4.6	Aufbau „Prototyp 2“	64
2.1.4.7	Aufbau „Prototyp 3“	65

2.1.4.8	Aufbau „Prototyp 4“	68
2.1.4.9	Anpassung der Funktion des Messsystems an die Anforderungen der Biogasanlagen-Betreiber	74
2.2	Verwertbarkeit der Ergebnisse	74
2.3	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	75
2.4	Veröffentlichung der Ergebnisse	75
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>77</b>
	<b>Anlage</b>	<b>81</b>
<b>I</b>	<b>Erfolgskontrollbericht</b>	<b>81</b>
I.1	Beitrag zu förderpolitischen Zielen	81
I.2	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und gesammelte Erfahrungen	81
I.3	Fortschreibung des Verwertungsplans	83
I.4	Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben	83
I.5	Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer	84
I.6	Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung	84
<b>II</b>	<b>Kurzfassung (Berichtsblatt)</b>	<b>84</b>

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
ATB	Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
BCN	Biogas Crops Netzwerk
CH <sub>4</sub>	Methan
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
ES (AC)	Essigsäure (Acetat)
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
FOS/TAC	Flüchtigen Organischen Säuren/ Total Alkalische Carbonate
GasNZV	Gasnetzzugangsverordnung
GC	Gaschromatograph
H <sub>PS</sub>	nicht dissoziierter Anteil der Propionsäure
H <sub>AC</sub>	nicht dissoziierter Anteil der Essigsäure
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie
HS-GC/MS	Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
LF	Leitfähigkeit
MS	Maissilage
MOS	Metalloxidsensoren
n	Anzahl der untersuchten Proben
NH <sub>4</sub> -N	Ammonium-Stickstoff
N <sub>ges</sub>	Gesamtstickstoff
oTS	organische Trockensubstanz
PF	Pilotfermenter
PS	Propionsäure
RG	Rindergülle
SG	Schweinegülle
TS	Trockensubstanz

## Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	-	Koeffizient der Kurvenanpassung
b	-	Koeffizient der Kurvenanpassung
c	-	Koeffizient der Kurvenanpassung
$m_0$	$\text{kg d}^{-1}$	Zulaufmasse
$m_A$	$\text{kg d}^{-1}$	Ablaufmasse
$c_0$	$\text{g kg}^{-1}$	Zulaufkonzentration
$c_A$	$\text{g kg}^{-1}$	Ablaufkonzentration
$Q_B$	$\text{l d}^{-1}$	Biogasmenge
$\rho$	$\text{g l}^{-1}$	Zulaufdichte
$V_R$	l	Fermentervolumen
$t_m$	d	Mittlere hydraulische Verweilzeit
$B_R$	$\text{g l}^{-1} \text{d}^{-1}$	Raumbelastung
$B_{R,\text{krit}}$	$\text{g l}^{-1} \text{d}^{-1}$	kritische Raumbelastung, Beginn Versäuerung
k	$\text{d}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
t	d	Zeit
$T_1$	K	absolute Temperatur bei Gasvolumen $v_1$
$v_1$	l	Volumen bei der Temperatur $T_1$ und dem Druck $p_1$
$p_1$	mbar	Luftdruck des Gases bei Volumen $v_1$
$p_w$	mbar	Dampfdruck des Wassers bei $T_1$
$v_0$	l	Volumen des Gases im Normzustand
$p_0$	mbar	Normdruck: 1013,25
$T_0$	K	Normtemperatur: 273,15
r, $r_B$	$\text{l l}^{-1} \text{d}^{-1}$	Biogasbildungsrate
$y_B$	$\text{l g}^{-1}$	Biogasausbeute
$y_{\text{CH}_4}$	$\text{l g}^{-1}$	Methanausbeute
$v_{\text{PS}}$	$\text{mg l}^{-1} \text{d}^{-1}$	Propionsäurebildungsgeschwindigkeit
$c_{\text{KS}}$	$\text{g l}^{-1}$	Konzentration flüchtiger Karbonsäuren

# 1 Kurzdarstellung

## 1.1 Aufgabenstellung

Biogasanlagen sind schon heute für viele Landwirtschaftsbetriebe ein wichtiges Standbein für die Einkommenssicherung und leisten im künftigen Mix der regenerativen Energiequellen einen wichtigen Beitrag. Voraussetzung hierfür sind vor allem die weitere Erschließung von Gärsubstraten wie z. B. Gülle, Stallmist, organische Reststoffe aus der Agro- und Lebensmittelindustrie und Biogaspflanzen sowie ein zuverlässiger Betrieb des Biogasfermenters. Besonders wenn energiereiche Gärsubstrate zum Einsatz kommen, kann es zur allmählichen Übersäuerung des Fermenterinhalt und zur Akkumulation von Propionsäure mit deutlicher Hemmung bis zur Einstellung der Biogasproduktion kommen. Ziel des Verbundvorhabens ist diese Entwicklung einer dynamischen Regelstrategie auf Basis des Einsatzes eines zu entwickelnden Gas-Sensor-Arrays zur einfachen und kostengünstigen Ermittlung des Propionsäuregehalts in Biogasfermentern. Dadurch soll die Stabilität und Leistungsfähigkeit des Prozesses der Biogasbildung erhöht werden. Partner im Verbundvorhaben sind das Leibniz-Institut für Agrartechnik Bornim e.V. (ATB), die Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) und die Airsense Analytics GmbH mit den Teilaufgaben a) Entwicklung einer propionsäurebasierten Regelstrategie für den Biogasprozess (ATB), b) Kalibrierung und Validierung des Verfahrens zur Quantifizierung von Propionsäure mittels Gas-Sensor-Array (BAM) und c) Optimierung der Hard- und Software des Gas-Sensor-Arrays zur Propionsäurebestimmung (Airsense).

## 1.2 Voraussetzungen

Die Bedingungen für die Erzeugung von Biogas in der Landwirtschaft haben sich seit der letzten Novellierung des EEG seit dem 1.1.2009 noch einmal deutlich verbessert. Neben dem bis dahin gezahltem Bonus für nachwachsende Rohstoffe erhalten die Landwirte darüber hinaus, gestaffelt nach Anlagengröße, zusätzlich einen Güllebonus, wenn die Gärsubstratmischung mindestens 30 Masseprozent Gülle enthält. Diese und andere Maßnahmen zur verbesserten Wärmenutzung sind wesentliche Impulse für die Erschließung wichtiger Gärsubstrate und zur Reduzierung klimarelevanter Methanemissionen aus der Landwirtschaft. Verbessert wurden auch die Biogas-Einspeisemodalitäten in der Gasnetzzugangsverordnung (GasNZV), so dass auch die Biogas-Verwendungsseite einen neuen Rechtsrahmen erhielt. Es besteht nunmehr für die Erzeugung und Verwendung von Biogas als Erdgassubstitut ein durchgängiges neues Regularium, welches den Biogasproduzenten und den Gasnetzbetreibern einen verlässlichen Investitionsrahmen bietet. Damit haben sich die Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde während des Vorhabens gegenüber der Darstellung im Projektantrag deutlich verbessert.

### 1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Vergleich mit der Planung zum Ablauf des Verbundvorhabens zeigt, dass der überwiegende Teil der Arbeitspakete von den Projektpartnern bearbeitet wurde. Bei der Entwicklung des Prototypen des Gas-Sensor-Arrays zur Propionsäurebestimmung sind jedoch, bedingt durch die sich im Verlauf der Projektbearbeitung aufgetretenen Änderungen in der Anforderung an das Messsystem Verzögerungen aufgetreten. Damit konnte der erst zum Ende der Projektlaufzeit entwickelte Prototyp nicht kalibriert werden. Die hierzu von der BAM bis Dezember 2008 durchgeführten Arbeiten zur Analytik von flüchtigen Fettsäuren und den potentiell signalaktiven Begleitstoffen mussten deshalb mit einem Vorgängermodell Gas-Sensor-Arrays durchgeführt werden. Hieraus ergaben sich auch Einschränkungen für die Anpassung der Funktion des Messsystems an die Anforderungen von Biogasbetreibern. Die Projektpartner haben sich auf regelmäßigen Arbeitstreffen über den aktuellen Bearbeitungsstand informiert. Die Ausgaben für Verbrauchsmaterialien und Investitionen entsprechen weitgehend den angesetzten Werten.

### 1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Für eine sicherere Prozessführung bei der Vergärung organischer Substanzen werden verschiedene Ansätze verfolgt. Der zurzeit übliche Standard in landwirtschaftlichen Biogasanlagen sind die Erfassung der Substrat- und Gasströme, der Stromproduktion sowie die Aufzeichnung der Fermentertemperatur und der Gaszusammensetzung (FNR 2010). Aussagen über den Gärprozess selbst mit seiner Vielzahl an Mikroorganismen, Zwischenprodukten und Hemmfaktoren sind damit jedoch nicht möglich. Ein weiterer Ansatz ist die Nutzung von Experten- und wissensbasierten Systemen unter Einbeziehung moderner Regelungsmethoden wie PID-Regler, neuronale Netze oder Fuzzy Logik. Den aktuellen Stand hierzu fasst Liebetrau (2008) zusammen. Teilinformationen über den biologischen Zustand liefert die Analyse des Spektrums flüchtiger Karbonsäuren durch modernen Analyseverfahren wie z. B. Gaschromatograph-Massenspektrometrie GC-MS, Gaschromatograph-Flammenionisationsdetektor GC-FID, Hochdruckflüssig-Chromatographie-Diodenarray-Detektor Fluoreszenz-Detektor HPLC-DAD/FLD sowie Hochdruckflüssig-Chromatographie-Massenspektrometrie HPLC-MS in gut ausgerüsteten Speziallabors. Die zeitliche Verzögerung zwischen Analyse und notwendigem Eingreifen in die Prozesssteuerung offenbart den Wunsch nach onlinefähiger Messtechnik. Hierzu gehören die Nahinfrarotspektroskopie zur Analyse von TS, oTS, pH, flüchtige Fettsäuren und Ammonium (Andree et al. 2008), die Mikrowellenanalytik zur TS Bestimmung (Nacke et al. 2008) sowie Wasserstoffsensoren zur Quantifizierung des in der Prozessflüssigkeit gelösten Wasserstoffs (Zosel et al. 2008). Die Rolle der Propionsäure als Indikator für eine Störung des ausgewogenen Gleichgewichts zwischen Wasserstoff produzierenden und –verbrauchenden Species ist seit langem bekannt (Kaspar u. Wuhrmann, 1978), so dass nach Abtrennen der Feststoffen mit Hilfe von Membranen

und Ansäuern dann die gaschromatographische Analytik der Propionsäure erfolgt. (Pind et al., 2003)

Als Alternative zur relativ aufwendigen GC-Analytik entwickelten Cruwys et al., (2001) für die Erfassung der Karbonsäuren einen Metalloxidhalbleiter als Sensor für die Headspace-Technik mit deren Hilfe nach Optimierung für Essigsäure eine hohe Selektivität erzielt wird. Solche Gassensorenarrays, die in der Regel mit Mustererkennungsoftware gekoppelt sind und auch als elektronische Nasen bekannt sind, werden als Metalloxidsensoren (MOS) oder organische Polymere eingesetzt. Das von der Firma Airsense patentierte Messsystem ist standardmäßig mit 10 unterschiedlichen Metalloxidsensoren bestückt und sollte im Rahmen des Verbundvorhabens auf die speziellen Anforderungen zur Detektion von Propion- und Essigsäure in realen Fermenterhalten angepasst werden.

Der im Verlauf der Bearbeitung vorhanden wissenschaftlich technische Stand aus der entsprechenden Fachliteratur konnte über das Internet durch allgemeine Recherchen sowie über das internationale Wissenschaftsinformationssystem [www.isiknowledge.com](http://www.isiknowledge.com) ausfindig gemacht werden. Nützliche Links zu Industriedatenbanken oder Fachinformationsdiensten sind elektronische Quellen wie [www.zbmed.de](http://www.zbmed.de), [www.dainet.de](http://www.dainet.de) oder [www.fis-elf.de](http://www.fis-elf.de). Für aktuelle Informationen im Bereich der Biogasproduktion waren neben den ausführlichen Veröffentlichungen der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. ([www.fnr.de](http://www.fnr.de)) unter anderem Zusammenstellungen des Fachverbandes Biogas e.V. ([www.biogas.org](http://www.biogas.org))

## 1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während des Vorhabens erfolgte auf verschiedenen Tagungen, Messen und Veranstaltungen ein wissenschaftlicher Erfahrungsaustausch mit Fachkollegen.

So z. B. a) Messe Agritechnica, 9.-15.11.2007 in Hannover b) den Jahrestagungen mit Fachmesse des Fachverbandes Biogas vom 3.2. bis 5.2.2009 in Hannover und vom 2.2. bis 4.2.2010 in Leipzig, c) Biogas-Kongress "Biogas in der Landwirtschaft - Stand und Perspektiven" der FNR und des KTBL am 15. und 16. September 2009 in Weimar, c) 9. Internationale Tagung „Bau, Technik und Umwelt in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung“ Berlin 22.-23. September 2009, d) Internationale Wissenschaftskonferenz „Biogas Science“, Erding, 2. - 4. Dezember 2009

Weiter Kontakte bestanden während der Projektbearbeitung mit anderen Forschergruppen. Hervorzuheben sind der von der Europäischen Union geförderte Verbund EU agrobiogas <http://www.eu-agrobiogas.net/>, das vom BMB+F geförderte Biogas Crops Netzwerk (BCN) <http://www.biogas-network.de/biogas-crops-network-bcn> sowie Partnern aus dem von der FNR geförderten Verbundvorhaben „Standortangepasste Anbausysteme für Energiepflanzen“.

<http://www.nachwachsenderohstoffe.de/index.php?id=1202&idtitel=335>

## 2 Eingehende Darstellung

### 2.1 Ergebnisse des Projektes

#### 2.1.1 Einleitung und Stand des Wissens

Vor dem Hintergrund begrenzter und die Umwelt belastender fossiler Energieträger gewinnt die Erzeugung und Nutzung von Biogas als wichtige Säule für eine nachhaltige Energiewirtschaft zunehmend an Bedeutung. Bis Ende 2010 erwartet der Fachverband Biogas für die Landwirtschaft etwa 5 000 Biogasanlagen in Deutschland mit einer elektrischen Gesamtleistung von etwa 1 900 MW. Als Substrate kommen neben organischen Reststoffen aus der Tierhaltung auch Biogaspflanzen zum Einsatz, die im Gemisch mit Gülle das Hauptsubstrat bilden. Der für die Biogasproduktion überwiegend eingesetzte Fermentertyp ist der Rührkessel, der insbesondere für Gülle und/ oder Gemische mit Biogaspflanzen eine dominierende Rolle spielt. Da im Rührkessel alle für die Biogasbildung notwendigen biochemischen Teilreaktionen nahezu parallel ablaufen, kann die sehr schnell ablaufende Versäuerung der Spaltprodukte aus der Hydrolyse zu einer Akkumulation organischer Säuren führen und bei nicht ausreichend vorhandener Pufferkapazität zu einem Anstieg stark hemmender nicht dissoziierter organischer Säuren führen.

Die messtechnische Begleitung des Biogasprozesses ist deshalb von entscheidender Bedeutung bei der Prozessüberwachung. Sie sichert eine hohe energetische Effizienz der Anlage verbunden mit einem hohen Abbaugrad der zugeführten Biomasse. Standard an derzeitigen Biogasanlagen sind die mengenmäßige Erfassung der Substrat- und Gasströme, der Stromproduktion sowie die Aufzeichnung der Fermentertemperatur und der Gaszusammensetzung (FNR 2010). Damit werden im Wesentlichen nur die Ein- und Ausgangsstoffe charakterisiert. Aussagen über den Gärprozess selbst mit seiner Vielzahl an Mikroorganismen, Zwischenprodukten und Hemmfaktoren, sind in der Folge nur eingeschränkt möglich. So deutet ein starker Rückgang der Methankonzentration oder der Gasbildungsrate unter ansonsten gleichbleibenden Bedingungen zwar auf eine mögliche Störung der Fermentationsprozesses hin, Ursache und gezielte Gegenmaßnahmen lassen sich hiermit jedoch nicht auffindig machen. Entsprechende Probleme treten vor allem in Biogasanlagen auf, deren Substrate bedingt durch einen hohen Energiegehalt, begleitende Hemmstoffe wie Ammonium oder mangelnde Gehalte an Nährstoffen hohe Anforderungen an die Prozessführung stellen.

Der damit ebenfalls steigende Informationsbedarf über das aktuelle Prozessverhalten wird im Wesentlichen über Laboranalysen gedeckt. Während einfache Tests, wie die Bestimmung des pH-Wertes und des Verhältnisses flüchtiger organischer Säuren zum totalen anorganischen Kohlenstoff (FOS/TAC) vor Ort durchgeführt werden können, werden komplexere Methoden als Auftrag an entsprechende Dienstleister

vergeben. Hierzu gehört die Analyse des Gehaltes und der Zusammensetzung der organischen Säuren als ein potenzieller organischer Hemmstoff. Als Analyseverfahren für die organischen Säuren stehen die Gaschromatographie mit massenselektiver (GC-MS) und Flammenionisationsdetektion (GC-FID) sowie Flüssigchromatographie mit diversen gängigen Detektoren (HPLC-DAD/FLD, HPLC-MS) zur Verfügung. Mit der Kombination aus Online-Messtechnik und Laboranalysen ist somit zwar ein umfassenderes Bild des Abbauprozesses möglich, aufgrund des zeitlichen Versatzes und des erhöhten Aufwands kann diese gegenwärtige Situation jedoch nicht als zufriedenstellend bewertet werden. Deshalb befinden sich unterschiedliche Ansätze für neue und onlinefähige Messtechnik in der Entwicklung. Hierzu gehören die Nahinfrarotspektroskopie zur Bestimmung unterschiedlichster Eigenschaften der Prozessflüssigkeit (z. B. TS, oTS, pH, flüchtige Fettsäuren, Ammonium) (Andree et al. 2008), die Mikrowellenanalytik zur Bestimmung der TS-Konzentration in der Prozessflüssigkeit (Nacke et al. 2008) sowie Wasserstoffsensoren zur Quantifizierung des in der Prozessflüssigkeit gelösten Wasserstoffs (Zosel et al. 2008).

Zur Regelung von anaeroben Fermentationsprozessen ist in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Publikationen erschienen. Eine Übersicht gibt Liebetrau (2008). Es werden unterschiedliche Ansätze mit ihren spezifischen Vor- und Nachteilen diskutiert. Hierzu gehören der Vergleich von Experten- und wissensbasierten Systemen sowie die Anwendbarkeit moderner Regelungsmethoden wie der PID-Regler, neuronale Netze oder Fuzzy Logik. Bedingt durch die hohe Komplexität des Gärprozesses verbunden mit dem derzeit geringen Umfang der messtechnischen Datenerfassung werden zurzeit fast ausschließlich Expertensysteme genutzt. Aufgrund der Vorteile wissensbasierter Systeme, vor allem die Automatisierbarkeit und die damit einhergehende Aufwandsminderung ist jedoch zu erwarten, dass deren Anwendung stark zunimmt, sobald Messtechnik und Wissen einen befriedigenden Stand erreicht haben.

Kinetische Untersuchungen des Biogasprozesses zeigten die Eignung von Propionsäure als Indikator für Prozessstörungen (Kaspar u. Wuhrmann, 1978) oder das Verhältnis von Propionsäure zu Essigsäure (Marchaim u. Krause, 1993). Die an Biogasanlagen betriebenen Messsysteme sind jedoch technisch aufwendig und so für den Praxiseinsatz wenig geeignet (Tippe 1998). Aus diesem Grund wurde die Anwendbarkeit von online betriebenen Messsystemen geprüft. Durch eine in-situ Filtrationstechnik wird im Fermenter eine erste Filtration vorgenommen, über weitere Membranstufen und Ansäuern erfolgt dann die gaschromatographische Analytik (GC) von Acetat, Propionat, iso/n-Butyrat und iso/n-Valeriat in Konzentrationsbereichen von 6 bis 3.000 mg/l (Pind et al., 2003). Auch die GC ist aufwendig und daher für den Routineinsatz in der Praxis kaum 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.

Für die Erfassung der Karbonsäuren als Summenparameter wurde ein Metalloxid-halbleiter 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). Gassensorenarrays, welche gekoppelt mit Mustererkennungsoftware 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 CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S oder Methanol auf. Das patentierte Messsystem von Airsense 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, Überwachung von Leckagen in der Industrie und in der Umweltüberwachung eingesetzt. 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. Für die im Projekt anfallenden Arbeiten sind insbesondere die Headspace GC und die Purge & Trap Anreicherung flüchtiger Substanzen für die GC von Bedeutung. Auch wenn der Nachweis der prinzipiellen Online-Fähigkeit bereits erbracht wurde (Pind et al., 2003), so sprechen die hohe Kosten und Aufwendungen für diese Methodiken gegen eine in absehbarer Zeit kommerziell anwendbare Lösung. Eine vergleichsweise einfache und kostengünstige Alternative besteht in der Verwendung von selektiv empfindlichen Metall-Oxid-Sensoren zur Vermessung einer propionsäurehaltigen Gasphase. Dieses Vorhaben soll hierzu einen Beitrag leisten.

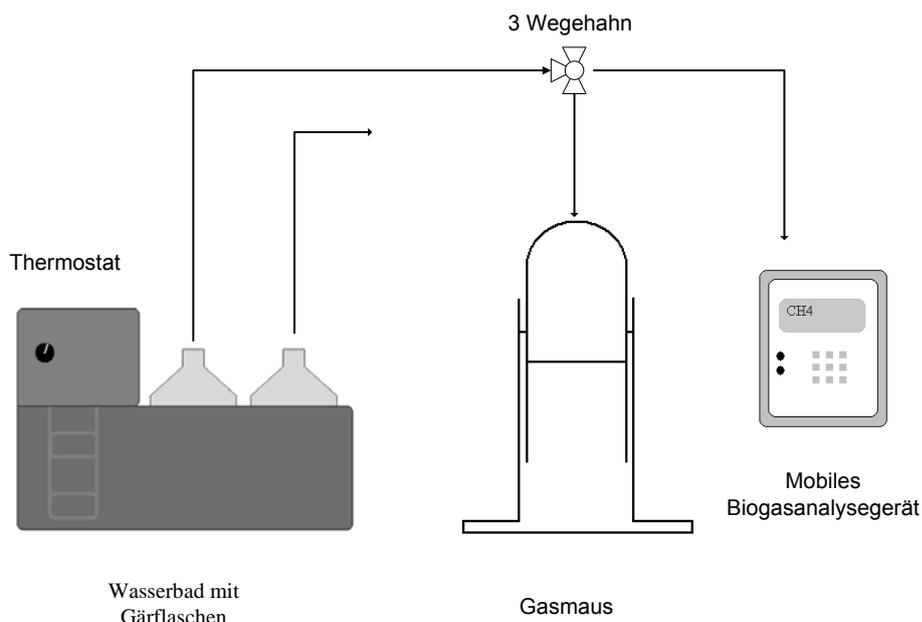
## 2.1.2 Dynamik der Propionsäure im Rührkesselfermenter unter verschiedenen Prozess- und Belastungsbedingungen als Grundlage für eine Regelstrategie (ATB)

### 2.1.2.1 Material und Methoden

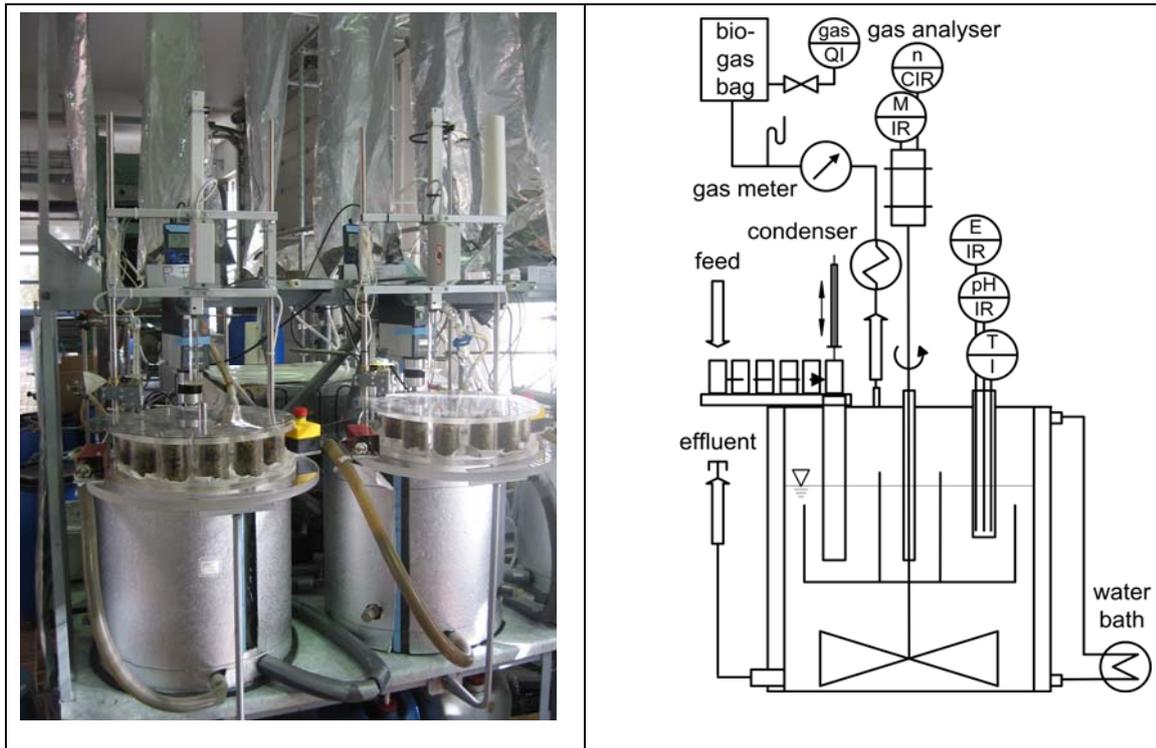
#### Versuche und verwendete Substrate

Das Spektrum der durchgeführten Versuche umfasst den klassischen Gärtest nach VDI 4630 zur Ermittlung des Methanbildungspotenzials (**Abb. 1**) der eingesetzten Substrate und kontinuierliche Langzeitversuche unter Laborbedingungen. Als Fermentertyp für diese Versuche kam der in der Praxis am meisten eingesetzte Rührkesselfermenter zum Einsatz, der quasi-kontinuierlich mit Substrat beschickt wurde. Hierfür standen vier Fermenter mit einem Arbeitsvolumen von 60 Liter zur Verfügung (**Abb. 2**).

Die am ATB aus Acrylglas hergestellten vier Rührfermenter gleicher Bauart hatten eine Höhe von 50 cm und einen Innenraumdurchmesser von 44 cm, so dass ein Bruttovolumen von 76 l zur Verfügung stand. Für die Substratzugabe und den Schutz eingebauter Messinstrumente ist der Fermenterdeckel mit zwei 20 cm langen Rohrstützen (Innendurchmesser 6 cm) ausgestattet. Drei weitere Reaktorkopfanschlüsse sind für den Gasauslass, die Zugabe von Propionsäure und das Rührwerk. Zur Probenentnahme und Volumenregulierung befindet sich ein Ablauf in Nähe des Fermenterbodens. Um die Entnahme des Gärrestes zu erleichtern und Lufteintrag zu minimieren dient ein 40 cm langer mit Stopfen verschließbarer Siliconschlauch als Auslassverlängerung.



**Abb. 1:** Aufbau des Versuchsaufbaus für den einfachen Gärtest nach VDI 4630



**Abb. 2:** Foto von zwei Laborfermentern (links) und Schema der verwendeten vier Fermenter mit Fütterungsautomat (rechts)

In der Bodenmitte verfügt der Fermenter über ein Lager (Acrylglas, Höhe 1,5 cm, Breite 4 cm mit eingeklebter Eisenkugel) für das Rührwerk. Dieses besteht aus einem Doppelpaddel (à 8 x 10 cm) am unteren und einem vierarmigen Anker am oberen Ende eines Stahlrundprofils. Zur luftdichten Durchführung der Rührerachse durch den Deckel dient ein Tauchrohr aus Acrylglas.

Für den Antrieb des Rührwerks wird ein Elektromotor (Heidolph RZR 2102 control Z) verwendet, dessen Drehzahl stufenlos regulierbar ist. Zusätzlich verfügt der Elektromotor über eine Drehmomentmessung, welche im 5-Minuten-Takt über eine Signalmimik (Eigenbau HU Berlin) ausgelesen und in einem PC gespeichert werden kann (Software vom Fachgebiet Agrartechnik der Humboldt-Universität zu Berlin). In Zusammenarbeit mit der gleichen Einrichtung wurde auch ein Konzept zur quasikontinuierlichen Zugabe von Silage entwickelt. Dadurch konnten zeitverteilt bis zu 12 Dosierungen à 40-100 g pro Tag für hohe Raumbelastungen zugegeben werden. Dieser sogenannte Fütterungsautomat wird auf dem Reaktordeckel montiert und besteht aus einem Trommelmagazin mit gefüllten Kartuschen, in denen das Gut verpresst wurde. Über eine Zeitschaltung wird eine Kartusche an die Deckelöffnung des Fermenters herangeführt und mittels eines Stempels in den Reaktionsraum gedrückt. Eine angeschrägte Tauchrohrführung am Reaktordeckel gewährleistet eine nahezu luftentkoppelte Zuführung mit sehr geringem Biogasverlust (ca. 1 Vol.%).

Im Stutzen für die Instrumente befinden sich Sensoren für pH-Wert, Redoxpotenzial und Temperatur. Die automatische Aufzeichnung von pH-Wert und Redoxpotenzial erfolgte stündlich. Die Temperatur im Fermenter wird durch ein am Doppelmantel über isolierte PVC-Schläuche verbundenes Wasserbad (Lauda E100) mit Thermostat und Pumpe reguliert.

Zur Ermittlung der Propionsäuredynamik wurden insgesamt 10 Versuchsvarianten gefahren, die sich hinsichtlich der eingesetzten Substrate und Prozessbedingungen unterschieden (**Tab. 1**). Die Zugabe der konzentrierten Propionsäure (PS, >99,5 %, zur Synthese, Roth) erfolgte über eine Schlauchpumpe (Heidolph Pumpdrive 5201 mit Kopf SP quick d1,6) mit säurefestem Schlauch (PharMed BPT) direkt in den Fermenter. Das Biogas wird bei allen Varianten über PVC-Schläuche geleitet, durch einen Trommelgaszähler (Ritter, TG05/5) mengenmäßig erfasst und in einem Gasbeutel (Tesseraux) entsprechend dem anfallenden Tagesvolumen gesammelt. Für den Fall, dass die produzierte Gasmenge höher ist als das vorhandene Gasbeutelvolumen, kann diese mittels eines hydrostatischen Überdruckventils (Eigenbau) entweichen.

Als Gärsubstrate kamen Rindergülle, Schweinegülle und Maissilage zum Einsatz. Neben der klassischen Kofermentation aus Gülle und Maissilage bei 37°C sollte auch die Biogasgewinnung aus Maissilage als alleiniges Substrat bei 37°C und 55°C geprüft werden.

**Tab. 1:** Versuchsvarianten zur kontinuierlichen Mono- und Kofermentation von Maissilage im Rührkesselfermenter

Varianten	Versuchsziel	Substrate	T
PF_1PS	PS-Dynamik bei PS Zugabe	PS, 50 % * RG, 50 % *MS	37° C
PF_2PS	PS-Dynamik bei PS Zugabe	PS, 50 % * SG, 50 % *MS	37°C
PF_3PS	PS-Dynamik bei PS Zugabe	PS, MS	37°C
PF_4PS	PS-Dynamik bei PS Zugabe	PS, MS	55°C
PF_1A	PS-Dynamik Kofermentation	50 %* RG, 50 %* MS	37°C
PF_2A	PS-Dynamik Kofermentation	50 %* SG, 50 %* MS	37°C
PF_3A	PS-Dynamik Monofermentation	100 % MS	37°C
PF_4A	PS-Dynamik Monofermentation	100 % MS	55°C
PF_3B	PS-Dynamik Monofermentation	100 % MS	37°C
PF_4B	Zugabe von Spurenelementen PS-Dynamik Monofermentation Zugabe von Spurenelementen	100 % MS	55°C

\*oTS-Anteil der jeweiligen Substrate an der oTS-Gesamtbelastung

Im Verlauf der bis zu 400 Tagen dauernden Versuche wurden die verwendeten Substrate, der Fermenterinhalt (Gärrest), das produzierte Biogas analytisch verfolgt sowie Messwerte direkt am Fermenter aufgenommen (**Tab. 2**).

**Tab. 2:** Parameter der physikalischen und chemische Analysen der prozessbeteiligten Stoffe sowie Messwerte der Fermenter

Substrat	Gärrest	Fermenter	Biogas
TS	TS	Temperatur	CH <sub>4</sub>
oTS	oTS	pH	CO <sub>2</sub>
Karbonsäure C2-C6	Karbonsäure C2-C6	Redoxpotenzial	O <sub>2</sub>
N <sub>ges</sub>	N <sub>ges</sub>		H <sub>2</sub> S
NH <sub>4</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N		H <sub>2</sub>
Leitfähigkeit	Leitfähigkeit		
pH	FOS/TAC		

Bedingt durch die langen Versuchszeiträume mussten Substrate unterschiedlicher Qualität benutzt werden, die auf die bei der Biogasgewinnung relevanten Parameter analysiert wurden (**Tab. 3**). Die eingesetzte Maissilage wurde für die Versuchsdauer luftdicht verschlossen in 60-Liter-Fässern bei 4°C sowie nach dem Öffnen in 10-Liter-Behältern bei -20°C gelagert. Wirtschaftsdünger wurden ebenfalls luftdicht verschlossen in 5-Liter-Kanistern (Schweinegülle) sowie 2,5-Liter-Weithalsflaschen (Rindergülle) bei 4°C gelagert.

**Tab. 3:** Mittelwerte und Standardabweichungen der Substratanalysen für die Versuchsvarianten (\* bedeutet  $\pm$ )

Varianten/Substrate	n	pH.	LF mS cm <sup>-1</sup>	TS % FM	oTS % FM	ES g kg <sup>-1</sup> FM	PS g kg <sup>-1</sup> FM	NH <sub>4</sub> -N mg kg <sup>-1</sup> FM	N <sub>ges</sub> mg kg <sup>-1</sup> FM
PF_1PS/ RG	5	6,49 ± 0,16	10,02 ± 1,45	12,29 ± 0,40	10,26 ± 0,32	6,8 ± 1,14	2,26 ± 0,42	1602 ± 267	4776 ± 644
PF_2PS/SG	5	7,44 ± 0,16	18,89 ± 1,50	8,77 ± 0,48	6,57 ± 0,42	3,49 ± 0,50	1,17 ± 0,31	3196 ± 453	4971 ± 1662
PF_1PS bis 4PS/ MS	3	3,62 ± 0,10	1,85 ± 0,03	33,80 ± 1,07	32,47 ± 1,02	4,61 ± 0,74	0,16 ± 0,1	435 ± 23	5750 ± 173
PF_1A/RG	5	6,74 ± 0,51	13,86 ± 2,20	10,94 ± 0,56	8,24 ± 0,47	5,28 ± 0,96	1,78 ± 0,45	1509 ± 78	3766 ± 260
PF_2A/SG	6	7,74 ± 0,19	20,33 ± 5,74	7,5 ± 2,94	5,59 ± 2,32	3,00 ± 1,76	1,18 ± 0,63	3600 ± 747	5780 ± 1160
PF_1A bis 4A/MS	5	3,64 ± 0,03	1,8 ± 0,06	33,76 ± 0,75	32,49 ± 0,86	4,61 ± 0,75	0,44 ± 0,31	478 ± 97	5159 ± 981
PF_3 und 4B/MS	7	3,78 ± 0,07	1,54 ± 0,17	34,48 ± 0,96	32,85 ± 1,03	5,28	0,04	322 ± 121	4390 ± 1091
Impfschlamm *	1	7,63	19,96	3,94	2,61	-	-	1960	3100

\* für Gärtests nach VDI 4630

## Analytische Untersuchungsmethoden

### *Bestimmung der Trockensubstanz*

Unter der Trockensubstanz (TS), die in Prozent der Frischmasse (FM) angegeben wird, wird die Summe aller nichtflüchtigen Bestandteile verstanden. Hierzu gehören im Wesentlichen Lipide, Kohlenhydrate, Proteine und Mineralstoffe. Zur Bestimmung des TS-Gehaltes wird die frische Probe bis zur Gewichtskonstanz mindestens 15 Stunden bei 105°C im Trockenschrank getrocknet und wie folgt berechnet:

$$TS [\% FM] = \frac{\text{Auswaage [g]} \cdot 100}{\text{Einwaage [g]}}$$

### *Bestimmung der organischen Trockensubstanz*

Die Trockensubstanz enthält nicht verbrennbare Mineralien und verbrennbare organische Substanzen, die sogenannte organische Trockensubstanz (oTS). Sie wird in Prozent der Frischmasse angegeben. Um den oTS-Anteil zu bestimmen, wird die vorher getrocknete Probe im Muffelofen bei 550°C verascht, der Ascherückstand ausgewogen und der oTS-Wert wie folgt berechnet:

$$oTS [\% FM] = \left( 1 - \frac{\text{Auswaage [g]}}{\text{Einwaage [g]}} \right) \cdot TS [\% FM]$$

### *Bestimmung der Karbonsäuren*

Karbonsäuren wie z. B. Essigsäure (ES), Propionsäure (PS), Buttersäure (BS) und Valeriansäure (VS) mit Isoformen, Kapronsäure (CS) wurden gaschromatographisch (Gerät: GC 8360 Carlo Erba, Firma Fisons Instruments, Säule: DB-FFAP, Filmdicke: 0,25 µm) mittels eines Flammenionisationsdetektors bestimmt. Die Ermittlung des Gesamtsäurewertes beruht auf der Summation des Essigsäurewertes und der jeweiligen Essigsäureäquivalenzen (Multiplikation mit Molverhältnis zu Essigsäure) der anderen bestimmten Säuren. Eine vorhergehende Probenbehandlung sollte einen Aufschluss und Abtrennung der löslichen Phase von den Partikeln gewährleisten und folgte den Schritten:

#### 1. Einwaage in Zentrifugenglas:

- 5 g frische Probe
- 1 ml Carrez I (300 g ZnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O)
- 1 ml Carrez II (150 g K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3H<sub>2</sub>O)
- 0,5 ml ortho-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85 %, reinst, (Roth)
- 2,5 ml H<sub>2</sub>O dest.

2. Zentrifugieren bei 5.000 U/min, 10 min (Rotina 35R, Firma Hettich)
3. Überstand auf Spritze durch Spritzenfilter (0,2 µm, Minisart-plus, Sartorius, Best.-Nr. 17823Q) aufziehen, 1 ml in ein Gläschen für die GC („GC-Vial“)

#### *Bestimmung des Gesamtstickstoff- und des Ammoniumstickstoffgehaltes*

Beide Methoden wurden nach dem Prinzip von Kjeldahl in Anlehnung an die Vorschrift VDLUFA (MB. Bd.3, Kap. 4.1.1) mit dem Gerät Vapodest 30 der Firma Gerhardt durchgeführt. Dabei wird gegen  $H_2SO_4$  titriert. Bei der Bestimmung des Ammoniumstickstoffgehaltes wird der Probe Magnesiumoxid zugesetzt, wodurch das Ammonium zu Ammoniak umgesetzt wird. Bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes ( $N_{ges}$ ) muss ein Aufschluss mit selenhaltiger Schwefelsäure und einer Erhitzung auf  $400^\circ C$  vorangestellt werden. Hier werden alle in der Probe vorhandenen Bindungsformen des Stickstoffs als Summe aus dem organisch gebundenen Stickstoff, dem Ammonium-Stickstoff (nur gering, da sehr flüchtig) sowie dem Nitrat-Stickstoff ermittelt. Zum berechneten Wert wird der des Ammoniumstickstoffgehaltes addiert, um den Gesamtstickstoffgehalt zu bestimmen. Der mit der folgenden Formel ermittelte Wert ist ein Maß für den Stickstoffgehalt in mg pro kg Einwaage und gilt für die Berechnung beider Werte:

$$N [mg \cdot kg^{-1}] = \frac{H_2SO_4 [ml] - Blindwert [ml]}{Einwaage [g]} \cdot 1400,8$$

#### *Bestimmung des FOS/TAC-Wertes*

Das FOS/TAC-Verhältnis ist der Quotient aus den flüchtigen organischen Säuren (FOS) und dem Carbonatpuffer (TAC). Zunächst wurde der TAC-Wert bestimmt, in dem der Überstand einer zentrifugierten Probe mit Wasser verdünnt und im Anschluss mit 0,5 molarer Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 5,0 titriert wird. Aus der Menge an verbrauchter Schwefelsäure ergibt sich der TAC-Wert unter Einbeziehung der empirischen Formel:

$$TAC = H_2SO_4 [ml] \cdot Verdünnungsfaktor \cdot 250$$

Im Anschluss wird die Vorlage mit Schwefelsäure auf pH 4,4 titriert und der FOS-Wert wie folgt berechnet:

$$FOS = ((H_2SO_4 [ml] \cdot Verdünnungsfaktor \cdot 1,66) - 0,15) \cdot 500$$

#### *Biogasanalytik*

Für die Analyse der Zusammensetzung des Biogases wurden das stationäre Gerät SSM 6000 der Firma Pronova (kontinuierliche Versuche) und das tragbare Gerät GA 94 der Firma Ansyco (Batchgärtests) eingesetzt. Beide verfügen über elektrochemische Sensoren für  $O_2$  und IR-Sensoren für  $CH_4$  und  $CO_2$ . Mit dem SSM 6000 wurden

zusätzlich Werte für H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub> (elektrochemische Sensoren) gemessen. Die Werte wurden an einer Tagesmischprobe aus dem jeweiligen Versuchen ermittelt. Das Volumen wurde mittels eines Trommelgaszählers TG05/5 der Firma Ritter bestimmt und ausgehend von den aktuellen Umgebungsbedingungen auf den Normzustand (VBG) T<sub>0</sub> = 273,1 K und P<sub>0</sub> = 1013,25 mbar mit folgender Formel berechnet:

$$v_0 = v_1 \cdot \frac{(p_1 - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T_1}$$

#### *Messung von pH, Leitfähigkeit, Temperatur und Redoxpotenzial*

Die Ermittlung des pH-Wertes, der Leitfähigkeit und des Redoxpotenzials erfolgte mit dem Umwandler pH 340i der Firma WTW. Die jeweiligen Sensoren waren von Mettler Toledo (pH-Einstabmesskette und Redoxelektrode) und WTW "TetraCon 325" (Leitfähigkeit). Die Temperatur wurde mittels analoger Präzisions-Stockthermomter bestimmt.

#### Berechnungsgrundlagen für Gärtests und Rührfermenterversuche

##### *Methanpotentialbestimmung im einfachen Gärtest*

Für den Versuch wurden 2,5-Liter-Gärflaschen aus Kunststoff verwendet und mit je 1,5 kg Impfgülle (Kontrolle) befüllt. Entsprechend den Vorgaben nach VDI 4630 erfolgte die Zugabe des zu vergärenden Substrates. Die Ansätze wurden stets doppelt und parallel gefahren. Die gebildete Gasmenge wurde täglich über ein kalibriertes getauchtes Gassammelrohr gemessen und die aus dem Substrat stammende Biogasmenge nach VDI 4630 berechnet. Ab einem bestimmten Füllstand im Gassammelrohr wurde Gas abgelassen und mit einem mobilen Gerät (Ansyco GA94) auf den Gehalt an Methan und Kohlendioxid analysiert. Die bei den Batch-Versuchen eingesetzten Impfmaterien stammten in der Regel aus vorhergehenden Versuchen und wurden hinsichtlich ihres pH-Wertes und Gehalts an organischen Säuren analysiert, um einen Vergleich zum Versuchende bezüglich der Prozessstabilität zu ermöglichen.

Für die Berechnung der theoretisch maximal zu erzielenden Methanausbeute wurde die Chapman-Funktion (1) verwendet und für Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine Reaktion erster Ordnung (2) angenommen.

$$y_{CH_4} = y_{CH_4, \max} \cdot (1 - e^{-a \cdot t})^b \quad (1)$$

$$y_{CH_4} = y_{CH_4, \max} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (2)$$

Die Kurvenanpassung erfolgt bei beiden Modellen mit der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate (Solver-Funktion in MS-Excel).

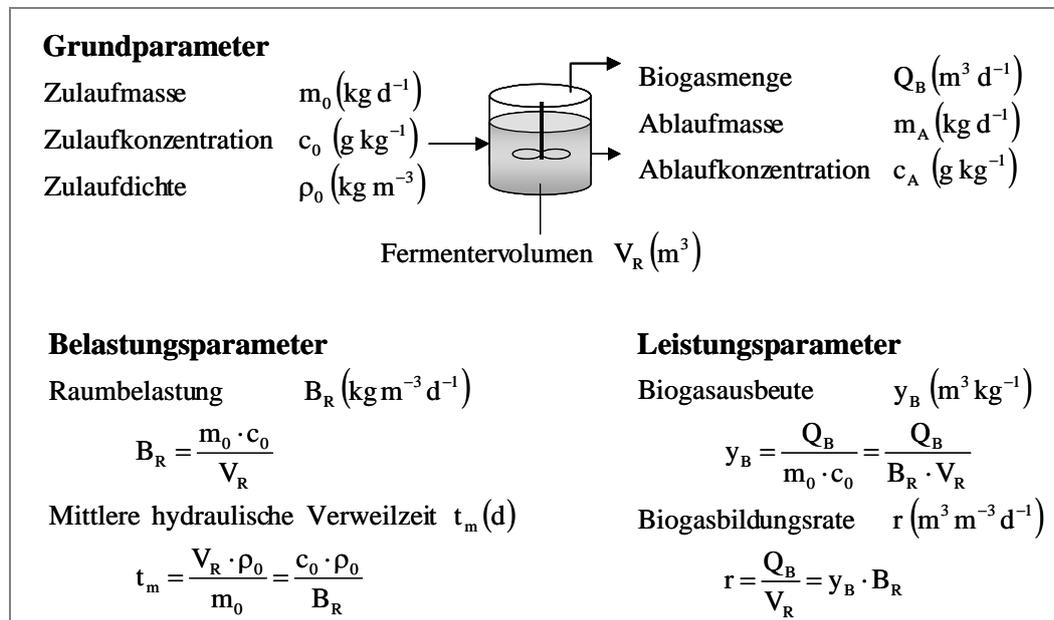
Die sich nach Abbruchkriterium der VDI-Richtlinie 4630 ergebende Methanausbeute kann aus der Methansummenkurve und der zugehörigen Grenzzeit entsprechend (3)

berechnen werden (Mähnert 2008). Grundlage hierfür ist eine Anpassung der Methansummenkurve nach (1) und die Bildung der ersten Ableitung der Funktionsgleichung, die der Methanbildungsrate entspricht.

$$t_{\text{Grenz}} = -\frac{1}{b} \cdot \ln\left(\frac{1}{100 \cdot b \cdot c + 1}\right) \quad (3)$$

### Berechnungsgrundlagen Rührfermenter

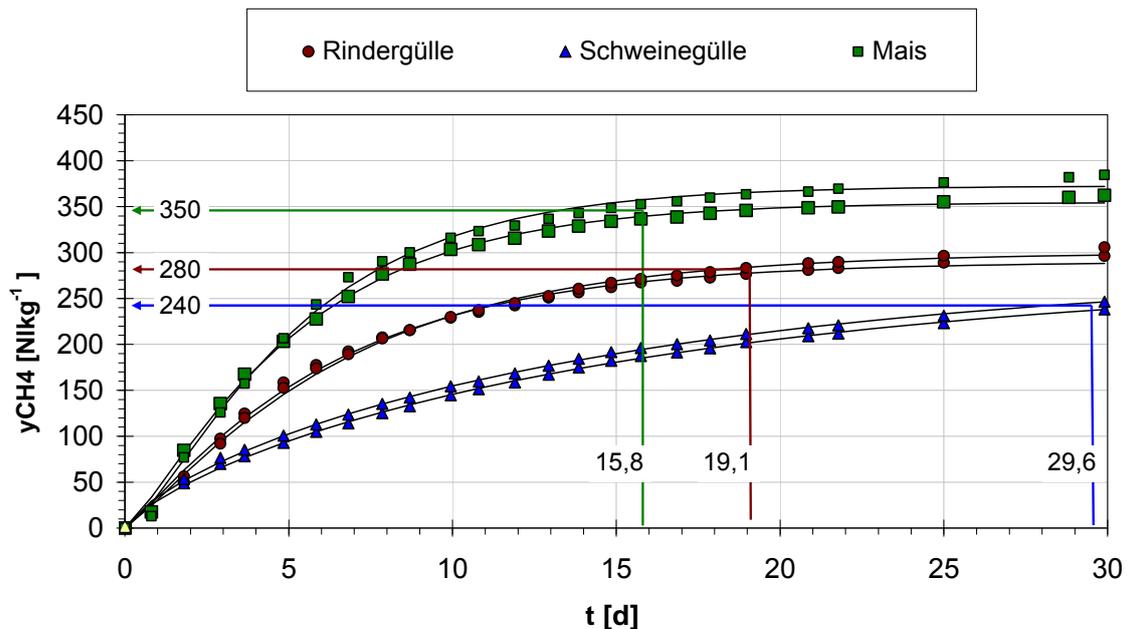
Rührfermenter werden als ideale, kontinuierlich beschickte Rührkessel betrachtet, die ein konstantes Reaktorvolumen besitzen. Im Zulaufmassenstrom sind die zu Biogas umsetzbaren organischen Verbindungen in einer bestimmten Konzentration enthalten. Der Ablaufmassenstrom wird durch den Biogasmassenstrom vermindert und enthält neben Wasser und Mineralien die nicht zu Biogas umgesetzten organischen Verbindungen. Die Bemessung der Rührfermenter erfolgt in der Regel über die Raumbelastung und/oder der mittleren hydraulischen Verweilzeit. Beide Parameter sind über die Zulaufkonzentration verknüpft. Je nach Substrat und Belastung des Fermenters stellt sich eine substratspezifische Biogausausbeute ein, die in der Regel auf die zugeführte organische Trockensubstanz bezogen wird. Die Biogasbildungsrate wird auf das aktive Fermentervolumen bezogen und ist das Produkt aus Biogausausbeute und Raumbelastung (**Abb. 3**).



**Abb. 3:** Grund- und Bemessungsparameter im kontinuierlichen Biogasprozess (Mähnert 2008)

### 2.1.2.2 Methanausbeute im einfachen Gärtest

Für die in den Versuchen eingesetzten Substrate wurde beispielhaft die Methanausbeute im einfachen Gärtest nach VDI 4630 ermittelt. Dabei handelte es sich um Substrate aus den Varianten PF\_1 bis PF\_4 (Tab. 3). Die Methanausbeute im Verlauf der Versuchszeit (**Abb. 4**) entspricht den typischen Methansummenkurven bei denen die Maximalwerte der Methausbeute bei  $t$  gegen unendlich erreicht werden.



**Abb. 4:** Methanausbeuten für Rindergülle, Schweinegülle und Maissilage im einfachen Gärtest, Werte nach der angegebenen Zeit entsprechend VDI 4630

Die zum Zeitpunkt  $t$  jeweils gemessenen Werte wurden mit der Chapman-Funktion (1) angepasst, so dass die zu erwartenden Maximalwerte berechnet werden konnten. Darüber hinaus erfolgte eine Anpassung nach einer Reaktion erster Ordnung (2), um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  zu ermitteln (**Tab. 4**). Während bei Maissilage und Rindergülle die gemessenen Methanausbeuten nach VDI 4630 zwischen 90 % und 98 % bzw. 93 % bis 96 % des Maximalwertes liegen, werden bei Schweinegülle nur etwa 84 % bis 85 % erreicht. Diese Differenzen lassen sich mit der unterschiedlichen Bioverfügbarkeit der eingesetzten Substrate erklären.

**Tab. 4:** Maximal mögliche Methanausbeuten, kinetische Parameter und Koeffizienten der Kurvenanpassung mittel Standardgärtetestverfahren nach VDI 4630 (Variante PS\_1 bis PS\_4) mit den Substraten Rindergülle (RG) Schweinegülle (SG) und Maissilage (MS)

Substrat	T [°C]	Einwaage [gFM]	$y_{\text{CH}_4, \text{max}}$ [l kg <sup>-1</sup> oTS]	k [d <sup>-1</sup> ]	a [d <sup>-1</sup> ]	b
RG a	37	137,0	290,1	0,148	0,173	1,157
RG b	37	130,7	300,0	0,135	0,164	1,197
SG a	37	216,4	281,0	0,086	0,054	0,757
SG b	37	216,5	285,8	0,093	0,057	0,732
MS a	37	42,2	355,5	0,171	0,212	1,276
MS b	37	42,1	374,1	0,161	0,224	1,453
MS a	55	34,7	357,5	0,144	0,321	2,862
MS b	55	34,7	387,5	0,141	0,298	2,569

a und b zwei parallele Ansätze

### 2.1.2.3 Kontinuierliche Langzeitversuche in Rührkesselfermenter

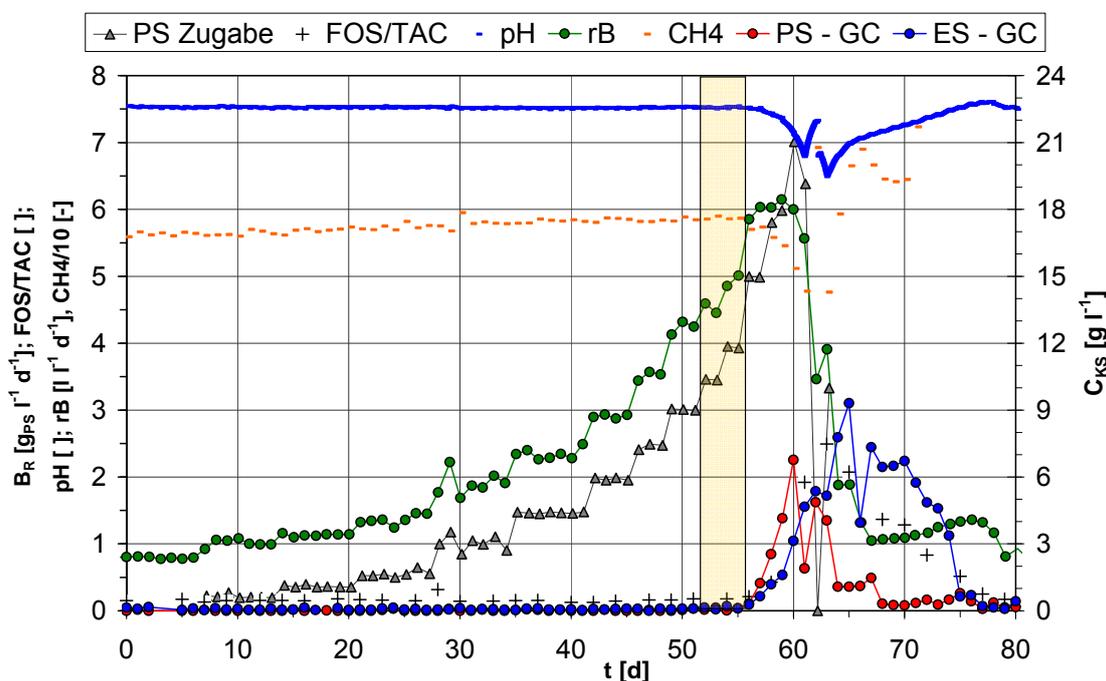
Durch systematische Steigerung der Fermenterbelastung mit organischer Substanz sollte herausgefunden werden, wie die für die Biogasbildung relevanten Prozessparameter auf eine verstärkte Belastung reagieren. Neben Propionsäure und Essigsäure wurden pH-Wert, FOS/TAC, CH<sub>4</sub>-Gehalt im Biogas, Biogasbildungsrate, Biogasausbeute und Ammoniumstickstoff erfasst. Von besonderem Interesse ist jedoch die Dynamik der Propion- und Essigsäure, um Rückschlüsse auf kritische Belastungszustände für die untersuchten Substrate und Prozessbedingungen ziehen zu können.

#### Zugabe von Propionsäure

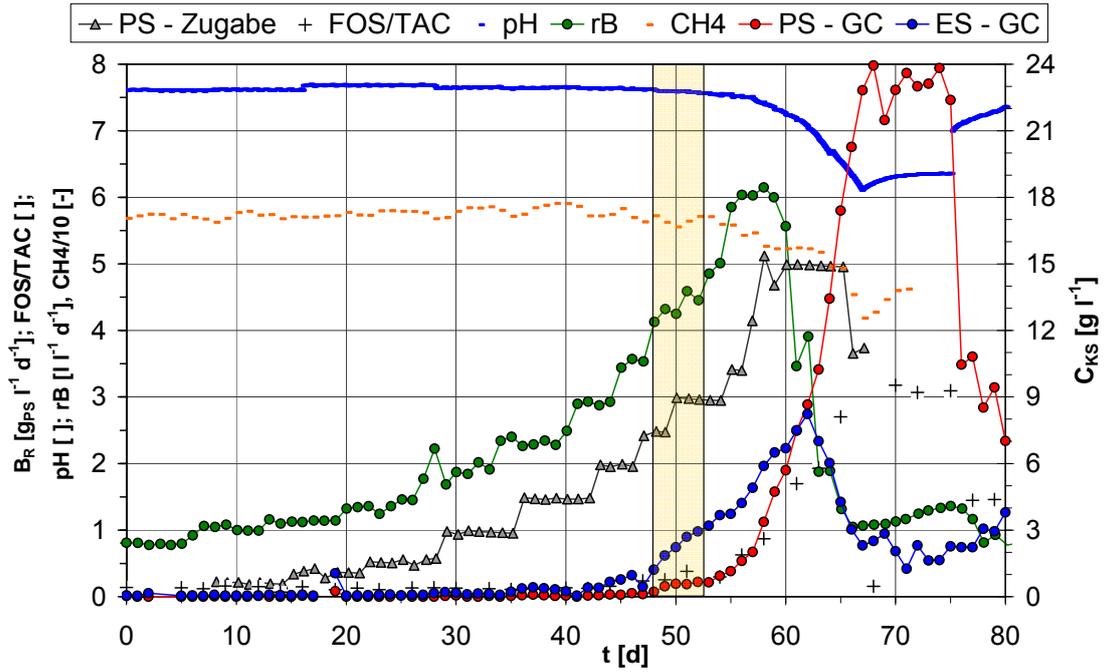
Informationen über die Dynamik und Hemmwirkung von Propionsäure lassen sich zielgerichtet gewinnen, wenn neben der aus dem mikrobiellen Stoffwechsel gebildeten Propionsäure die Fermenter zusätzlich mit Propionsäure belastet werden. Aus der Kinetik dieses zentralen Stoffwechselproduktes lassen sich in Verbindung mit anderen Prozessparametern mögliche Ansätze für eine sichere Prozessführung ableiten. Hierzu wurden die vier Fermenter jeweils auf das Nettoreaktorvolumen von 60 l mit 20 l Rindergülle (RGa), 20 l Schweinegülle (SGa), 10 l Impfschlamm aus den Gärtetes und 10 l Leitungswasser gefüllt. Nach ca. 30 Tagen kontinuierlicher Substratzugabe mit Gemischen Rindergülle/ Maissilage (PF\_1PS), Schweinegülle/ Maissilage (PF\_2PS), sowie nur Maissilage (PF\_3PS und PF\_4pS) als Monofermentation bei einer oTS-Raumbelastung von 1 gl<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> hatte sich die täglich gebildete Biogasmenge auf einen nahezu konstanten Wert eingestellt. Während der anschließenden Belastungssteigerung mit Propionsäure wurde für die untersuchten Varianten (Tab. 1) eine Grundbelastung mit Rindergülle, Schweinegülle und Maissilage von 1 gl<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> beibehalten. Die Substratzugabe fand einmal täglich nach der Entnahme der Probe statt. Ab dem 51ten Versuchstag zum Zeitpunkt t = 0 erfolgte die Zugabe der PS quasikontinuierlich mittels Schlauchpumpe.

Die allmähliche Steigerung der Propionsäure- Raumbelastung hatte bei allen vier Fermentern zunächst auch eine Steigerung der Biogasbildungsrate zur Folge (**Abb. 5 bis 8**). Das bedeutet, dass die zugeführte Propionsäure zu Biogas umgesetzt wird. Bei vollständigem Umsatz der Propionsäure zu Biogas werden je Gramm Propionsäure 0,9 Liter Biogas mit einem Methangehalt von 58 % gebildet. Den aus der Propionsäure stammenden Anteil der Biogasbildungsrate kann man näherungsweise aus der PS-Belastung durch Multiplikation mit dem Faktor 0,9 errechnen. Die Differenz zur gemessenen Biogasbildungsrate wäre dann der Grundbelastung aus Rindergülle, Schweinegülle und Maissilage zuzuordnen.

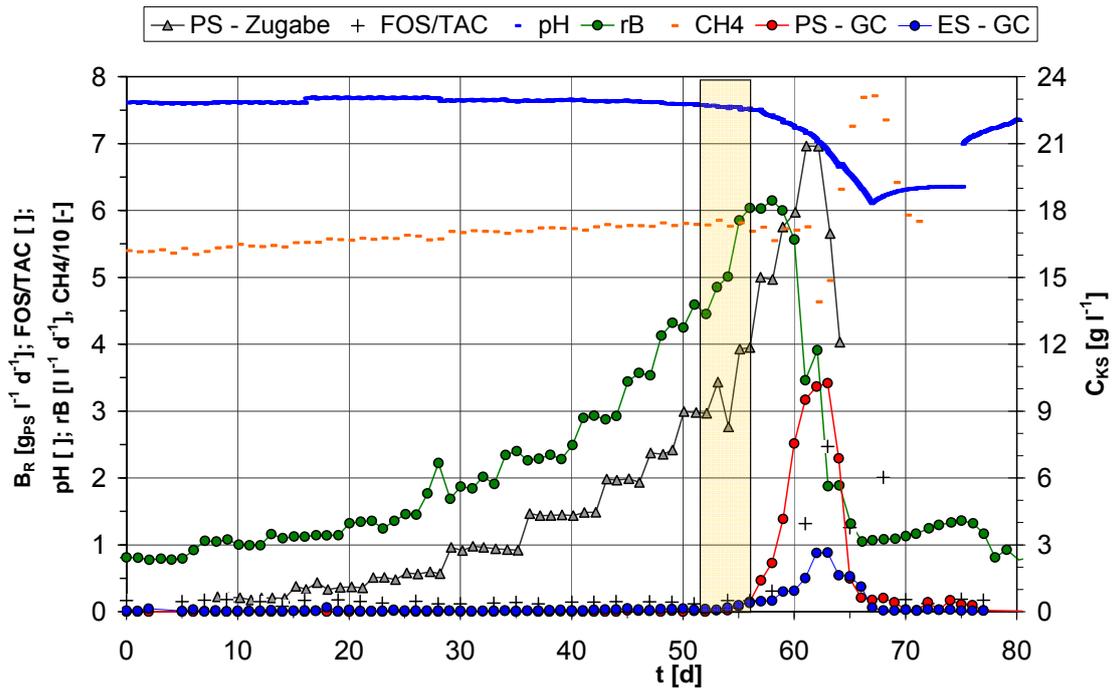
Während bei den mesophil betriebenen Fermentern die Konzentration der Propionsäure noch über einen längeren Zeitraum kaum nachzuweisen war, bewegte sich die Konzentration der Propionsäure im thermophil betriebenen Fermenter PF\_4PS selbst bei geringen PS-Belastungen schon im Bereich zwischen 0,2 und 0,4  $\text{g l}^{-1}$ . Diese höhere Empfindlichkeit gegenüber den mesophil betriebenen Varianten lässt sich vor allem durch Hemmung mit freiem Ammoniak erklären (**Tab. 5**). Zu einem deutlichen Anstieg der PS- Konzentration in den Fermentern kommt es, wenn die PS-Belastung bestimmte Belastungswerte übersteigt. Die Biogasbildungsrate fällt jedoch erst dann deutlich ab, wenn die Akkumulation von Propion- und Essigsäure den pH-Wert und die Pufferkapazität verringert haben.



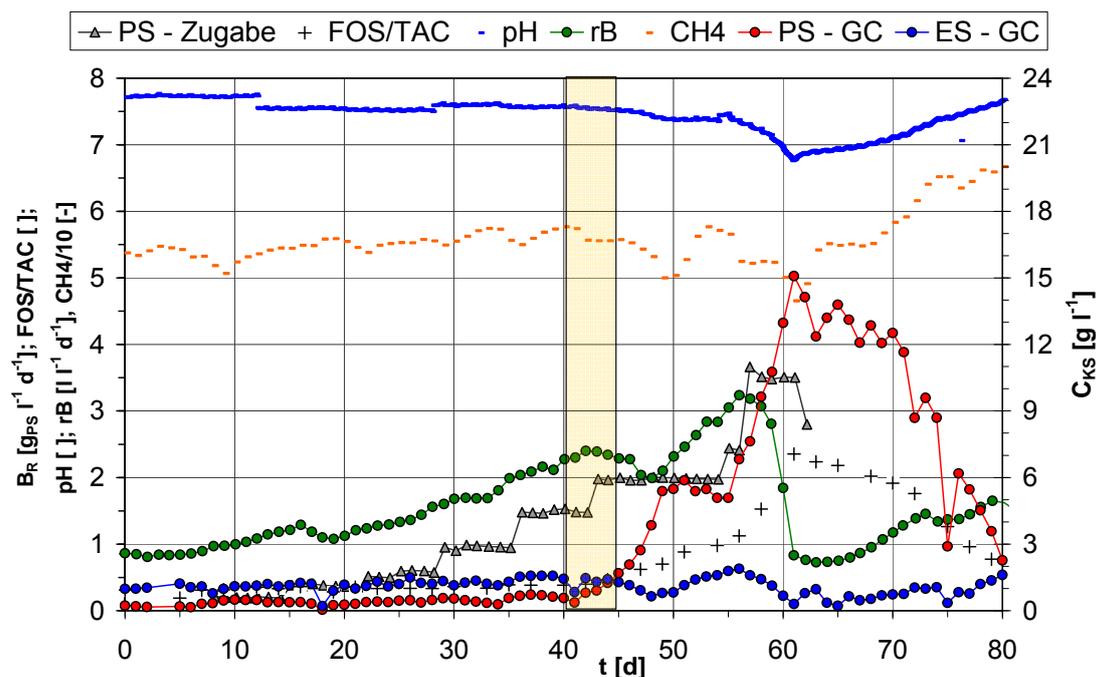
**Abb. 5:** Prozessparameter und Propionsäuredynamik bei Steigerung der PS-Zugabe (Grundbelastung aus Rindergülle und Maissilage  $1 \text{ g l}^{-1} \text{d}^{-1}$ ,  $37^\circ\text{C}$ , Variante PF\_1PS)



**Abb. 6:** Prozessparameter und Propionsäuredynamik bei Steigerung der PS-Zugabe (Grundbelastung aus Schweinegülle und Maissilage  $1 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ,  $37^\circ\text{C}$ , Variante PF\_2PS)



**Abb. 7:** Prozessparameter und Propionsäuredynamik bei Steigerung der PS-Zugabe (Grundbelastung Maissilage  $1 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ,  $37^\circ\text{C}$ , Variante PF\_3PS)



**Abb. 8:** Prozessparameter und Propionsäuredynamik bei Steigerung der PS-Zugabe (Grundbelastung Maissilage  $1 \text{ gl}^{-1}\text{d}^{-1}$   $55^\circ\text{C}$ , Variante PF\_4PS)

Nachdem die PS-Zugabe eingestellt wurde, erfolgte der Abbau der Propionsäure mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Interessant ist, dass selbst eine Konzentrationen von  $23,9 \text{ gl}^{-1}$  innerhalb von 5 Tagen auf Werte um  $7 \text{ gl}^{-1}$  abgebaut wird, obwohl der nicht dissoziierte Anteil der Propionsäure  $\text{H}_{\text{PS}} 580 \text{ mg l}^{-1}$  betrug (Tab. 5). Nach Märkl und Friedmann (2006) sollen schon  $110 \text{ mg l}^{-1}$  zu einer 40%igen Hemmung der Methanproduktion führen. Vermutlich wird die Abbaugeschwindigkeit auch von der Anwesenheit von Spurenelementen beeinflusst, da der Propionsäureabbau bei Monofermentation von Maissilage (PF\_4PS) mit möglichem Spurenelementemangel deutlich langsamer verläuft als bei der Kofermentation mit Schweinegülle (PF\_2PS).

**Tab. 5:** Analysenwerte bei kritischen Belastungsgrenzen mit Propionsäure

Parameter	Einheit	PF 1_PS	PF2_PS	PF3_PS	PF4_PS
$B_{R,krit}$	$\text{gl}^{-1}\text{d}^{-1}$	3,5 bis 4	2,5 bis 3	3,5 bis 4	1,5 bis 2
Ammoniakhemmung					
pH( $\text{NH}_3$ )	-	7,53	7,62	7,58	7,60
$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{mg l}^{-1}$	2068	3454	2233	2543
$\text{NH}_3$	$\text{mg l}^{-1}$	86	176	104	341
Propionsäurehemmung					
pH (PS)	-	6,97	6,22	6,81	6,80
maxPS	$\text{gl}^{-1}$	6,77	23,9	10,25	15,08
max $\text{H}_{\text{PS}}$	$\text{mg l}^{-1}$	30	580	65	95

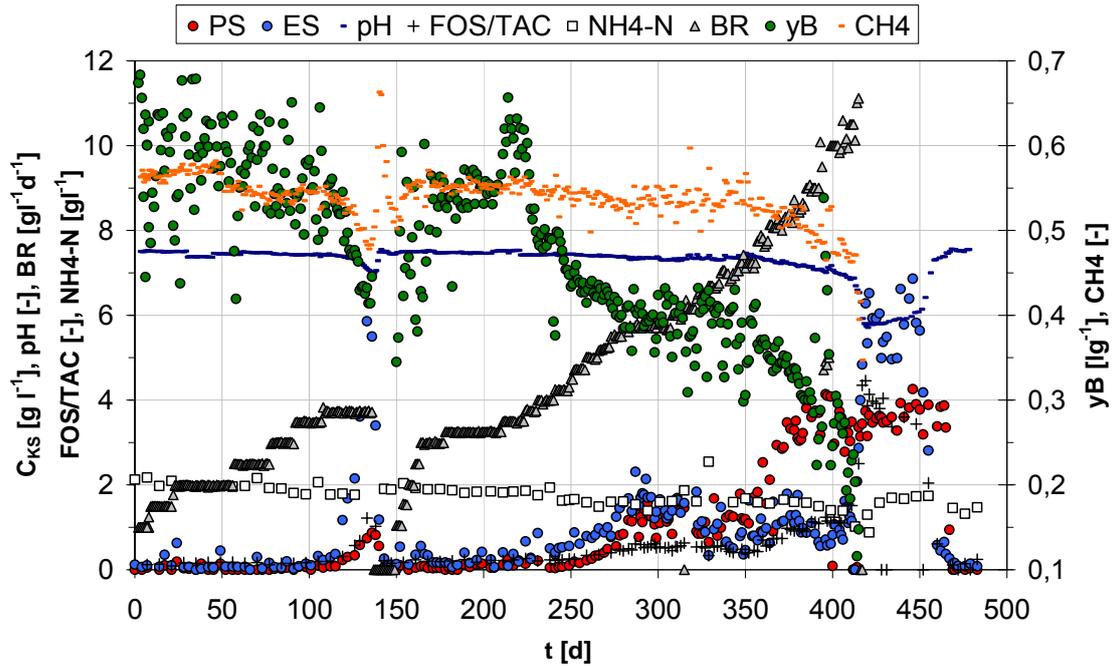
#### Kovertgärung von Rinder,- und Schweinegülle mit Maissilage

Für die Versuche wurden Maissilage und Rindergülle aus der Landesanstalt für Landwirtschaft des Landes Brandenburg Groß Kreutz sowie Schweinegülle aus der Wildberger Schweinefleisch GmbH verwendet. Da die Ausgangsgüllen zum Teil sehr

hohe und nicht typische oTS-Gehalte aufwiesen, wurde mit Wasser für Schweinegülle der oTS-Gehalt auf  $60 \text{ gl}^{-1}$  und für Rindergülle der oTS-Gehalt auf  $75 \text{ gl}^{-1}$  eingestellt. Als Impfgülle wurde der Gärrest aus vorangegangenen Versuchen verwendet nachdem die akkumulierten organischen Säuren fast vollständig abgebaut waren (s. Tab. 3).

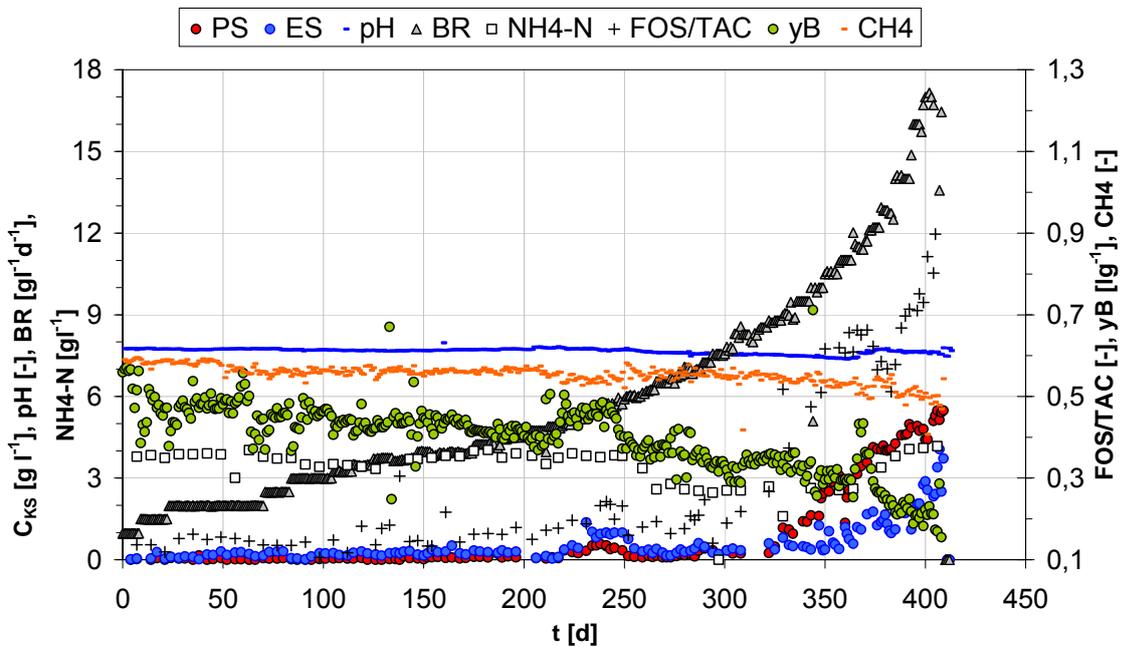
Obwohl bei der Variante PF\_1A (Rindergülle) die Belastung innerhalb von 136 Tagen langsam entsprechend VDI 4630 von  $1 \text{ gl}^{-1}\text{d}^{-1}$  ( $t_m = 122 \text{ d}$ ) auf  $3,75 \text{ goTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  ( $t_m = 33 \text{ d}$ ) gesteigert wurde, musste die Substratzufuhr gestoppt werden. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich der pH-Wert auf 7,0 verringert und Essig- und Propionsäuren waren auf Werte von  $5,9 \text{ gl}^{-1}$  bzw.  $0,9 \text{ gl}^{-1}$  angestiegen. Gleichzeitig waren auch ein Anstieg des FOS/TAC und ein Abfall des Methangehaltes im Biogas festzustellen. Nachdem die Beschickung mit Substrat für 12 Tage eingestellt wurde, die akkumulierten Karbonsäuren abgebaut waren und sich der pH-Wert wieder normalisiert hatte, erfolgte eine zügige Steigerung der Belastung innerhalb von 30 Tagen auf  $3,25 \text{ go TS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Diese Belastung wurde für etwa 30 Tage beibehalten, so dass sich das System wieder stabilisieren konnte. Anschließend erfolgte eine weitere systematische Steigerung der Belastung um wöchentlich  $0,25 \text{ gl}^{-1}\text{d}^{-1}$  bis auf  $11 \text{ goTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  ( $t_m = 11 \text{ d}$ ). Im Säurespektrum ist eine Anreicherung der PS in zwei Schritten zu erkennen. Während in der ersten Anreicherungsphase ab etwa 250 Tage die Bildung der Essigsäure der Propionsäure vorausgeht, verzögert sich die Essigsäureakkumulation in der zweiten Anreicherungsphase. Hier wird die Hemmung der Biogasbildung durch den Rückgang der Biogasausbeute offensichtlich. Diese Hemmung wird deutlich von der Propionsäure angezeigt, aber auch durch einen langsamen Abfall des pH-Wertes, des Methangehaltes im Biogas sowie einem Anstieg des FOS/TAC. Bei einer Propionsäurekonzentration von  $3,6 \text{ l}^{-1}$  kam die Biogasbildung vollständig zum Erliegen. Als Obergrenze der Belastung kann ein Wert von etwa  $6 \text{ gl}^{-1}\text{d}^{-1}$  angegeben werden, allerdings mit einer deutlich reduzierten Biogasausbeute im Vergleich zu geringeren Belastungen (**Abb. 9**).

Bei der Kovergärung von Schweinegülle mit Maissilage (Variante PF\_2A) führt die allmähliche Belastungssteigerung zunächst noch zu keiner Akkumulation von Propion- und Essigsäure. Allerdings geht die Biogasausbeute ab einer Belastung von etwa  $6 \text{ gl}^{-1}\text{d}^{-1}$  deutlich zurück. Die Belastungsgrenze scheint hier bei etwa  $8,5 \text{ gl}^{-1}\text{d}^{-1}$  erreicht zu sein, da bei höheren Belastungen die Propionsäure immer mehr ansteigt, während die Essigsäure mit deutlicher Verzögerung zunimmt.



**Abb. 9:** Prozessparameter und Säurespektren bei der Kofermentation von Rindergülle mit Maissilage, 37°C (Variante PF\_1A)

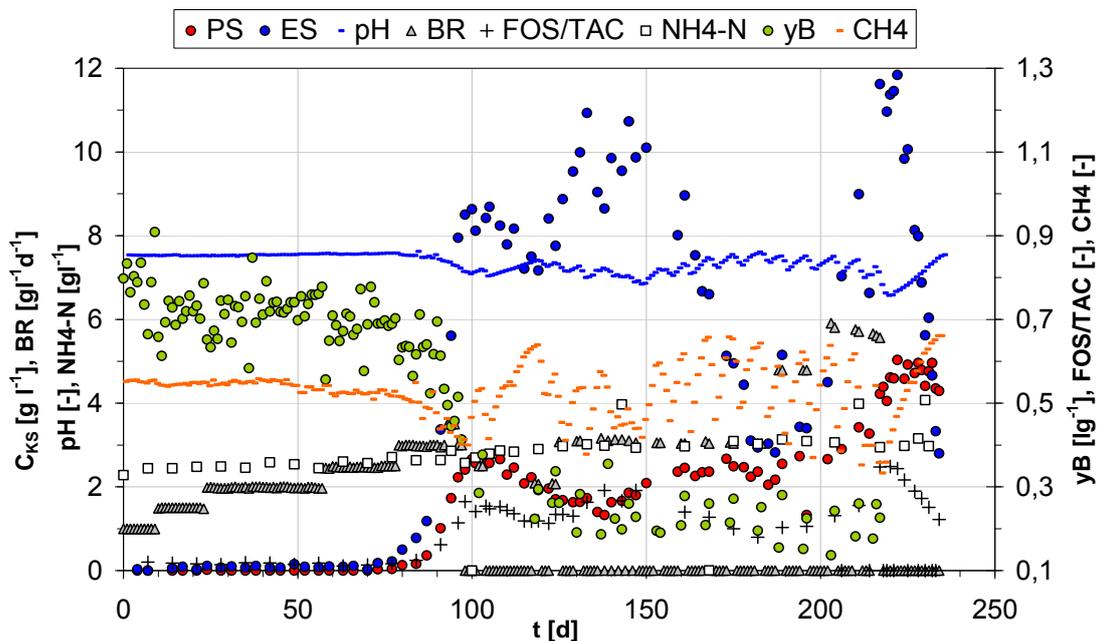
Ein geeigneter Indikator scheint auch der FOS/TAC zu sein, der dem Propionsäureanstieg etwas voranläuft. Bei einer Belastung von 18 gl<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> ( $t_m = 5$  d) hat die Propionsäure einen Wert von 5,5 g l<sup>-1</sup> erreicht (**Abb. 10**). Der Versuch wurde beendet, da die Biogasausdeute nur noch gering war und der Fermenterinhalt wegen des hohen Feststoffgehaltes nicht mehr durchmischt werden konnte.



**Abb. 10:** Prozessparameter und Säurespektren bei der Kofermentation von Schweinegülle mit Maissilage, 37°C (Variante PF\_2A)

### Monovergahrung von Maissilage

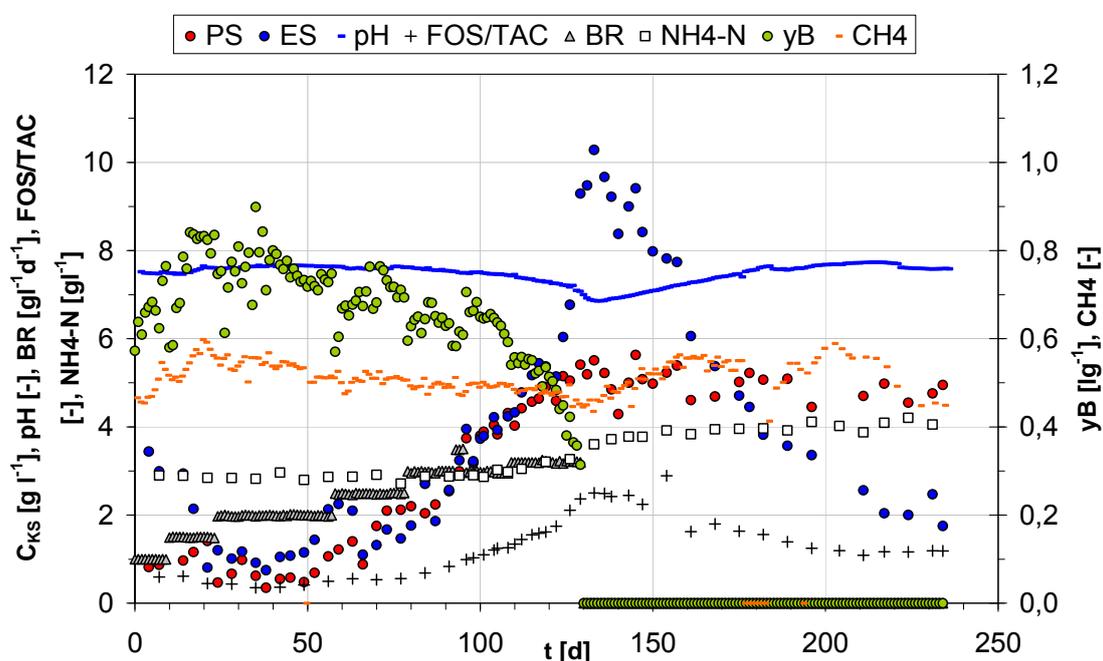
Die Steigerung der Belastung bei der Monovergahrung von Maissilage unter mesophilen (Variante PF\_3A) und thermophilen (Variante PF\_4A) Prozessbedingungen zeigte hinsichtlich der Belastbarkeit und der Dynamik der Karbonsäuren ein deutlich anderes Verhalten im Vergleich zur Kofermentation. Sowie die mesophile als auch die thermophile Monovergahrung von Maissilage führte schon bei Belastungen um  $3 \text{ goTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  ( $t_m = 110 \text{ d}$ ) zu einer Versäuerung des Prozesses. Bei Einstellung der Substratzugabe in Variante PF\_3A betrug die Konzentrationen von Propionsäure und Essigsäure  $2,5 \text{ g l}^{-1}$  bzw.  $8,5 \text{ g l}^{-1}$ . Um die Dynamik der angereicherten Säuren zu beobachten, wurde nach einer Pause von 19 Tagen an zwei von 7 Tagen mit  $3 \text{ goTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  belastet. In dieser Versuchsphase wurde lediglich Essigsäure, aber keine Propionsäure abgebaut. Eine anschließende Belastungssteigerung auf  $5,7 \text{ goTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  führte erneut zum Anstieg der Essigsäure und zu einer weiteren Erhöhung der Propionsäure. In diesen Phasen der Über-sauerung mit Propionsäurekonzentrationen zwischen  $1,4$  und  $5 \text{ g l}^{-1}$  wurden nur Biogasausbeuten zwischen  $0,2$  und  $0,35 \text{ l g}^{-1}$  erreicht. Auf diesem geringen Niveau der Biogasproduktion, das durch schwankende pH und erhohnte FOS/TAC-Werte begleitet war, stellte sich über einen Zeitraum von mehr als 100 Tage ein stabiler Zustand ein (**Abb. 11**).



**Abb. 11:** Prozessparameter und Säurespektren bei der Monovergahrung von Maissilage,  $37^\circ\text{C}$  (Variante PF\_3A)

Bei thermophiler Monovergahrung von Maissilage stiegen die Konzentrationen an Essig- und Propionsäure bereits bei einer Belastung von  $2 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  an. In dieser und der nächsten Belastungsstufe zeigte der FOS/TAC dagegen noch keine auffälligen Wer-

te. Erst bei Propion- und Essigsäurekonzentrationen um  $2 \text{ g l}^{-1}$  bestätigten FOS/TAC und pH den deutlichen Rückgang der Biogasausbeute. Obwohl die Beschickung nun eingestellt wurde, konnte die Hemmung der Biogasbildung für etwa 150 Tage nicht aufgehoben werden. Während dieses Versuchsabschnitts erfolgte ein Abbau der Essigsäure, die Propionsäure verblieb jedoch auf hohem Niveau (**Abb. 12**). Die geringere Belastbarkeit der Rührkesselfermenter bei Monovergärung von Maissilage deutet auf einen Mangel an Spurenelementen hin. Deshalb wurden zwei weitere Versuchsvarianten gefahren, um den an der Methanbildung unmittelbar beteiligten *Archaea* Spurenelemente anzubieten, die sie für den Abbau der Karbonsäuren durch ihre speziellen Enzyme benötigen. Diese Spurenelementezugabe hat bereits Einzug in die Biogaspraxis gefunden und wird von zahlreichen Firmen angeboten.



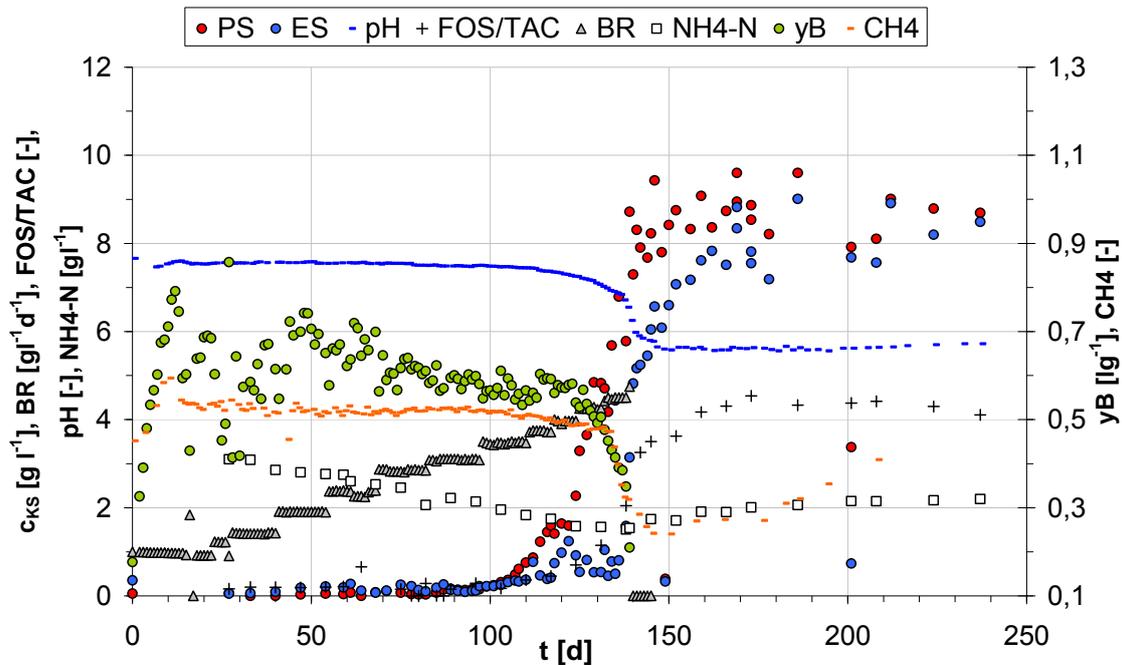
**Abb. 12:** Prozessparameter und Säurespektren bei der Monovergärung von Maissilage, 55°C (Variante PF\_4A)

### Monovergärung von Maissilage - Zugabe von Spurenelementen

Dem aus der Vergärung von Abwässern aus der Lebensmittelindustrie (Bischhofsberger, . et. al. 2004) sowie bei der Vergärung pflanzliche Biomassen (Heuwinkel, et al. 2009) bekanntem Mangel an Spurenelementen als Ursache für eine Prozesshemmung sollte durch Zugabe einer für Silagen optimierten kommerziellen Spurenelementelösung begegnet werden. Da in den ersten Versuchen zur Monovergärung mit Maissilage es zur frühzeitigen Säurehemmung kam, sollte in Wiederholungsversuchen die Limitierung der Methanbildung durch Spurenelementemangel ausgeschlossen werden. Der in den vorangegangenen Versuchen getestete automatische Befütterungsautomat wurde genutzt und sicherte 2-stündliche Intervallzugabe der Maissilage. Es wurde Maissilage vom Landwirtschaftsbetrieb Groß Kreuz verwen-

det. Die oTS-Werte variierten um 33 %. Als Inokulum wurde der Gärrest aus den ersten Experimenten im 60-Liter-Maßstab verwendet. Als Additiv wurde die in Vorversuchen getestete kommerzielle Spurenelementlösung verwendet. Dabei lag die wöchentliche Dosierung sowohl bei der mesophilen als auch bei der thermophilen Vergärung bei 4 ml einer 1:1000 verdünnten Originallösung auf 60 Liter Fermenterinhalt.

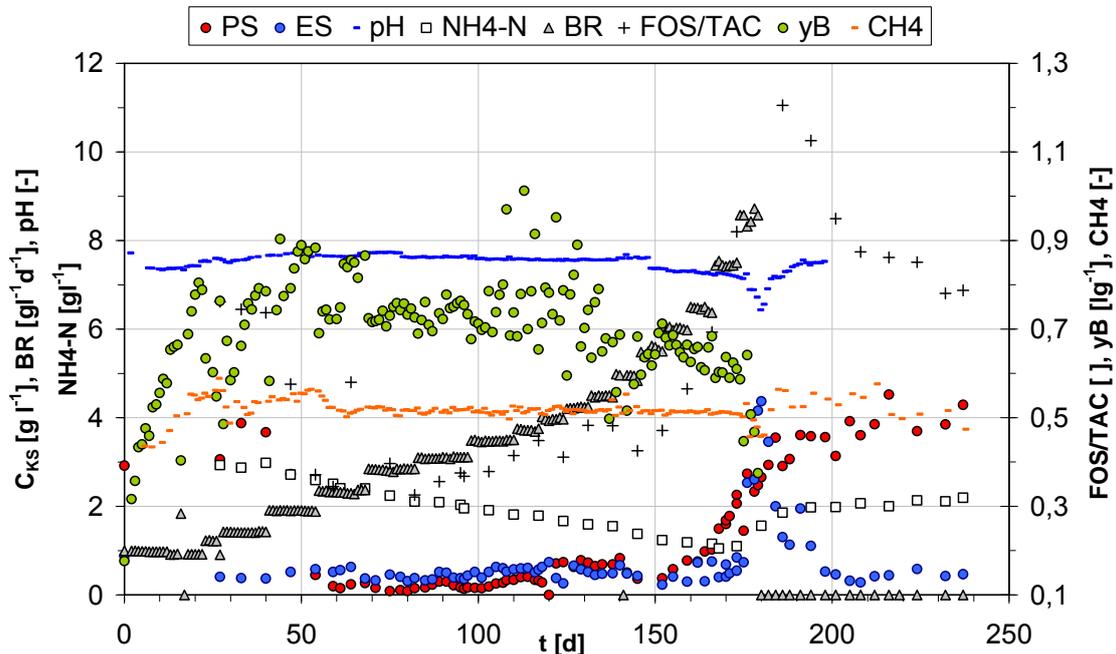
Beginnend mit einer Belastung von  $1 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  erfolgte bei mesophiler Monovergärung eine Steigerung bis auf  $4,5 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Im Vergleich zur Monovergärung ohne Zugabe von Spurenelementen setzte der Anstieg der Propionsäure erst bei einer Belastung von  $3,5 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  ein. Der FOS/TAC reagierte ebenso wie der pH-Wert verzögert auf die beginnende Versäuerung, die auch nach Aussetzen der Beschickung mit Maissilage nicht aufgehoben werden konnte. Essig- und Propionsäure wurden nicht weiter abgebaut und lagen bei Versuchsende bei  $8,7 \text{ g l}^{-1}$ , während der pH-Wert auf 5,7 abgefallen war (**Abb. 13**).



**Abb. 13:** Prozessparameter und Säurespektren bei der Monovergärung von Maissilage, 37°C, Zugabe von Spurenelementen (Variante PF\_3B)

Die Versuche bei thermophiler Monovergärung von Maissilage unter Zusatz der gleichen Spurenelemente bei identischer Dosierung zeigten, dass erst bei einer Belastung von  $6 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  die Propionsäurebildung in relevanter Konzentration einsetzt. Die Bildung von Essigsäure setzt etwas verzögert ein. Eine weitere Steigerung der Belastung auf  $8,5 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  führt zu einer bleibenden Hemmung der Biogasbildung, bei Propionsäurekonzentrationen um  $4 \text{ g l}^{-1}$ , während Essigsäure in dieser Hemmphase abgebaut wird und offensichtlich zu einem Anstieg des pH-Wertes führt. Der

FOS/TAC reagiert hier ebenso wie die Propionsäure relativ zeitnah auf die beginnende Störung (**Abb. 14**).



**Abb. 14:** Prozessparameter und Säurespektren bei der Monovergärung von Maissilage, 55°C, Zugabe von Spurenelementen (Variante PF\_4B)

#### 2.1.2.4 Möglichkeiten und Grenzen einer propionsäurebasierten Regelung des Biogasprozesses

Die besondere Rolle der Propionsäure als Indikator für die Prozessstabilität der Biogasbildung (siehe Kapitel 2.1.1) und mögliche Regelgröße lässt sich wie folgt charakterisieren:

- Eine Akkumulation von Propionsäure in der Gärflüssigkeit tritt immer dann auf, wenn das Gleichgewicht zwischen Wasserstoff bildenden (versauernden) und Wasserstoff verbrauchenden (methanogenen) Species gestört ist.
- Der Abbau von Propionsäure ist aus thermodynamischen Gründen nur bei geringem Wasserstoff- Partialdruck möglich. Hierfür ist das oben geschriebene Gleichgewicht notwendig.
- Propionsäure ist im entscheidenden Maße an irreversiblen Störungen des Fermentationsprozesses beteiligt. Im Wesentlichen wirkt nur der undissoziierte und damit membrangängige Anteil der Propionsäure hemmend auf Mikroorganismen, der mit fallendem pH-Wert stark ansteigt.
- Erhöhte Propionsäurekonzentrationen hemmen direkt den Abbau von Essigsäure zu Methan und dadurch zumindest indirekt auch den Abbau der Propionsäure selbst sowie die gesamte Abbaukette.
- Weitere mögliche Ursachen für die Akkumulation können ein Mangel an Spurenelementen und hohe Konzentrationen an Essigsäure sein. Während der Spurenelement-

elementemangel die Enzyymbildung vor allem der methanogenen Species beeinträchtigt, führen hohe Essigsäuregehalte zur Produkthemmung des Propionsäureabbaus durch die versäuernden Gruppen.

- Als kritisch ist weiterhin der Ammoniakgehalt einzustufen, der unter thermophilen Prozessbedingungen und hohen pH-Werten zur Hemmung des Abbaus flüchtiger Fettsäuren führen kann.
- Die Versuche mit gezielter Beaufschlagung von Propionsäure haben gezeigt, dass im Rührfermenter erstaunlich hohe Konzentrationen an undissoziierter Propionsäure toleriert werden, die um ein Vielfaches die bekannten Werte aus der Literatur übersteigen. Mit bis zu  $4 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  können Rührkesselfermenter zudem eine erstaunlich hohe Abbauleistung für Propionsäure erreichen. Hieraus wird deutlich, dass die gesamte Prozesskette der Biogasbildung aus komplexen landwirtschaftlichen Substraten noch Kenntnisdefizite aufweist.

#### Modellierung des anaeroben Abbauprozesses und Ansätze für eine dynamische Regelung

Zur Beschreibung des anaeroben Abbauprozesses wurde 1997 von der IWA-task group das heute allgemein anerkannte Anaerobic Digestion Model Nr.1 (ADM 1) entwickelt. In diesem hoch komplexen Modell werden 19 biochemische Stoffwandlungsprozesse, 24 Stoffparameter und weitere 6 Prozesse berücksichtigt, welche die Dissoziationsgleichgewichte der organischen Säuren, des Ammoniumstickstoffs und des Bikarbonats beschreiben. Drei weitere Schritte berücksichtigen die Stripfung von Methan, Kohlendioxid und Wasserstoff zur Berechnung des Gasflusses. Der pH-Wert im Fermentationsmedium kann durch eine Ladungsbilanz berechnet werden. Das ADM 1 zeichnet sich u. a. durch eine sehr detaillierte Beschreibung der Umsatzprozesse für Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure aus und kann bei Vorliegen von entsprechenden Messdaten für die Prozesssteuerung eingesetzt werden (Gehring et al. 2009). Die Autoren haben mit Hilfe der Programme AUASIM und SIMBA für Grassilage und Roggensilage die Modellparameter kalibriert und gezeigt, dass sich die Prozessparameter Gasfluss, Gaszusammensetzung sowie die Essig- und Propionsäurekonzentration prinzipiell modellieren lassen. Sie weisen aber auch darauf hin, dass bei der derzeit verfügbaren Messdatenlage sich zahlreiche biochemische Modellparameter nicht eindeutig identifizieren lassen. Auf der Grundlage des kalibrierten Modells wurde eine *Fuzzy Logic* Steuerung mit den Prozessparametern Essigsäurekonzentration, Propionsäurekonzentration, Methangehalt und pH-Wert entwickelt, die bei Abweichungen von  $> 1000 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $> 1500 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $< 50 \%$  bzw.  $< 7,0$  eine Reduzierung der Zulaufmenge auf 95 %, 90 %, 85 % bzw. 80 % vorsieht. Alle vier Parameter können durch WENN DANN Beziehungen verknüpft werden und so zu einer faktoriellen Abminderung der Zulaufmenge führen.

Aus den eigenen experimentellen Befunden lassen sich folgende Aussagen für die Optimierung und Regelung des Biogasprozesses ableiten:

- Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Akkumulationsneigung der Propionsäure, der Belastung des Fermenters und der Aktivität des biologischen Systems. Nachdem anhand der Versuche mit gezielter Propionsäuredosierung gezeigt werden konnte, dass Propionsäure grundsätzlich gut abbaubar ist, erscheint die organische Zusammensetzung des Eingangssubstrates dagegen weniger relevant. Voraussetzung ist jedoch, dass die Mikroflora ausreichend Zeit zur Adaption zur Verfügung hat.
- Die Aktivität des biologischen Systems lässt sich mittel- bis langfristig erhöhen, indem die Verfügbarkeit von Mikronährstoffen verbessert, der Eintrag bzw. die Bildung von Hemmstoffen reduziert, und die Mikroorganismenkonzentration zum Beispiel über eine längere hydraulische Verweilzeit oder immobilisierte Aufwuchsträger erhöht wird.
- Der Hemmstoff Ammoniak kann durch Absenken der Prozesstemperatur und der Verringerung der Stickstoffzufuhr in den Fermenter gemindert werden.
- Im Vergleich zu Ammoniak beruht die Akkumulation von prozesshemmenden organischen Säuren auf erheblich komplexeren und noch zum Teil unbekanntem Ursachen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist die Konzentration der organischen Säuren daher nicht als einzige Führungsgröße einer Regelstrategie zu empfehlen. Sicherer erscheint es, möglichst geringe Gesamtkonzentrationen von  $< 1 \text{ g l}^{-1}$  anzustreben.
- Der pH- und FOS/TAC-Wert können unter bestimmten Bedingungen als geeignete Kenngrößen der Prozessstabilität Verwendung finden. In gut gepufferten Systemen sind diese Signale jedoch weniger deutlich als die Konzentration an organischen Säuren.
- Die Belastung des Fermenters ist für den praktischen Betrieb einer vollauf durchmischten Biogasfermenters die wichtigste Regelgröße, um kurzfristig auf eine beginnende PS Akkumulation zu reagieren

Zum Zeitpunkt des deutlichen Anstiegs der gesamten Propionsäure auf Werte um  $1 \text{ g l}^{-1}$  lagen je nach eingesetztem Substrat, Temperatur und Belastung unterschiedliche Essigsäurekonzentrationen vor (**Tab. 6**). Bei pH-Werten im neutralen bis schwach alkalischen Bereich waren die jeweils nicht dissoziierten Anteile  $\text{H}_{\text{PS}}$  und  $\text{H}_{\text{AC}}$  gering aus denen keine Hemmung der Biogasbildung zu erwarten war. Im Vergleich hierzu lag die Konzentration an freiem Ammoniak bei allen Varianten deutlich höher, so dass von dieser Hemmgröße ein deutlich höherer Einfluss zu erwartet werden kann. So z. B. betrug bei der thermophilen Vergärung von Maissilage ohne Spurenelementzugabe die Konzentration an Ammoniak  $415 \text{ mg l}^{-1}$ . Bei der Monovergärung von Maissilage führt die Spurenelementzugabe offensichtlich zu einer höheren Belastbarkeit der Fermenter, bevor sich kritische Propionsäurekonzentrationen von etwa  $1 \text{ g l}^{-1}$  einstellen. Die höhere Belastbarkeit kann aber auch mit der geringeren Konzentration an freiem Ammoniak begründet werden.

Die zeitliche Akkumulation der gesamten Propionsäure verläuft bei den Varianten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und bewegt sich im Bereich zwischen 50 und 160 mg l<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>. Aus der Zunahmegeschwindigkeit lässt sich jedoch noch keine Regelstrategie ableiten, da die Akkumulation, wie bereits beschrieben, neben einer überhöhten Raumbelastung zahlreiche weitere Ursachen haben kann.

### Fazit und Ausblick

Die experimentellen Arbeiten haben bestätigt, dass die Propionsäure unter den Hemmstoffen eine hohe Relevanz besitzt. Zu starke Belastungen des Fermenters mit organischer Substanz, hohe Ammoniakkonzentrationen und ein Mangel an Spurenelementen mindern tendenziell die Prozessstabilität und erhöhen damit die Wahrscheinlichkeit einer Propionsäureakkumulation.

Da, wie die Versuche gezeigt haben, ein Rührkesselfermenter unter günstigen Bedingungen sowohl sehr hohe Belastungen mit Propionsäure (bis 4 g l<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) als auch mit nativer oTS (bis 8 g l<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>) störungsfrei toleriert, ist davon auszugehen, dass ein Anstieg der Propionsäure in der Regel eine latente Hemm- oder Mangelsituation widerspiegelt. Aufgrund ihrer hohen Sensitivität gegenüber ungünstigen Prozessbedingungen besitzt die Propionsäure unter den flüchtigen Fettsäuren eine besondere Bedeutung als Stabilitätsindikator. Neben der Propionsäure, die immer dann auftritt, wenn die Biogasbildung gehemmt wird, wären als Regelgrößen auch solche Stoffe denkbar, die Ursache einer solchen Hemmung sind. Hierzu gehören vor allem Ammoniak und Spurenelemente mit jeweils eigenen Optimalkonzentrationen oder die Bestimmung der den biologischen Abbauprozess dominierenden Species. Um die Biogasanlage nicht nur stabil sondern auch wirtschaftlich zu betreiben, sollte bei einer Regelstrategie neben ausgewogenen Nährstoffkonzentrationen im Gärmedium auch die Methanausbeute beachtet werden. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, kann selbst unter günstigen Prozessbedingungen eine zu geringe Methanausbeute ein weiteres Kriterium sein, die Belastung des Fermenters deutlich zu reduzieren.

Übersteigt z. B. die mit dem Gassensorarray gemessene Propionsäurekonzentration einen Wert von 1 g l<sup>-1</sup>, sollte die Belastung des Fermenters deutlich reduziert werden. Empfohlen wird die Verminderung auf 50 %. Ein drastischer Rückgang der Biogasproduktion ist nach dieser Maßnahme kaum zu erwarten, da im Fermenter noch ausreichend zu Biogas umsetzbare lösliche Spaltprodukte aus der Hydrolyse/ Versäuerung vorhanden sind. Erst wenn die Konzentration der Propionsäure wieder deutlich unter 1 g l<sup>-1</sup> abgefallen ist, kann die Belastung wieder gesteigert werden. Empfohlen wird eine wöchentliche Steigerung entsprechend VDI 4630 um 0,25 kg organische Trockensubstanz je Kubikmeter Fermentervolumen und Tag. Die im ADM 1 zusammengefassten komplexen biochemischen und physikalischen Prozesse machen deutlich, dass die Mechanismen der Entstehung, des Abbaus und der Hemmwirkung von Propionsäure insbesondere für landwirtschaftliche Substrate aufgrund teilweise überraschender Ergebnisse noch weiter untersucht werden müssen.

**Tab. 6:** Analysenwerte und Prozessparameter zum Zeitpunkt des deutlichen Anstiegs der Propionsäure (siehe Abb. 9 bis 14)

Parameter	Einheit	PF_1A t = 350 d	PF_2A t = 330 d	PF_3A t = 90 d	PF_4A t = 56 d	PF_3Bd t = 112 d	PF_4B d t = 166 d
TS	% FM	8,4	8,6	8,1	6,6	9,5	10,0
oTS	% FM	6,5	6,5	6,5	5,1	7,8	8,2
LF	mS cm <sup>-1</sup>	16,2	14,8	19,6	22,6	17,0	14,1
pH	-	7,42	7,48	7,44	7,64	7,43	7,22
FOS/TAC	-	0,40	0,37	0,62	0,49	0,36	0,69
PS	gl <sup>-1</sup>	1,19	1,18	1,01	1,06	0,90	1,02
H <sub>PS</sub>	mg l <sup>-1</sup>	3,47	2,28	2,8	1,86	2,56	4,7
ES (Ac)	gl <sup>-1</sup>	0,88	0,81	3,37	2,13	0,77	0,75
H <sub>AC</sub>	mg l <sup>-1</sup>	2,85	2,99	10,4	4,16	2,43	3,8
N <sub>ges</sub>	gl <sup>-1</sup>	3,91	5,10	5,52	5,32	4,82	4,0
NH <sub>4</sub> -N	gl <sup>-1</sup>	1,68	2,68	2,63	2,86	1,83	1,20
NH <sub>3</sub>	mg l <sup>-1</sup>	55	100	90	415	61	73
B <sub>R, krit</sub>	gl <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	7,2	9,0	3,0	2,0	3,5	6,4
y <sub>B</sub>	lg <sup>-1</sup>	0,39	0,35	0,62	0,73	0,57	0,66
r <sub>B</sub>	l l <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	2,81	3,15	1,86	1,46	1,99	3,96
CH <sub>4</sub>	Vol.%	56	54	44	52	51	51
V <sub>PS</sub>	mg l <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	50	60	150	60	160	100

## 2.1.3 Kalibrierung und Validierung des Verfahrens zur Quantifizierung von Propionsäure mittels Gas-Sensor-Array

### 2.1.3.1 Vorbemerkung

Das Gas-Sensor-Array des Projektpartners Airsense wäre die Voraussetzung für eine erfolgreiche Bearbeitung dieser Teils des Projektes gewesen. Ohne den Prototyp konnte keine Untersuchungen zu dessen Eignung an Modelllösungen und realen Gärlösungen erfolgen. Sämtliche Arbeiten, die ohne das Gassensorarray möglich waren, wurden bis Ende 2008 abgeschlossen.

Ein funktionsfähiger Prototyp hätte für eine Erledigung der vereinbarten Arbeiten einschließlich der Praxiserprobung des Kalibriersets etwa zur Mitte der Projektdauer zur Verfügung stehen müssen. Auch zu einem deutlich späteren Zeitpunkt hätten mit dem Gas-Sensor-Array noch wesentliche Punkte des ursprünglichen Plans erfolgreich bearbeitet werden können.

Im Folgenden werden die bis Dezember 2008 durchgeführten Arbeiten an der BAM zur Analytik von flüchtigen Fettsäuren (volatile fatty acids, VFA), den potentiell signalaktiven Begleitstoffen und Überlegungen für ein Kalibrierset zusammengefasst.

Da die Entwicklung eines Prototyps für die Bearbeitung der o. g. Punkte nach dem Arbeitsplan Voraussetzung war, wurde zunächst das Verfahren für die Bestimmung von Fettsäuren bis einschließlich C-6 eingeführt und an Gärlösungen des ATB verifiziert.

Zu diesem Zeitpunkt musste noch davon ausgegangen werden, dass die Detektion der Propionsäure am Gas-Sensor-Array ohne vorgeschaltete Gaschromatographie erfolgen sollte. Daher wurde am Vorläufermodell PEN2 untersucht, inwieweit eine selektive Quantifizierung von Propionsäure in Gegenwart praxisrelevanter Mengen an Essigsäure und den höheren Fettsäuren mit bis zu sieben C-Atomen möglich ist.

Die Propionsäure kann in realen Gärlösungen nur bei niedrigen pH-Werten mit Hilfe einer Dampfraumanalyse quantifiziert werden. Daher sind die Messlösungen auf einen niedrigen pH-Wert zu bringen. Dazu sind in realen Gärlösungen der Ammonium- und der Carbonatpuffer durch eine starke Säure zu überwinden. Ein Puffersystem, das eine stabile Einstellung eines ausreichend sauren Milieus zur vollständigen Protonierung der Fettsäuren erlaubt wird vorgestellt (Kap. 2.3.4).

Diese Substanzen scheinen an den Detektoren im Gas-Sensor-Array zu starken Signalen zu führen und können daher zu Fehlmessungen führen. Daher wurde im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht, um welche Substanzen es sich handelt. Nach

Vorliegen des Prototyps sollten dann systematisch solche Störeffekte untersucht werden.

Nach Dezember 2008 fanden mangels funktionsfähigem Gas-Sensor-Arrays und Ausscheiden der aus dem Projekt finanzierten Wissenschaftlerin keine weiteren Arbeiten an der BAM statt. Gemeinsam mit den Projektpartnern wurde die kostenneutrale Verlängerung beantragt und gemeinsam mit den Projektpartnern wurden mehrfach weiteren Prototypen des Gas-Sensor-Arrays an der BAM getestet. Eine Funktionsfähigkeit war nicht gegeben. Im Folgenden werden der Stand der an der BAM möglichen Arbeiten bis zum Dezember 2008 zusammengefasst. Außerdem sind Anmerkungen zu einem denkbaren Kalibrierset und ein Ausblick auf die Zukunftsaussichten für ein Gas-Sensor-Array nach den Erfahrungen im vorliegenden Projekt eingefügt.

### 2.1.3.2 Analytik flüchtiger Karbonsäuren in Gärlösungen mittels Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HS-GC/MS)

Zusätzlich zur etablierten Analytik flüchtiger Karbonsäuren in Gärlösungen mittels GC/FID wurde eine HS-GC/MS Methode entwickelt. Im Unterschied zur bisherigen Methode, bei der die Verflüchtigung der Probe erst im Injektor des Gaschromatographen erfolgt, wird bei der Headspaceanalytik eine Gasprobe aus dem Dampfraum über der flüssigen Probe injiziert und analysiert. Dadurch werden nur die flüchtigen Komponenten der Probe erfasst; die analysierte Gasprobe ist somit einer Probe vergleichbar, die dem Gas-Sensor-Array zugeführt wird.

Die Verteilung einer Komponente zwischen Flüssig- und Gasphase in einem abgeschlossenen System ist von stoffspezifisch und von äußeren Bedingungen wie Löslichkeit, Temperatur, andere gelöste Komponenten, Ionenstärke, und pH-Wert abhängig. Unter konstanten Bedingung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Komponente  $i$  in der Gasphase ( $c_{gi}$  [mol L<sub>gas</sub><sup>-1</sup>]) sowie die Konzentration der Komponente  $i$  in der Flüssigphase ( $c_{li}$  [mol L<sub>liquid</sub><sup>-1</sup>]) ein, welches durch die Henry-Konstante ( $K_{Hi} = c_{gi} c_{li}^{-1}$  [L<sub>liquid</sub> L<sub>gas</sub><sup>-1</sup>]) beschrieben wird.

Sollen in Lösung enthaltene flüchtige Komponenten mittels Headspace-Technik quantitativ analysiert werden, müssen die äußeren Bedingungen für die Volatilisierung stets konstant gehalten werden. Für die Analytik von Karbonsäuren in Gärlösungen wurden die Parameter pH-Wert, Ionenstärke, Temperatur sowie die Zeit für die Gleichgewichtseinstellung standardisiert.

#### pH-Wert:

Bei pH-Werten  $< 2$  sind liegen im Konzentrationsbereich von 0,01-10 g L<sup>-1</sup> mehr als 99 % aller Propionsäuremoleküle in protonierter Form vor. Nur diese protonierte Spezies kann verdampfen. Die übrigen relevanten Karbonsäuren besitzen ähnliche pK<sub>a</sub>-Werte und verhalten sich daher entsprechend. Der pH-Wert der Gärlösungen ist

typischer Weise höher als der  $pK_a$ -Wert der Karbonsäuren. Darum muss der pH-Wert der Gärlösungsproben durch Säurezugabe auf den erwünschten Bereich gesenkt werden. Da in Abhängigkeit vom Substrat der Gärlösung (z. B. Rinder- oder Schweinegülle, Maissilage) sowie vom Fermentationsstatus nicht nur der pH-Wert der Gärlösungen variabel ist, sondern auch deren Pufferkapazität (Sommer und Husted, 1995), wurde der pH-Wert in den Proben durch Zugabe von Puffergemischen auf  $pH < 2$  eingestellt. Es wurden Gemische von 4 M KCl mit 4 M HCl (4:1, v:v, pH 0.3) sowie von  $KHSO_4$  (gesättigt, 3,8 M) mit  $H_3PO_4$  (konzentriert, 85 %) im Verhältnis 1:2 (v:v, pH 0.3) eingesetzt.

#### Ionenstärke:

Die Ionenstärke beeinflusst die zwischenmolekularen Wechselwirkungen in der Lösung und damit die Volatilisierung. Durch die Zugabe der hochkonzentrierten Pufferlösungen (ca. 4 M) zu den Proben der Gärlösung im Mischungsverhältnis 1:1 wird davon ausgegangen, dass die Schwankungen in der Ionenstärke zwischen verschiedenen Gärlösungsproben vergleichsweise gering sind.

#### Temperatur, Gleichgewichtszeit:

Je höher die Temperatur, umso stärker verschiebt sich das Verteilungsgleichgewicht einer Substanz in Richtung Gasphase. Die Headspacetemperatur muss jedoch so optimiert werden, dass es durch Kondensation der Karbonsäuren an kälteren Objekten auf dem Analyseweg nicht zu Verschleppungen kommen kann. Vor der Beprobung der Gasphase einer Probe wird jedes Headspacevial im Agitator des Autosamplers des GC/MS für 15 min bei  $45^\circ C$  temperiert. Eine gleichmäßige horizontale Rotation (300 rpm) des Probenvials beschleunigt gleichzeitig die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen flüssiger und fester Phase.

#### Probenvorbereitung:

Die bei  $-20^\circ C$  gelagerten Gärlösungen werden aufgetaut, durch Schütteln der Probenflasche homogenisiert und eine Teilmenge anschließend 15 min bei 2200 g zentrifugiert. Für die Analytik werden 2 mL der zentrifugierten Probe mit 2 mL Puffergemisch in 10 mL Headspacevials abgefüllt und sofort mit einem Septum gasdicht verschlossen.

#### Messung:

1 mL des Dampfraumes der bei  $45^\circ C$  für 15 min equilibrierten Gärlösungsproben werden mit einer auf  $85^\circ C$  temperierten Headspacespritze (2,5 mL) entnommen und in den Injektor des Gaschromatographen injiziert (splitless, Liner mit Glaswollstopfen,  $220^\circ C$ ). Die gaschromatographische Trennung erfolgt auf einer FFAP-Kapillarsäule (30 m, 250  $\mu m$  Durchmesser, 2,25  $\mu m$  Filmdicke) mit dem Trägergas Helium bei einer konstanten Flussrate von  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Während der Trennung steigt die Säulentemperatur mit  $20 \text{ K min}^{-1}$  von  $75^\circ C$  auf  $220^\circ C$ , die Endtemperatur wird für 10 min zum Ausheizen gehalten. Die Temperatur der Transferline zum Massenspektrometer

während der Analysezeit ist 220°C. Die Stoffdetektion erfolgt im *Selected Ion Monitoring* Modus (SIM) nach Elektrospray-Ionisation (ESI) bei 1924,94 EMV. Die Karbonsäuren werden durch ihre jeweilige Retentionszeit, drei charakteristische Massenfragmente sowie deren Häufigkeitsverhältnis identifiziert. Die Quantifizierung erfolgt über eine externe Kalibrierung basierend auf der Peakfläche des häufigsten Massenfragmentes (**Tab. 7**).

Um Verschleppungen der Substanzen zwischen den Proben auszuschließen, wird die Injektionsspritze nach jeder Probe für 10 min bei 85°C mit N<sub>2</sub> gespült. Außerdem wird nach jeder Probe Luft aus einem Vial ohne Probe injiziert und analysiert.

**Tab. 7:** Retentionszeiten sowie charakteristische Massenfragmente (angegeben ist das Masse-Ladungsverhältnis m/z) für die HS-GC/MS Karbonsäureanalytik

Substanz	Retentionszeit Min	Quantifier m/z	Qualifier 1 m/z	Qualifier 2 m/z
Essigsäure	3.49	43	45	60
Propionsäure	3.97	74	45	73
Iso-Buttersäure	4.12	43	41	73
n-Buttersäure	4.47	60	45	73
n-Valeriansäure	5.07	60	45	73
Hexansäure	5.66	60	73	87
Heptansäure	6.22	60	73	87

### Ergebnisse:

Mit der beschriebenen Methode ist die Analytik der acht Karbonsäuren im Konzentrationsbereich von 0,1 – 11 g L<sup>-1</sup> (Essig- und Propionsäure), 0,05 – 5 g L<sup>-1</sup> (iso- und n-Buttersäure) sowie 0,01 – 1 g L<sup>-1</sup> (iso-, n-Valerian- und Hexan- und Heptansäure) möglich. Die Beziehung zwischen Konzentration und MS-Peakfläche ist nicht über den gesamten Messbereich linear, kann aber mit zwei Geradenfunktionen angenähert werden. Dabei ist der Geradenanstieg im unteren Konzentrationsbereich (0,01 – 0,1 · Maximalkonzentration) kleiner, als im oberen Konzentrationsbereich (0,1 – 1 · Maximalkonzentration). Die Kalibrierkurven von Essig-, Propion-, iso-Butter- und Heptansäure sind unabhängig vom vorliegenden Puffersystem. Bei gleicher Konzentration waren die Messsignale von iso- und n-Valeriansäure im KCl/HCl-Puffer (Kürzel K) höher als im KHSO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Puffer (Kürzel H); für n-Butter- und Heptansäure verhält es sich umgekehrt. Gärlösungsproben der Versuchsreaktoren PF1 und 2 wurden mit beiden Puffervarianten analysiert (**Abb. 15 a & b**).

Die Konzentration-MS-Signal-Funktionen sind in den Gärlösungsproben (Standard-addition) ebenfalls nur mit zwei linearen Abschnitten zu beschreiben, mit der größeren Steigung im höheren Konzentrationsbereich (**Tab. 8**). Wie aufgrund der größeren Hintergrundkonzentrationen in der PF1-Gärlösung (GC/FID-Messung, ATB) zu erwarten, sind die Messsignale (HS-GC/MS-Messung) in dieser Probe bei gleicher Zugabemenge an Karbonsäuren höher als in der PF2-Gärlösung. Die Quantifizierung wurde mit externer Kalibrierung oder mit Standardaddition durchgeführt.

**Tab. 8:** Vergleich der analysierten Karbonsäurekonzentrationen [g L<sup>-1</sup>] in Gärlösungen des Versuchsfermenters PF 1. Die GC/FID Messungen wurden in verdünnten Gärlösungen vom

8. und 10. März 2008 am ATB durchgeführt. Die HS-GC/MS-Messungen wurden mit einer Probe vom 9. März 2008 durchgeführt, nach Probenvorbereitung mit KCl- oder  $\text{KHSO}_4$ -Puffer. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt über externe Kalibrierung (unterer linearer Kalibrierbereich) und mittels Standardaddition.

Substanz	GC/FID-Messung		HS-GC/MS-Messung			
	verdünnte Gärlösung		KCl-Puffer		$\text{KHSO}_4$ -Puffer	
	8.3.2008	10.3.2008	extern	Stdadd.	extern	Stdadd.
ES	1,38	2,31	1,59*	1,65	2,11*	1,09
PS	1,14	1,40	1,44*	1,39	1,89*	1,07
i-BS	0,13	0,18	0,08	0,07	0,09	0,05
n-BS	0,02	0,11	0,08	0,03	0,06	0,01
i-VS	0	0,21	0,03	0,07	0,08	0,07
n-VS	0	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01
HxS	0	0,03	0,01	0	0,01	0
H <sub>PS</sub>	-**	-**	0,01	0,01	0,02	0

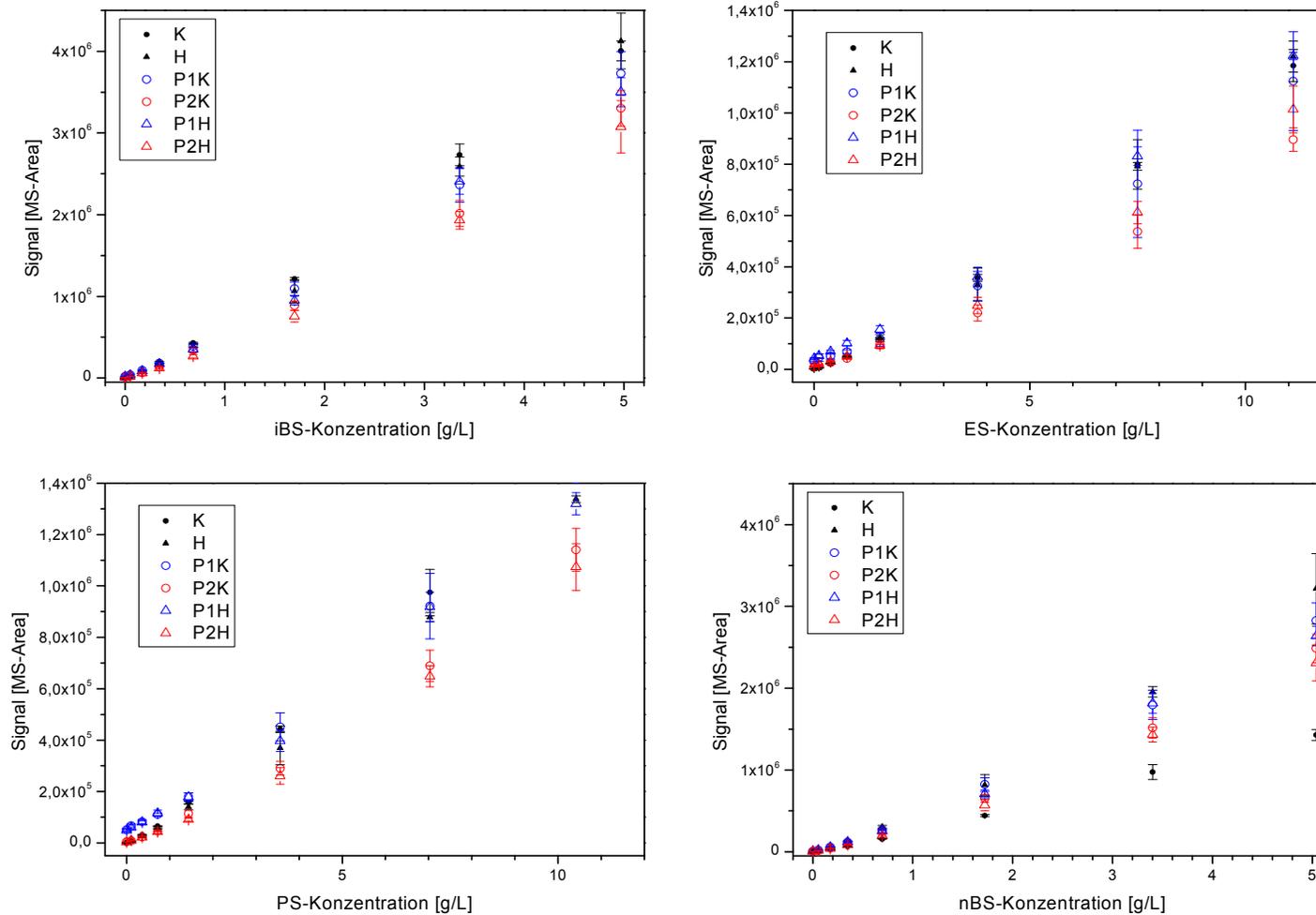
\* Höherer linearer Kalibrierbereich. \*\* Nicht analysiert.

Die bestimmten Karbonsäurekonzentrationen der Gärlösungen vom 9. März 2008 sind im Bereich der mittels GC/FID bestimmten Konzentrationen in Proben vom 8. bzw. 10. März 2008 (Messungen beim ATB). Obwohl die Probenmatrix einen Einfluss auf die Signal-Konzentrationscharakteristik hat, liegen auch die mittels externer Kalibrierung ermittelten Konzentrationen im erwarteten Wertebereich. Die Quantifizierung mittels Standardaddition ist hingegen schwierig, da auch im hohen Konzentrationsbereich die Kalibrierfunktion des niedrigeren Konzentrationsbereiches zur Extrapolation benutzt werden müsste. Die externe Kalibrierung in Pufferlösungen ist darum zur Bestimmung der Karbonsäuren in Gärlösungen ausreichend und mit weniger Messaufwand und Kosten verbunden. Beide Puffersysteme sind für die Probenvorbereitung in Kombination mit der HS-GC/MS-Analytik geeignet (**Tab. 9**).

**Tab. 9:** Vergleich der analysierten Karbonsäurekonzentrationen [ $\text{g L}^{-1}$ ] in Gärlösungen des Versuchsfermenters PF 2. Die GC/FID Messungen wurden in verdünnten Gärlösungen vom 8. und 10. März 2008 am ATB durchgeführt. Die HS-GC/MS-Messungen wurden mit einer Probe vom 9. März 2008 durchgeführt, nach Probenvorbereitung mit KCl- oder  $\text{KHSO}_4$ -Puffer. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt über externe Kalibrierung (unterer linearer Kalibrierbereich) und mittels Standardaddition.

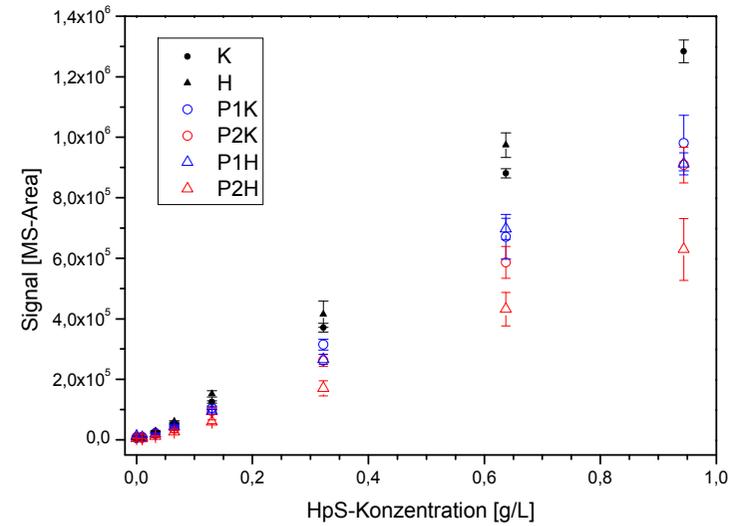
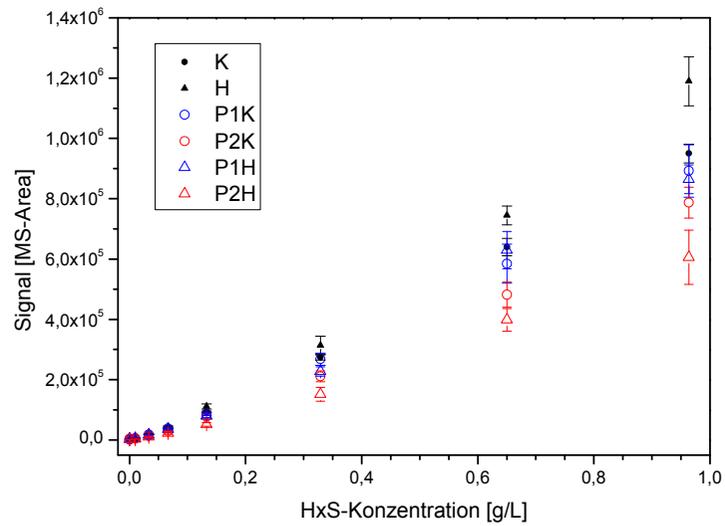
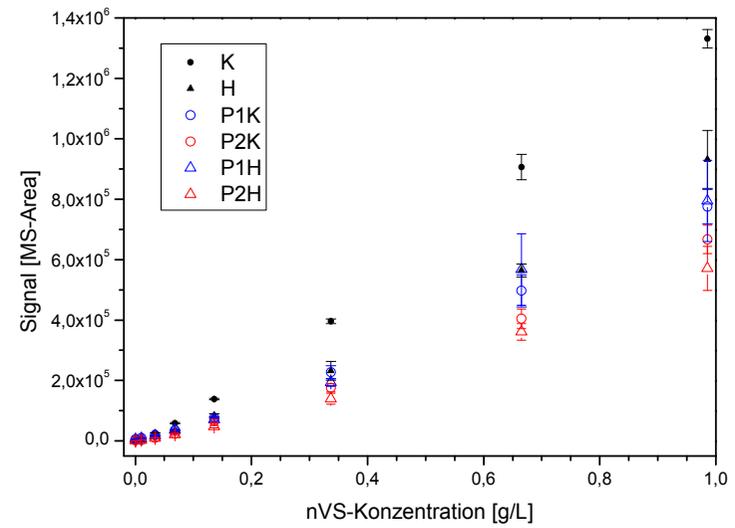
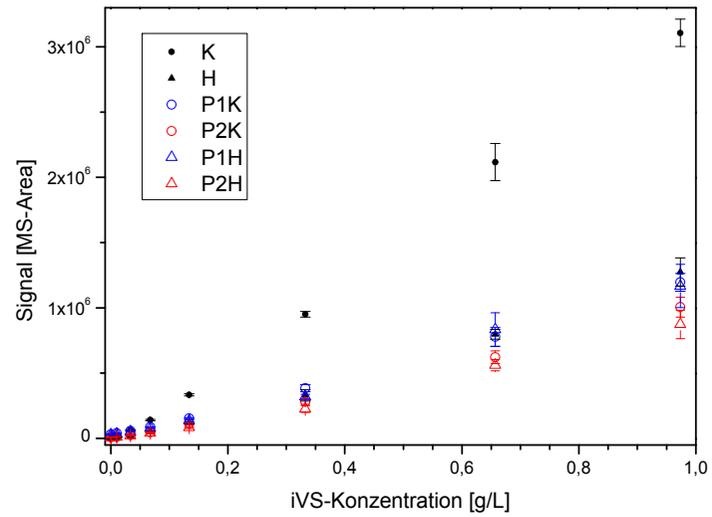
Substanz	GC/FID-Messung		HS-GC/MS-Messung			
	verdünnte Gärlösung		KCl-Puffer		$\text{KHSO}_4$ -Puffer	
	8.3.2008	10.3.2008	extern	Stdadd.	extern	Stdadd.
ES	0,41	0,61	0,32	0,40	0,41	0,46
PS	0,12	0,33	0,11	0,09	0,12	0,08
i-BS	0	0	0,04	0,02	0,04	0,01
n-BS	0	0	0,07	0,01	0,03	0
i-VS	0	0	0,01	0,02	0,02	0,02
n-VS	0	0	0,02	0	0	0
HxS	0	0	0,01	0,01	0	0
H <sub>PS</sub>	-*	-*	0,01	0,02	0	0

\* Nicht analysiert



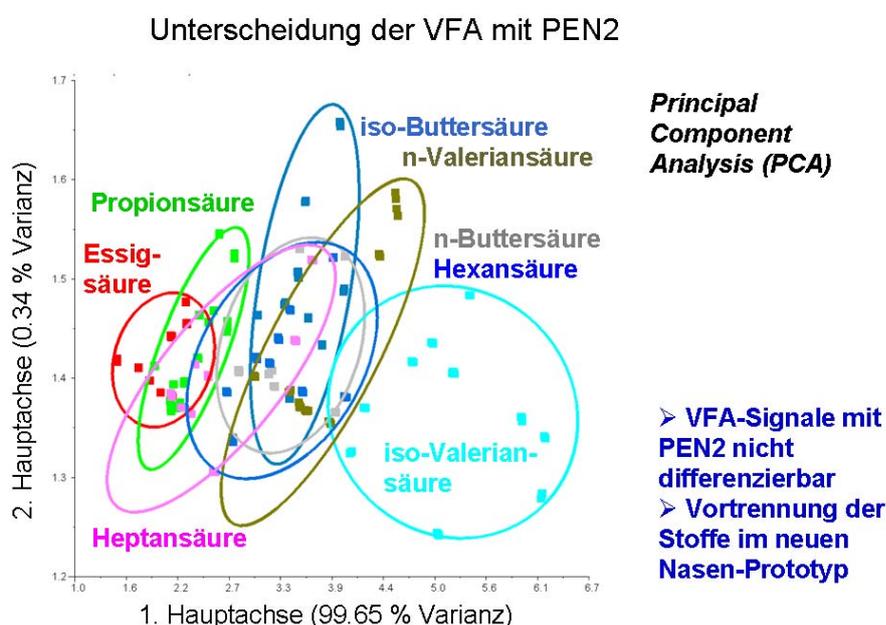
**Abb. 15 a & b:** HS-GC/MS Analytik der Karbonsäuren in KCl/HCl-Puffer (K) und  $\text{KHSO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Puffer (H), sowie in Gärslösungen der Versuchsermenter PF1 (P1) und PF2 (P2). Die Probenvorbereitung der Gärslösungen erfolgte jeweils in beiden Puffervarianten. Die angegebene Konzentration entspricht der dotierten Stoffmenge in jedem Messvial. Die tatsächlichen Konzentrationen in den Gärslösungen können wegen vorhandener Hintergrundkonzentrationen höher sein.

## Fortsetzung 15 a &amp; b:



### 2.1.3.3 Untersuchungen mit dem Vorläufermodell PEN2

Untersuchung am Vorläufermodell PEN2 (10 Sensoren) des im vorliegenden Projekt geplanten Prototyps ergaben, dass eine Trennung von Essig- und Propionsäure bereits an wässrigen Modelllösungen nicht gelingt. **Abb. 16** zeigt als zusammenfassende Übersicht die Ergebnisse einer Hauptkomponentenanalyse der Untersuchungen mit einer Reihe von Carbonsäuren, die in Gärlösungen vorkommen. Die beiden Achsen erklären nahezu 100 % der Varianz und es wird klar, dass sich die Signale der genannten Substanzen nicht reproduzierbar trennen lassen. Daher entstand die Idee, der Detektion am Sensorarray eine gaschromatographische Trennung vorzuschalten.



**Abb. 16:** Hauptkomponentenanalyse zur Quantifizierung einzelner flüchtiger Fettsäure aus wässrigen Lösungen mit der PEN2 (10 Sensoren). Die beiden Hauptachsen erklären 99,99 % der Varianz.

Im Mai 2008 wurde von Airsense ein vorläufiger Prototyp eines Gas-Sensor-Arrays zur Bestimmung von Essig- und Propionsäure zur Verfügung gestellt. Im Vergleich zur PEN2 wurde der Headspace nicht kontinuierlich sondern nur sehr kurz beprobt und das Gas im Gerät über eine kurze chromatographische Säule geleitet, bevor es den 5 Sensoren (gegenüber 10 Sensoren in der PEN2) zugeführt wurde. In ersten Versuchen mit Einzelsubstanzen und Mischungen von Essig- und Propionsäure wurde festgestellt, dass mit diesem Gerät a) Essig- und Propionsäure detektiert werden können, b) auch Wasser bzw.  $H_3PO_4$  (zum Ansäuern der Probe) ein Signal erzeugen, welches als „Hintergrund“ stören könnte, c) die Trennung der beiden Substanzen nicht oder nicht ausreichend geschieht, d) Spül- und Ausheizphasen im derzeitigen Messablauf zu kurz sind. Das Gerät sollte daher beim Projektpartner Airsense optimiert werden. Ein neuer Prototyp stand hat sich seit dem zweiten Zwischenbe-

richt nicht geändert; ein funktionsfähiger Prototyp stand bis Projektende nicht zur Verfügung.

#### 2.1.3.4 Puffersysteme und Kalibrierset

Da in Abhängigkeit vom Substrat der Gärlösung (z. B. Rinder- oder Schweinegülle, Maissilage) sowie vom Fermentationsstatus nicht nur der pH-Wert der Gärlösungen variabel ist, sondern auch deren Pufferkapazität (Sommer und Husted, 1995), wurde der pH-Wert in den Proben durch Zugabe von Puffergemischen auf  $\text{pH} < 2$  eingestellt. Es wurden Gemische von 4 M KCl mit 4 M HCl (4:1, v:v,  $\text{pH} 0.3$ ) sowie von  $\text{KHSO}_4$  (gesättigt, 3,8 M) mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (konzentriert, 85 %) (1:2, v:v,  $\text{pH} 0.3$ ) eingesetzt. Der HCl-haltige Puffer dürfte für den Einsatz in einem Gas-Sensor-Array problematisch sein; ein geringer HCl-Dampfdruck ist nicht auszuschließen. Der  $\text{KHSO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Puffer ist daher derjenige, der bei Verfügbarkeit eines Gas-Sensor-Arrays im Rahmen des Kalibriersets verwendet werden sollte.

Da das Gas-Sensor-Array nicht zur Verfügung stand, beschränkte sich die Entwicklung des Kalibriersystems auf Vorversuche und Vorüberlegungen.

##### Probenvorbereitung:

Im Laborbetrieb wurden die Gärlösungen vor der Headspaceanalytik zentrifugiert und mit Pufferlösungen verdünnt. Um Grobstoffe abzutrennen, wird zur Vorbereitung der FOS/TAC-Bestimmung im Routinebetrieb an der Biogasanlage das Sieben vorgeschlagen. Diese Methode mit einem handelsüblichen Metall-Küchensieb kann auch zur Vorbereitung der Proben für das Gas-Sensor-Array dienen. Von der gesiebten Probe werden 2 mL Aliquote in die Messvial pipettiert und mit einer vorbereiteten Pufferlösung versetzt. Die Pufferlösung sollte daher ein Bestandteil des Kalibriersets sein.

Die Entwicklung eines Kalibriersets kann auf der entwickelten Methode für die Headspaceanalytik aufbauen. Die vorgeschlagenen Pufferlösungen (KCl/HCl- oder  $\text{KHSO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Puffer) sind geeignet, um den  $\text{pH}$ -Werte  $< 2$  in den Gärlösungen einzustellen. Die zu analysierenden Karbonsäuren liegen dann größtenteils in protonierter Form vor und unterliegen darum der Verflüchtigung in den Gasraum und werden für die Headspaceanalytik verfügbar. In Kombination mit der GC/MS-Analytik war die Quantifizierung von Karbonsäuren mittels externer Kalibrierung in diesen Pufferlösungen möglich. Da das Gas-Sensor-Array nicht zur Verfügung stand, ist derzeit nicht bekannt, ob die Puffersysteme auch in Kombination mit diesem Detektor geeignet sind. Zumindest der  $\text{KHSO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Puffer sollte jedoch kein oder nur sehr geringe Hintergrundsignale produzieren.

### 2.1.3.5 Signalaktive Begleitstoffe

Als potentiell signalaktive Begleitstoffe kommen alle Substanzen mit einem ausreichenden Dampfdruck in Frage. Neben den kurzkettigen Fettsäuren (C3 – C6) sind dies insbesondere auch flüchtige Schwefelverbindungen (volatile organic sulfur, VOS) für die mit besonders hohen Responsefaktoren an Metalloxiddetektoren zu rechnen ist und die in Abhängigkeit der Gärsubstrate in schwankender Konzentration und Zusammensetzung auftreten können.

Im Folgenden werden die im Wesentlichen im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführten Untersuchungen zusammengefasst.

#### Bestimmung flüchtiger Schwefelverbindungen

Die im Folgenden zusammengefassten Arbeiten erfolgten nach dem Studium von Literaturstellen zu folgenden Themen:

Gaschromatographische Methoden zur Bestimmung flüchtiger Schwefelverbindungen unter Kopplung mit verschiedenen Detektoren wie massenselektiven Detektoren (MSD) (Andersson et al., 2004; Begnaud et al., 2003; Cai et al., 2006; Lo et al., 2008; Nielsen and Jonsson, 2002a; Rasi et al., 2007; Trabue et al., 2008), Photoionisationsdetektoren (PID) (Rasi et al., 2007), gepulstem flammenphotometrischem Detektor (PFPD) (Trabue et al., 2008), Flammenionisationsdetektoren (FID) (Zahn et al., 2001) aber auch olfaktometrischer detection (Cai et al., 2006; Lo et al., 2008; Zahn et al., 2001). Auch Elektroneneinfang-Schwefeldetektoren (ECSD) können zum Nachweis reduzierter Schwefelverbindungen in niedrigen Gehalten eingesetzt werden (Johnson und Lovelock, 1988). Konzentrationstechniken wurden auch der Grund der niedrigen Gehalte der gesuchten Verbindungen eingesetzt. Darunter waren die Festphasenmikroextraktion (SPME) Lo et al., 2008 (Andersson et al., 2004; Begnaud et al., 2003; Cai et al., 2006; Lo et al., 2008; Nielsen und Jonsson, 2002a), purge and trap (P&T) (Rasi et al., 2007) oder die Festphasenadsorption-Thermodesorption-Cryofocusierung (Trabue et al., 2008; Zahn et al., 2001).

Frühere Studien zur Methodenentwicklung beschreiben:

- HS-SPME-GC/MS in Abwasser (Abalos et al., 2002)
- HS-SPME-GC/FPD und drop-SPME-GC/FPD in Getränken (Xiao et al., 2006)
- P&T-GC-MIP/AED in Wasser, Bier und Kaffee (Gerbersmann et al., 1995)
- P&T-GC/FPD in Getränken und Kaffee (Jiemin et al., 2004)
- Thermal desorption-GC/PFPD in air (Kim, 2005)
- P&T-cryogenic trapping-GC/MS in Luft (Ochiai et al., 2001)
- P&T-cryogenic trapping-GC/FPD in Wasser (Wardencki, 1995)
- Übersichtsartikel (Wardencki, 1998)

Mit Angabe quantitativer Ergebnisse:

- P&T-crygenic trapping-GC/MS in Wasser (Wardencki, 1995), Quantifizierung von DES, CS<sub>2</sub>, Propanthiol, thiophene.
- SPME-GC/MS aus Luft (Andersson et al., 2004), keine Angaben zur Methodik

Als Methoden der Wahl für das vorliegende Projekt erwiesen sich die Dampfraum-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HS-GC/MS) sowie Festphasenmikroextraktion ebenfalls aus dem Dampfraum über der Gärlösung und ebenfalls mit nachfolgender Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HS-SPME-GC/MS). Die Charakterisierung der Fermenter ist **Tab. 10** und die MS-Parameter sind **Tab. 11** zu entnehmen. Für beide Verfahren wurden die Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) mit Hilfe der Kalibriergeradenmethode gemäß DIN 32645 ermittelt (**Tab. 12**).

Die SPME erlaubt durch den Anreicherungsschritt verbesserte NMG und BG bei der Analyse der ausgewählten VOS auf ein 1/4 bis zu einem 1/8 verglichen mit der HS-GC Analyse. Die NMG betragen etwa 1/3 der BG für alle Analyte und bei beiden Methoden.

Tab. 10: Ausgewählte Prozess-Parameter der Fermenters zu den Beprobungen

date	Sample name	VS- OLR <sup>(1)</sup> gVSL <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	Rm <sup>(2)</sup> LCH4LP L <sup>-1</sup> d <sup>-1(5)</sup>	VS <sup>(3)</sup> gVS kgPL	pH	VFA <sup>(4)</sup> gAEq kgPL <sup>-1(6)</sup>
24.09.2007	P1-1 <sup>(7)</sup>	3,7	1,0	52	7,4	1,5
01.10.2007	P1-2	3,7	0,9	58	7,3	2,6
11.10.2007	P1-3	3,7	0,8	53	7,0	6,9
09.03.2008	P1-4	5,7	1,2	75	7,3	3,1
14.05.2008	P1-5	7,3	1,3	74	7,4	1,8
07.09.2007	C1-1 <sup>(8)</sup>	3,5	1,0	51	7,4	0,1
17.09.2007	C1-2	3,7	1,1	52	7,4	0,4
12.-25.6.08	C1-4	8,5 - 10,0	1,4 - 1,2	89	7,1	4,2 - 5,0
08.07.2008	C1-3	10,0	1,0	83	6,9	5,3
04.10.2007	P2-1	3,7	0,9	53	7,7	0,3
29.10.2007	P2-2	3,9	0,9	58	7,7	0,3
05.11.2007	P2-3	3,9	0,9	62	7,7	0,4
09.03.2008	P2-4, BG <sup>(9)</sup>	7,0	1,4	60	7,6	0,6
14.05.2008	P2-5	10,5	1,6	65	7,4	2,6
10.10.2007	C2-1	3,7	0,9	57	7,7	0,3
30.10.2007	C2-2	3,9	0,9	58	7,7	0,4
25.12.-7.1.08	C2-3	4,9 - 5,2	1,0 - 1,3	50	7,8	0,5
27.2.-24.3.08	C2-4	6,5 - 7,8	1,3	61	7,6	0,6
19.5.-8.6.08	C2-5	11,0 - 12,2	1,7	64	7,5	2,4 - 6,0
26.07.2007	P3-1	2,4	0,8	53	7,6	0,1
20.08.2007	P3-2	3,0	0,9	65	7,5	1,2
30.08.2007	P3-3	3,5	0,7	69	7,3	8,2
08.10.2008	P3-4	3,5	1,0	78	7,5	0,5
5.8.-1.9.08	C3-1	2 - 2,5	0,5 - 0,9	56	7,6	0,2
2.9.-30.9.08	C3-2	3 - 3,3	0,9 - 1,0	64 - 76	7,5	0,3
1.-9.10.08	C3-3	3,5	1,0	78	7,5	0,4 - 0,5
17.09.2007	P4-1	3,2	0,8	73	7,4	11,2
22.10.2007	P4-2	0,0 <sup>(10)</sup>	0,1	74	7,1	17,2
05.11.2007	P4-3	0,0 <sup>(10)</sup>	0,1	76	7,3	14,3
	ATB07 <sup>(11)</sup>	4,2	1,2	53	7,6	1,4

<sup>(1)</sup> volatile solids organic loading rate<sup>(2)</sup> Methanbildungsgeschwindigkeit<sup>(3)</sup> volatile solids/ organic dry matter<sup>(4)</sup> Flüchtige Fettsäuren (volatile fatty acids, C2-C6)<sup>(5)</sup> Methan Volumen pro Volumen Prozessflüssigkeit im Reaktor pro Zeit<sup>(6)</sup> VFA Konzentration als Massenäquivalente An Essigsäure<sup>(7)</sup> P bedeutet Gärlösungsprobe, die erste Zahl bezeichnet den Fermenter, die zweite ist die laufende Nummer<sup>(8)</sup> C bedeutet Biogaskondensat, die erste Zahl bezeichnet den Fermenter, die zweite ist die laufende Nummer<sup>(9)</sup> BG Biogasprobe in Addition zu Gärlösungsprobe<sup>(10)</sup> Keine Substratzugabe wg. hoher VFA Konzentrationen<sup>(11)</sup> Biogaskondensat einer Anlage mit Rinderdung und Maissilage (6:4, v:v)

Im Falle der untersuchten Schwefelverbindungen (Übersicht s. **Tab. 13**) war in dem für die Bestimmung der Gehalte in den Gärlösungen notwendige Konzentrationsbereich kein linearer Detektorresponse zu beobachten. Daher ist die Quantifizierung solcher Verbindung mittels GC/MS mit großer Sorgfalt vorzunehmen.

**Tab. 11:** SIM Parameter für die Quantifizierung flüchtiger Schwefelverbindungen

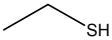
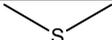
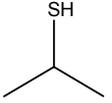
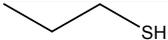
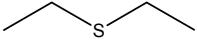
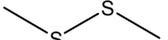
Substanz	Retentionszeit Min	quantifier ion m/z <sup>(1)</sup>	qualifier ion m/z
EtSH	10,56	62	49
DMS-d6	11,05	68	50
DMS	11,17	62	49
CS2	12,08	76	
13CS2	12,08	77	
2-PrSH	12,26	76	43
1-PrSH	14,18	76	47
EMS	14,34	76	61
DES	16,89	90	75
DMDS	18,14	94	79
DMTS	22,09	126	79

<sup>(1)</sup> Masse/Ladung

**Tab. 12:** Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) für flüchtige Schwefelverbindungen in wässrigen Lösungen HS-SPME-GC/MS und HS-GC/MS

	HS-SPME LOD	LOQ	HS LOD [ng/ml]	LOG
EtSH	0,103	0,339	0,403	1,256
DMS	0,036	0,132	0,220	0,751
CS2	0,120	0,393	0,633	2,066
2-PrSH	0,169	0,506	0,767	2,195
1-PrSH	0,088	0,299	0,848	2,431
EMS	0,125	0,404	0,473	1,555
DES	0,103	0,342	0,444	1,465
DMDS	0,140	0,462	0,693	2,230

**Tab. 13:** Untersuchte Substanzen und ihre physiko-chemischen Eigenschaften

Substanz	Kürzel	Formel	Struktur	MW [g/mol]	Kp. [°C]	Smp [°C]	Dampfdruck [mm Hg] bei 20°C	Löslichkeit [mg/L in H <sub>2</sub> O (25°C)]	Henry-Konstante [atm·m <sup>3</sup> /mol]	Octanol-Wasser-Verteilung [log]	CAS-Nr.
Ethylmercaptan Ethanthiol	EtSH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S		62,13	35,1	-147,8	529	1,56*10 <sup>4</sup>	0,00453	1,27	75-08-1
Dimethylsulfid	DMS Me <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S		62,13	37,3	-98,3	502	2,2*10 <sup>4</sup>	0,00161	0,92	75-18-3
Schwefelkohlenstoff	CS <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>	S=C=S	76,14	46	-111,5	359	1180	0,0144	1,94	75-15-0
2-Propylmercaptan 2-Propanthiol	2-PrSH	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S		76,16	52,5	-130,5	277	4840	0,00461	1,68	75-33-2
1-Propylmercaptan 1-Propanthiol	1-PrSH	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S		76,16	67,8	-113,3	154	1900	0,00408	1,81	107-03-9
Ethylmethylsulfid	EMS EtSMe	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S		76,16	66,7	-105,9	160	6430	0,00104	1,54	624-89-5
Diethylsulfid	DES Et <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S		90,19	92,1	-103,9	60,2	3130	0,00168	1,95	352-93-2
Dimethyldisulfid	DMDS Me <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>		94,20	109,8	-85	28,7	2500	0,00121	1,77	624-92-0
Dimethyltrisulfid	DMTS Me <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			126,25	170,0	-68,0					

**Tab. 14:** Ergebnisse der HS-GC/MS-Analysen. Die Quantifizierung beruhte auf externer Kalibrierung. Standardunsicherheiten (SD = Standardabweichung/ $\sqrt{n}$ ) sind kursiv angegeben neben den Mittelwerten (MW) aus Vierfachbestimmungen (n = 4).

Fermenter	Datum	Probe	CS <sub>2</sub> [µg/L]		EtSH [µg/L]		DMS [µg/L]		2-PrSH [µg/L]		1-PrSH [µg/L]		EMS [µg/L]		DES [µg/L]		DMDS [µg/L]	
			MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
PF1	24.09.2007	P1-1	4,46	0,14			93,48	2,23	3,35	0,11							37,35	27,73
	01.10.2007	P1-2	2,03	0,34			21,39	0,94	3,55	0,01							5,44	0,21
	11.10.2007	P1-3	6,13	0,10			81,05	1,40	1,91	0,11							3,65	0,32
	09.03.2008	P1-4	3,82	0,16			83,26	0,81	1,57	0,01	1,71	0,01					20,45	1,83
	14.05.2008	P1-5	5,31	0,18			32,60	0,57	1,35	0,02	1,60	0,01			2,27	0,01	15,77	3,53
	07.09.2007	C1-1																
	17.09.2007	C1-2																
	12.-25.6.08	C1-4	0,69	0,07			0,85	0,04									2,14	0,02
	08.07.2008	C1-3																
	PF2	04.10.2007	P2-1	16,95	2,74			24,67	2,02	3,09	0,28	1,68	0,04					189,45
29.10.2007		P2-2	29,89	0,42			34,81	0,64	2,01	0,04							24,49	2,64
05.11.2007		P2-3	33,93	0,61	2,08	0,03	45,29	1,05	1,97	0,04	1,75	0,03	0,85	0,02			23,51	2,37
09.03.2008		P2-4	3,01	0,32	2,12	0,03	102,94	0,70	1,97	0,02	1,84	0,02	0,87	0,01	2,21	0,01	20,17	3,26
14.05.2008		P2-5	0,75	0,02	2,11	0,07	64,82	0,62	1,39	0,05	2,01	0,04					5,01	0,47
10.10.2007		C2-1																
30.10.2007		C2-2																
25.12.-7.1.08		C2-3																
27.2.-24.3.08		C2-4					1,16	0,05									2,10	0,01
19.5.-8.6.08		C2-5	0,67	0,02			0,47	0,05									2,11	0,01
PF3	26.07.2007	P3-1	6,69	0,12			84,45	1,38	6,03	0,11							36,44	2,42
	20.08.2007	P3-2	5,77	0,85			129,83	1,69	4,38	0,53	1,67	0,02					17,77	6,64
	30.08.2007	P3-3	6,02	0,09	1,58	0,12	148,47	3,42	3,71	0,01							3,41	0,24
	08.10.2008	P3-4	44,72	2,53			315,68	11,70	5,30	0,12							28,69	9,87
	5.8.-1.9.08	C3-1																
	2.9.-30.9.08	C3-2																
	1.-9.10.08	C3-3																
PF4	17.09.2007	P4-1	9,71	0,81	1,70	0,04	65,77	8,44	2,22	0,07	1,71	0,02	1,01	0,04			12,31	3,40
	22.10.2007	P4-2	2,96	0,10	1,64	0,02	26,02	2,08	2,71	0,05	1,64	0,02	0,88	0,02			8,77	0,48
	05.11.2007	P4-3	2,08	0,08	1,65	0,04	179,66	11,13	3,07	0,23	1,75	0,03	0,96	0,01			7,23	0,77
	08.10.2008	P4-4	10,79	0,15	1,58	0,01	18,00	0,43	2,11	0,05	1,81	0,02	0,88	0,00			4,15	0,31
ATB07	ATB07																	
Fixed bed, reactor	HRG	4,93	0,07			67,48	0,56			1,87	0,07	0,87	0,06			2,83	0,02	

**Tab. 15:** Ergebnisse der HS-SPME-GC/MS-Analysen. Die Quantifizierung beruhte auf externer Kalibrierung. Standardunsicherheiten (SD = Standardabweichung/ $\sqrt{n}$ ) sind kursiv angegeben neben den Mittelwerten (MW) aus Dreifachbestimmungen (n = 3).

Fermenter	Datum	Probe	CS2 [ $\mu\text{g/L}$ ]		EtSH [ $\mu\text{g/L}$ ]		DMS [ $\mu\text{g/L}$ ]		2-PrSH [ $\mu\text{g/L}$ ]		1-PrSH [ $\mu\text{g/L}$ ]		EMS [ $\mu\text{g/L}$ ]		DES [ $\mu\text{g/L}$ ]		DMDS [ $\mu\text{g/L}$ ]	
			MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
PF1	24.09.2007	P1-1	7,05	1,29	0,67	0,14	49,96	1,41			1,71	0,03					16,63	4,80
	01.10.2007	P1-2	4,88	0,46			49,07	3,39			0,86	0,03					28,11	2,10
	11.10.2007	P1-3	6,22	0,06	0,56	0,02	100,70	3,85			2,17	0,04					6,20	0,90
	09.03.2008	P1-4	6,61	0,21			50,18	0,89									12,85	1,56
	14.05.2008	P1-5	9,27	0,71			74,64	1,05									25,67	0,14
	07.09.2007	C1-1	0,94	0,02			5,93	0,04										
	17.09.2007	C1-2	0,36	0,20			4,41	0,16										
	12.-25.6.08	C1-4	0,46	0,03			5,50	0,30										
	08.07.2008	C1-3					3,60	<i>Einzelwert</i>										
	PF2	04.10.2007	P2-1	16,15	0,51			15,69	0,20			1,82	0,08					12,45
29.10.2007		P2-2	48,64	1,45			31,29	0,81			1,08	0,06					26,39	4,38
05.11.2007		P2-3	63,24	5,23	0,57	0,03	53,23	1,35			1,74	0,04					13,86	3,39
09.03.2008		P2-4	7,31	0,17			67,23	1,57									40,88	19,60
14.05.2008		P2-5	8,94	0,84			71,60	0,94									8,19	0,30
10.10.2007		C2-1	0,47	0,01			3,58	0,10										
30.10.2007		C2-2	1,02	0,47			5,58	0,02										
25.12.-7.1.08		C2-3	0,87	0,05			5,51	0,27			0,74	0,05						
27.2.-24.3.08		C2-4	0,66	0,36			6,08	0,02										
19.5.-8.6.08		C2-5	0,91	0,03			4,49	0,12										
PF3	26.07.2007	P3-1	16,05	1,49			113,63	4,01									109,41	32,31
	20.08.2007	P3-2	36,67	2,84	0,83	0,05	238,98	16,50			2,78	0,36	0,52	0,02			207,66	16,83
	30.08.2007	P3-3	28,01	0,84	1,41	0,06	349,49	4,53									34,68	3,47
	08.10.2008	P3-4	41,76	1,50			242,17	12,39									122,60	20,42
	5.8.-1.9.08	C3-1	0,18	0,01			4,50	0,14										
	2.9.-30.9.08	C3-2	0,09	0,01			3,98	0,11										
	1.-9.10.08	C3-3	0,14	<i>Einzelwert</i>			4,59	0,01										
PF4	17.09.2007	P4-1	28,64	0,82			35,46	1,41									182,28	1,35
	22.10.2007	P4-2	10,89	0,74			39,63	0,63					4,22	0,05			4,42	0,68
	05.11.2007	P4-3	8,27	0,53	7,54	0,33	168,81	3,49									18,86	0,78
	08.10.2008	P4-4	20,33	1,04			9,38	0,07			3,17	1,59					152,63	6,76
	ATB07	ATB07	11,99	0,28			4,31	0,28										
Fixed bed reactor	HRG	6,05	0,09			40,66	0,57			13,43	0,98							

**Tab. 16:** Vergleich der Ergebnisse von HS-GC/MS und HS-SPME-GC/MS-Analysen. Zeichen>,<>= zeigen, ob die HS Ergebnisse größer oder gleich denen der HS-SPME-Ergebnisse waren. „X“ bedeutet erfolgreiche Identifikation mit nur einem Verfahren und „-“ bedeutet keine Identifikation.

Fermenter	Datum	Probe	CS <sub>2</sub>		EtSH		DMS		2-PrSH		1-PrSH		EMS		DES		DMDS		
			HS	SPME	HS	SPME	HS	SPME	HS	SPME	HS	SPME	HS	SPME	HS	SPME	HS	SPME	
PF1	24.09.2007	P1-1	<		-	x	>		x	-	-	x						>	
	01.10.2007	P1-2	<				<		x	-	-	x						<	
	11.10.2007	P1-3	=		-	x	<=		x	-	-	x						<	
	09.03.2008	P1-4	<				>		x	-	x	-						<	
	14.05.2008	P1-5	<				<		x	-	x	-		x	-			<	
	07.09.2007	C1-1	-	x						x									
	17.09.2007	C1-2	-	x						x									
	12.-25.6.08	C1-4	>				<											x	-
	08.07.2008	C1-3	-	-					x										
PF2	04.10.2007	P2-1	=				>		x	-	<=				x	-	>>		
	29.10.2007	P2-2	<				>=		x	-	-	x			x	-	<=		
	05.11.2007	P2-3	<		>	x	<=		x	-	=		x	-	x	-	>		
	09.03.2008	P2-4	<		x	-	>		x	-	x	-	x	-	x	-	<		
	14.05.2008	P2-5	<		x	-	<=		x	-	x	-			x	-	<		
	10.10.2007	C2-1	-	x						x									
	30.10.2007	C2-2	-	x						x									
	25.12.-7.1.08	C2-3	-	x						x			x						
	27.2.-24.3.08	C2-4	-	x			<											x	
	19.5.-8.6.08	C2-5	<				<											x	
PF3	26.07.2007	P3-1	<				<=		x	-					x	-	<		
	20.08.2007	P3-2	<		-	x	<		x	-	<		-	x	x	-	<<		
	30.08.2007	P3-3	<		>=		<		x	-					x	-	<<		
	08.10.2008	P3-4	>=				>		x	-					x	-	<<		
	5.8.-1.9.08	C3-1	-	x						x									
	2.9.-30.9.08	C3-2	-	x						x									
	1.-9.10.08	C3-3	-	x						x								x	
PF4	17.09.2007	P4-1	<		x	-	>=		x	-	x	-	x	-	x	-	<<		
	22.10.2007	P4-2	<		x	-	<		x	-	x	-	<		x	-	>		
	05.11.2007	P4-3	<		<		>=		x	-	x	-	x	-	x	-	<		
	08.10.2008	P4-4	<		x	-	>		x	-	<		x	-	x	-	<<		
ATB07	ATB07	-	x						x										
Fixed bed reactor	HRG	<				>		-	x	x	-	x	-			x	-		

### Analysen der Proben

Gärlösungsproben und Biogaskondensate wurden mit beiden Verfahren untersucht. Die Ergebnisse in **Tab. 14 - 16** zeigen die Gegenwart von  $\text{CS}_2$ , DMS und DMDS in den meisten Proben. Thiole wurden in den meisten Gärlösungen mittels HC-GC-MS gefunden. Die größte Zahl an Substanzen wurde in Proben der Fermenter PF 3 und PF 4 gefunden. Diese wurden ausschließlich mit Maissilage gefüttert. Bei den Kondensaten zeigte der fixed bed reactor die größte Vielfalt an Verbindungen.

Der Vergleich der Ergebnisse beider Methoden an den gleichen Proben zeigt einige Abweichungen. Daher sollten quantitative Ergebnisse mit großer Vorsicht interpretiert werden. Das gilt auch für Literaturdaten, die nur mit einer Methode erhalten wurden. Um die Analytik der genannten Verbindungen aus den komplex zusammengesetzten Gärlösungen zu untersuchen, wurden ausgewählte Proben nach Standardaddition mit vier unterschiedlichen Aufstockungen analysiert. In den meisten Fällen führte Standardaddition zu einem ansteigenden Analytsignal, proportional zur zugegebenen Menge an Analyt. Dies galt jedoch nicht in allen Fällen. Beim HS-GC/MS Verfahren funktionierte die Standardaddition gut im Sinne einer linearen Beziehung zwischen zugegebener Analytmenge und Detektorresponse bei  $\text{CS}_2$ , EtSH, DMS, 2-PrSH, EMS und DES, während die Signale bei 1-PrSH stark streuten. Obwohl DMDS in allen Proben nachweisbar war, lieferte die Standardaddition mit DMDS nicht die erwartete lineare Beziehung in 3 von 4 Gärlösungen. enthält die Kalibrierkurven in niedrigen und hohen Kalibrierbereich. Für einen Vergleich mit Standardadditionskurven ist die blaue Linie relevanter, weil sie einen ähnlichen Konzentrationsbereich abdeckt. Die Abweichungen zwischen den Kalibrierkurven in wässrigen Modelllösungen und in Proben (Standardaddition) weist auf den Effekt der Matrix Gärlösung hin. Eine Erklärung für Ausmaß und Richtung der Abweichungen könnte nicht gefunden werden. Während Unterschiede für solche Analyte, für die kein isotopenmarkierter interner Standard zur Verfügung stand, zu erwarten sind, verwundern die Unterschiede im Falle von DMS. Durch die Normalisierung der Signale über den internen Standard sollten Matrix Effekte kompensiert werden, wie es bei  $\text{CS}_2$  der Fall war.

Die Ergebnisse der Standardaddition beim HS-SPME-GC-MS Verfahren waren etwas weniger befriedigend. Insbesondere die Standardaddition von Thiolen erwies sich als schwierig und teilweise als unmöglich. Dies dürfte an der hohen Reaktivität dieser Verbindungen liegen sowie an der großen Zahl an Reaktanden in der Matrix. Sogar im Biogaskondensat, das als vergleichsweise unkomplizierte Matrix angesehen wurde, verlief die Aufstockung von Thiolen nicht zufriedenstellend. Von den Gärlösungen, PF1 (Schweinegülle und Maissilage) erwies sich als am wenigsten erfolgreich. Wie bereits bei der Headspace Analyse, unterschieden sich die Kalibrierlösungen in Modelllösungen und Gärlösungen unterschiedlich.

Alle SPME-Analysen erfolgten mit einer SPME-Faser, was die Eignung des MPS3 Autosamplers für SPME-Routineanalysen unterstreicht. Allerdings verringerten sich

die Signale der internen Standards  $^{13}\text{C-CS}_2$  und  $\text{DMS-d}_6$  über die Messzeit. Dieses Phänomen blieb während der Messreihen unentdeckt, weil der relative Response (das Verhältnis von Analytsignal und Signal des IS) von routinemäßig analysierten Standard Lösungen innerhalb der normalen Streuung des Verfahrens konstant blieb. Aufgrund dieses Phänomens sind HS und SPME, die an wässrigen Modellösungen entwickelt wurden, nicht einfach auf Gärlösungen und Biogaskondensate übertragbar. Obwohl das eigentliche Ziel nicht erreicht wurde, ergaben sich folgende Erkenntnisse:

- flüchtige organische Schwefelverbindungen können in Gärlösungen und Biogaskondensaten mittels HS-GC-MS und HS-SPME-GC-MS analysiert werden.
- Bei komplexen Matrices wie Gärlösungen und Kondensaten sind isotopenmarkierte interne Standards für alle Verbindungen, die quantifiziert werden sollen, unabdingbar.
- Semi-quantitative Ergebnisse können für die Charakterisierung von Gärprozessen wertvoll sein und mit reduziertem Satz an IS gewonnen werden.
- Automatisierte SPME-Analysen können mit dem MPS3 erfolgen.

Zukünftige Untersuchungen sollten folgende Aspekte berücksichtigen:

- Die Reproduzierbarkeit von SPME über die Zeit und in Gegenwart komplexer Matrices sollte geklärt werden.
- Maßnahmen zur Überprüfung der SPME Faser während einer Messreihe sollten entwickelt werden. Dazu könnte eine geeignete Verbindung allen Proben zugesetzt werden oder bestimmte Lösungen könnten in definierten Intervallen Wiederholbestimmungen unterworfen werden.
- Der Einfluss der Matrix auf Kalibrierung und Aufstockung sollte detailliert untersucht werden. Standardadditionen sollten in einer Reihe verschieden verdünnter Gärlösungen untersucht werden.

### 2.1.3.6 Zukünftige Arbeiten mit einem Prototyp für ein Gas-Sensor-Array

Dieses Kapitel enthält eine Übersicht über die notwendigen Schritte, die zur Entwicklung eines integrierten Messsystem und insbesondere für ein Kalibrierset. Die Zusammenstellung ergibt sich auf Grund der Arbeiten mit dem Vorläufermodell PEN2 an der BAM und den allgemeinen Erfordernissen für die Validierung von Messgeräten. Der Stand vom Dezember 2008 hat sich bis zum Ende des Projektes am 31.12.2009 mangels neuen Prototyps nicht geändert. Ein Problem der PEN2 war, dass die Sensorsignale der Fettsäuren nicht „verschieden genug“ waren. Längerkettige Fettsäuren erzeugen größere Signale als die kurzkettigen Essig- und Propionsäure. Die in geringeren Konzentrationen auftretenden C4-C7-Säuren könnten daher das „Propionsäuresignal“ beeinflussen. Das neue Gas-Sensor-Array sollte deshalb die Fettsäuren mittels vorheriger chromatographischer Trennung eine Signalüberla-

gerung vermeiden. Idealerweise könnten mit dem neuen Gerät sowohl Essig- als auch Propionsäure quantifiziert werden. Das setzt, nach unserer bisherigen Vorstellung vom Messprinzip, eine ausreichende Trennung (zeitliche Retention) der beiden Substanzen voraus. Die Retention beider Stoffe müsste so verschieden sein, dass die Sensoren ansprechen und die Signale auch wieder „abklingen“ können. Wenn ein neues Gas-Sensor-Array zur Verfügung steht, sollten mindestens folgende Punkte geprüft werden.

#### Trennung von Essig- und Propionsäure:

- Signal Propionsäure in wässriger Lösung (Linearität, Wiederholbarkeit, etc.)
- Signal Essigsäure in wässriger Lösung (Linearität, Wiederholbarkeit, etc.)
- Signal Essig-Propionsäure Gemisch (Linearität, Wiederholbarkeit, etc. beider Analyte nebeneinander)
- Einzelsignale der weiteren Fettsäuren (müssen nicht detektiert werden, dürfen aber nicht das Signal der Propionsäure stören)

#### Blindwerte:

- Signal Wasser
- Signal Pufferlösungen und Signal der Gebinde für das Kalibrierset
- Signal Luft
- „Nullproben“ vor und nach Messung einer oder mehrerer Proben höherer Konzentration
- Signal von organischen Schwefelverbindungen: Test mit wässriger Lösung der nachgewiesenen Schwefelanalyten (Kapitel 2.3.6)

#### Verschleppung von Fettsäuren im System:

- „Nullproben“ im Verlauf eines Messtages sowie über längere Zeiträume messen um „Systemstabilität“ zu erkennen
- Kommt es im Analysegang zur Kondenswasserbildung? – Aus den bisherigen Erfahrungen neigen dann insbesondere die länger-kettigen Fettsäuren zur Verschleppung
- Ansprech- und Ausheizzeiten in Kooperation mit Airsense untersuchen (Wie lange brauchen Sensoren, bis sie Substanzen „sehen“, bis Signalmaximum erreicht wird und bis Null-Signal wieder erreicht wird? Das wird für die 5 Sensoren verschieden sein)

Quantifizierung:

- Ziel ist, 1 gL<sup>-1</sup> Propionsäure zu erkennen Typische Konzentrationen im übersäuerten Reaktor sind Essigsäure bis zu 10 gL<sup>-1</sup>, Propionsäure bis zu 5 gL<sup>-1</sup>, Buttersäure bis zu 3 gL<sup>-1</sup>, der Rest in geringeren Konzentration.
- Änderung der Signalstärke von Einzelsubstanzen in Abhängigkeit der Konzentration untersuchen.
- Auswertemethode in Zusammenarbeit mit Airsense entwickeln (welche Sensoren, Signalfäche oder Signalhöhe, Zeitpunkt, Musterdefinition, statistisches Verfahren)
- Stoffgemische untersuchen – Stoffe in gleicher Konzentration und in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen vorlegen (z. B: Essigsäure zu Propionsäure 1:10; 1:5; 1:1, 5:1; 10:1).

Realproben, Gärlösungen:

- Wenn die o. g. Vorversuche an wässrigen Modelllösungen gelingen und zeigen, dass die Methode funktionieren kann, Gärreste ausprobieren.
- Auswahl geeigneter Gärreste
- Gärproben, mit dem gewählten Puffersystem für Headspace-Messung im Gas-Sensor-Array vorbereiten
- Eventuell mit verdünnter Probe anfangen (Schutz für Gerät)
- Gärrest mit Einzelsubstanzen und Substanzgemischen aufstocken

## 2.1.3.7 Ausblick

In Rückschau auf die Thematik ergibt sich folgende Einschätzung für die zukünftigen Aussichten der in diesem Projekt geplanten Entwicklung eines Messsystems für Propionsäure in Biogasanlagen: Das zu Grunde liegende Prinzip scheint nach wie vor für die praktische Bewertung des Zustandes von Biogasanlagen interessant zu sein und könnte bei erfolgter technischer Umsetzung auch wirtschaftlich konkurrenzfähig sein. Allerdings sollte dringend beachtet werden, dass die sinnvolle Nutzung des Gas-Sensor-Arrays einschließlich der von Referenzmaterialien erhebliche Anforderungen an den Anwender stellt. Das betrifft die Verwendung von starken Säuren bzw. sauren Puffergemischen, eine strikte Befolgung einer ausführlich Standardarbeitsweisung und sorgfältiges Arbeiten unter Bedingungen, die nicht mit denen eines chemischen Laboratoriums zu vergleichen sind. Die Aufbereitung für die Analytik am Gas-Sensor-Array, dessen regelmäßige Kalibrierung und reproduzierbare Durchführung einer Analyse werden einer eingehenden Prüfung auf Praxistauglichkeit zu unterziehen sein. Dabei dürfte sich nachteilig auswirken, dass offenbar eine gaschromatographische Vortrennung von Essig- und Propionsäure unumgänglich ist. Dies verteuert nicht nur das Gerät sondern kann auch zu Problemen bei der Robustheit führen, da für ein solch kompliziertes System vor seiner Nutzung (z. B. einmal wöchentlich) ohne Zutun des Anwender jeweils erneut stabile Arbeitsbedingungen erreicht werden müssen. Hier wäre einiger Entwicklungsbedarf zu erwarten.

## 2.1.4 Optimierung der Hard- und Software des Gas-Sensor-Arrays zur Propionsäurebestimmung (Airsense)

Im Projekt „Dynamische Regelung von Prozessen zur Vergärung nachwachsender Rohstoffe unter Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor-Arrays“ sind Methoden und Verfahren zur schnellen Vor-Ort-Analytik von Propionsäure und Essigsäure in Biogasfermentern entwickelt worden.

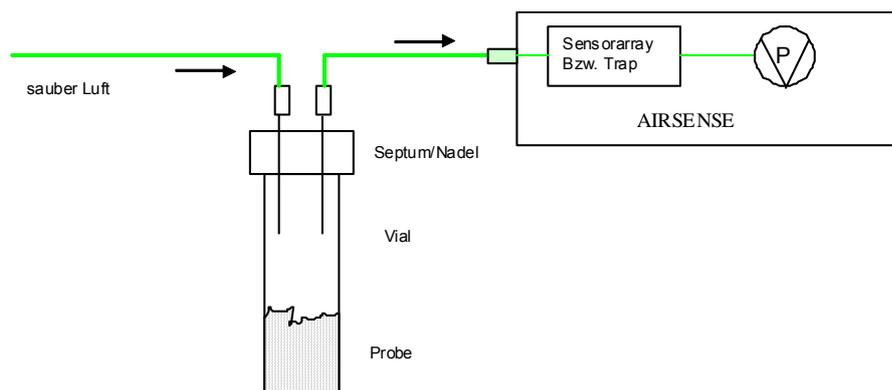
Eine getrennte Erfassung von Propion- und Essigsäure ist sinnvoll, da sich hieraus mögliche Rückschlüsse auf den biologischen Zustand des Fermenters ableiten lassen. Im Hinblick auf diese geänderte Aufgabenstellung ergaben sich höhere Anforderungen an die Messtechnik, die nachfolgend beschrieben wird.

### 2.1.4.1 Probenahme

Verschiedene Analyseverfahren sind am Anfang des Vorhabens eingesetzt worden. Eine schnelle vor-Ort Analyse kann nur mit kleineren portablen Detektoren erfolgen. Hierzu ist das Gas-Sensor-Arrays PEN2, bzw. die neuere Variante PEN3 und der Gasdetektor GDA3 eingesetzt und evaluiert worden. Die eingesetzten Verfahren und Systeme werden in den nächsten Abschnitten beschrieben.

Die gasförmigen Verbindungen aller Proben sind bei allen Verfahren mittels Headspace untersucht worden.

Die Proben wurden in der Regel abwechselnd - ohne Unterbrechung - bei Umgebungstemperatur vermessen (**Abb. 17**).



**Abb. 17:** Headspace Analyse

### 2.1.4.2 Gas-Sensor-Array PEN

Mit Hilfe von Sensorenarrays, also Anordnungen von mehreren einfachen Gassensoren ähnlicher Bauart, ist es möglich, Proben an Hand der von ihnen abgegebenen Gase zu unterscheiden. Die Analyse ist generell vergleichend, so dass immer Unterschiede zwischen einem Standard und abweichenden Proben festgestellt werden. So kann das Gerät zwischen Proben mit unterschiedlichen Qualitätsmerkmalen auf einfache und schnelle Weise unterscheiden (Diskriminierung).

Mit den Systemen werden in erster Linie keine Aussagen über Inhaltsstoffe der Proben gegeben. Ein Standard und eine abweichende Probe werden dem Gerät in einer Trainingsphase „angelernt“. Danach ist das Gerät selbständig in der Lage, bei unbekanntenen Proben eine Zuordnung zu den Klassen oder auch eine Abweichung davon durch eine einfache Messung festzustellen (Identifizierung).

In Vorversuchen ist das Sensorenarray PEN2, bzw. die neuere Version PEN3 eingesetzt worden (**Abb. 18**).



**Abb. 18:** Elektronische Nase PEN3

Es verfügt über ein Sensorenarray aus 10 Halbleitergassensoren (Metalloxidsensoren). Die Halbleitergassensoren ändern ihren elektrischen Widerstand bei Anwesenheit von oxidierbaren oder reduzierbaren Gasen. Die Selektivität der Sensoren kann durch das Halbleitermaterial ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  oder  $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ ), unterschiedlichen Dotierung, Elektrodenanordnungen oder Sensortemperaturen beeinflusst werden.

Zu den Besonderheiten des Gerätes zählt ein spezielles Probenahmesystem, welches durch eine automatische Kontrolle in der Lage ist ein Überladen der Sensoren zu verhindern. Eine schnellere qualitative und quantitative Analyse ist dann durch automatisches Ausgleichen von Konzentrationsunterschieden möglich (Automatic Ranging).

Der Dampfraum wird durch das Analysegerät eigenständig abgesaugt und vermessen.

Für die Datenaufnahme und Auswertung kam die zugehörige Software WinMuster Version 1.6 zum Einsatz.

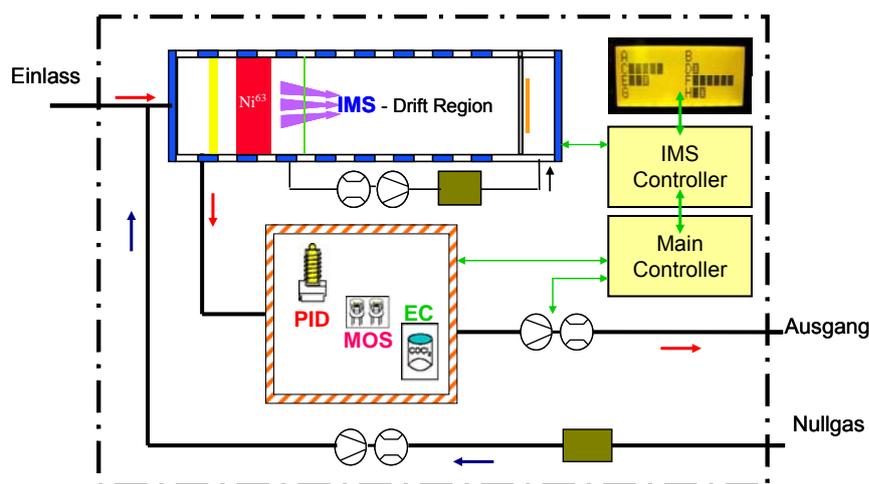
#### 2.1.4.3 IMS basiertes Gasdetektorarray GDA2

Unterschiedliche Proben sind auch mit einem heterogenen Sensorenarray-System, dem GDA2, untersucht worden. Hierzu ist der oben beschriebene Headspace über die interne Pumpe im GDA abgesaugt und analysiert worden.

Das GDA2 besteht aus einer Kombination aus Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (IMS), einem Photoionisationsdetektor (PID), einer elektrochemischen Zelle (EZ) und zwei Metall-Oxid-Sensoren (MOS). In **Abb. 19** wird das portable System abgebildet. **Abb. 20** zeigt die Anordnung der Detektoren im System.



**Abb. 19:** IMS basierter Gefahrstoffdetektor GDA2



**Abb. 20:** Gasflussplan und Detektoren im GDA2

Im IMS werden die gasförmigen Bestandteile der Luft mittels radioaktiver Strahlung ionisiert und mittels einer Laufzeitmessung in einem elektrischen Feld vermessen. Kleine Moleküle haben in der Regel einen geringeren Stossquerschnitt in der Luft und gelangen schneller zum Detektor, große Moleküle brauchen länger.

#### 2.1.4.4 Voruntersuchungen

Ein PEN Gas-Sensor-Array ist für Voruntersuchungen eingesetzt worden. Headspace-Messungen in Standard- und Gärlösungen wurden durchgeführt, um die Messmethode an der BAM einzuarbeiten. Die vom ATB im BMBF geförderten Projekt „Prozesssteuerung von Biogasanlagen mit Kofermentation“ vorgeschlagene Messmethode wurde zunächst übernommen und dann angepasst.

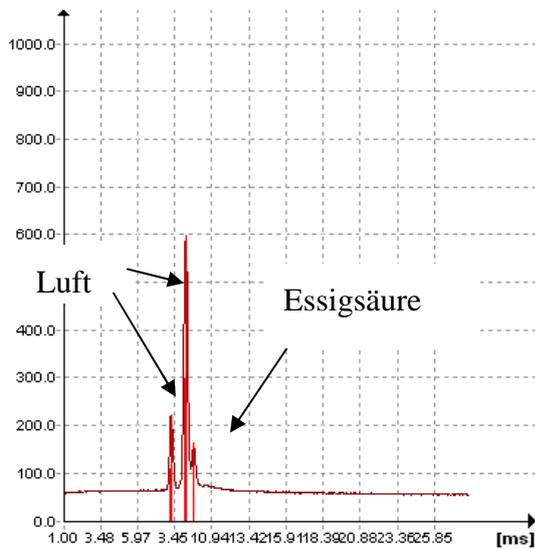
Hierbei wird eine Flüssigprobe aus dem Fermenter gezogen. 5 Milliliter werden in ein 20ml Vial überführt und mit 1,8ml Phosphorsäure versetzt um die organischen Säuren in die Gasphase zu überführen. Nach einigen Minuten wird das Fläschchen neun Minuten (540s) bei  $T = 80^{\circ}C$  erwärmt und der Headspace dann mit dem Messgerät vermessen.

Dabei ist untersucht worden, ob das Gas-Sensor-Array neben der Differenzierung von Essig- und Propionsäure auch in der Lage ist, länger-kettige Karbonsäuren von Propionsäure zu unterscheiden. Mit Hilfe von Standardlösungen wurden die charakteristischen Signalmuster der Einzelstoffe bestimmt. Multivariate statistische Verfahren werden für die Identifizierung der Muster genutzt. Obwohl eine grobe Unterscheidung der einzelnen organischen Säuren möglich ist, ist eine Differenzierung und Quantifizierung der einzelnen organischen Säuren im Gemisch nicht möglich.

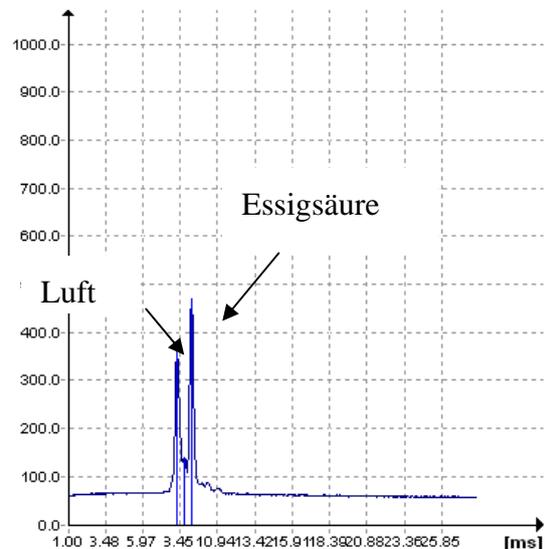
Anhand der an den Bioreaktoren gewonnenen Erkenntnisse ist gemeinsam mit den Projektpartnern festgelegt worden, dass ein neuer Prototyp eines Gas-Sensor-Arrays fertig gestellt werden sollte. Dieser soll eine bessere Differenzierung und Quantifizierung

nung der kurzkettigen Karbonsäuren, insbesondere Essig- und Propionsäure ermöglichen.

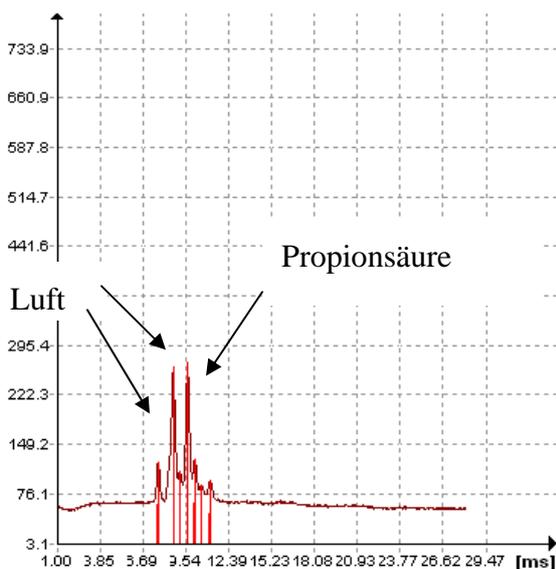
Im Vorfeld sind auch weitere Gassensorverfahren zur Detektion von Essig- und Propionsäure evaluiert worden. Unter anderem ist ein Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (IMS) auf Basis von Wasserchemie angeschafft und evaluiert worden. Eine Identifizierung von Propionsäure und Essigsäure ist mit dem System sehr gut möglich. **Abb. 21 a & b** und **22 a & b** zeigen die mit dem IMS erhaltenen Spektren.



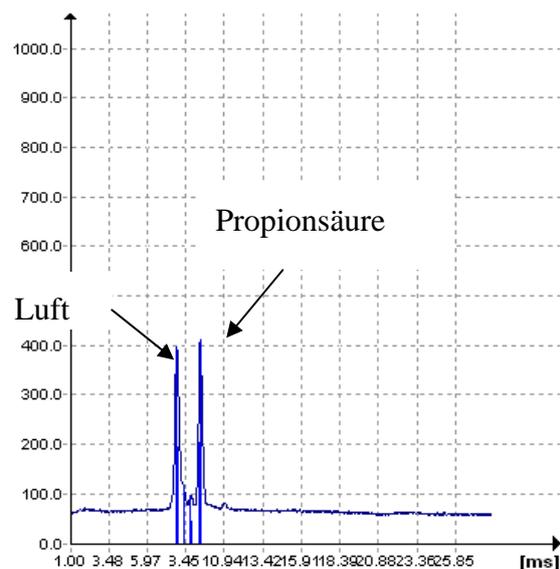
**Abb. 21 a:** IMS Spektrum von 0,5ppm Essigsäure (Ionen positiver Polarität)



**Abb. 21 b:** IMS Spektrum von 0,5ppm Essigsäure (Ionen negativer Polarität)



**Abb. 22 a:** IMS Spektrum von 1,3ppm Propionsäure (Ionen positiver Polarität)



**Abb. 22 b:** IMS Spektrum von 1,3ppm Propionsäure (Ionen negativer Polarität)

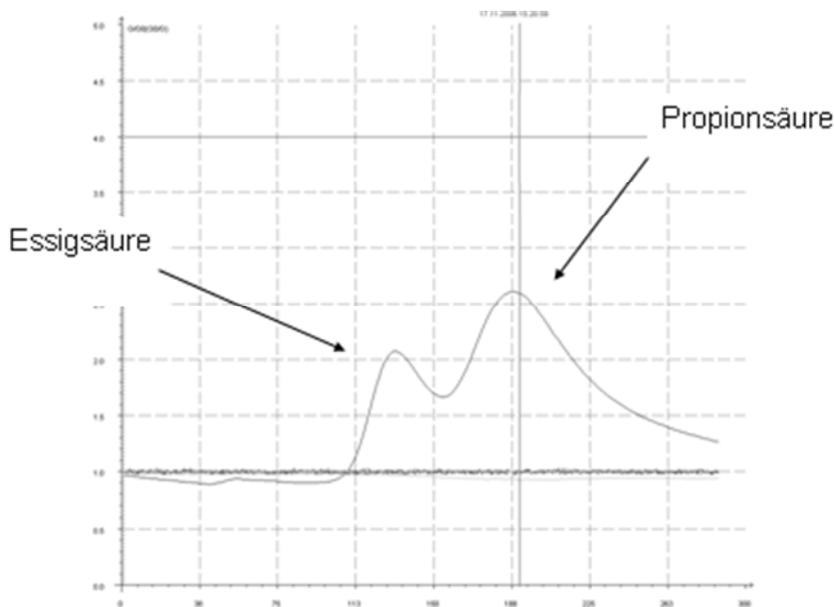
Nachteilig ist, dass eine Übersättigung sehr leicht möglich ist und dass die Konzentrationskennlinien nicht linear sind. Durch die relativ hohen Kosten des Detektors ist der Schwerpunkt der Entwicklung auf die Findung kostengünstigerer Lösungen gesetzt worden, d.h. die Entwicklung von Messsystemen auf Basis der Metalloxidsensoren.

#### 2.1.4.5 Aufbau „Prototyp 1“

Um Propion- und Essigsäure zu erfassen ist untersucht worden, ob mittels einer gaschromatographischen Säule eine Vortrennung möglich ist. Mit Hilfe eines Gas-Sensor-Arrays kann dann das Eluat mittels Mustererkennungsverfahren identifiziert werden.

**Abb. 23** zeigt die grobe Vortrennung welche mit einer gepackten Säule bei isothermen Bedingungen möglich ist. Trotz der sehr kurzen Säule ist eine Separierung der Essigsäure von der Propionsäure erzielt worden. Tenax TA ist als Packmaterial in der Säule verwendet worden.

Durch die Vortrennung ist eine Reduzierung der Anzahl der Gas-Sensoren möglich. Zurzeit werden in der elektronischen Nase „PEN“ 10 Metalloxidsensoren eingesetzt, mit der gaschromatographischen Vortrennung ist eine Reduzierung auf 3 Sensoren realisiert worden.

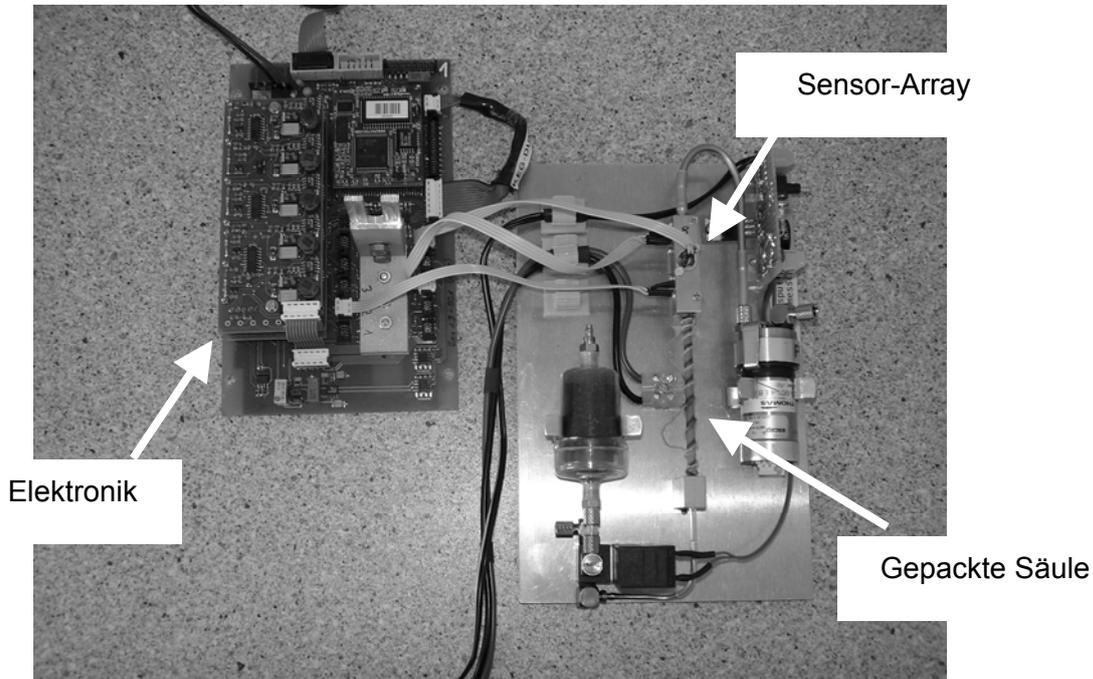


**Abb. 23:** Vortrennung der beiden relevanten Karbonsäuren (mit Tenax TA gepackt Säule)

Mit der Elektronik wird die Erwärmung der Sensoren und der gaschromatographischen Vorwärmung realisiert. Des Weiteren wird die Spannung der Gaspumpe, die

Schaltsignale für das Ventil und für die zusätzlichen Komponenten zur Verfügung gestellt. **Abb. 24** zeigt den inneren Aufbau des ersten Prototypen.

Die Elektronik ist mit einem Mikrokontroller bestückt, welcher die Regelung und Steuerung des Systems und die Kommunikation mit peripheren Anzeigeeinheiten übernimmt.



**Abb. 24:** Innenleben des ersten Prototypen

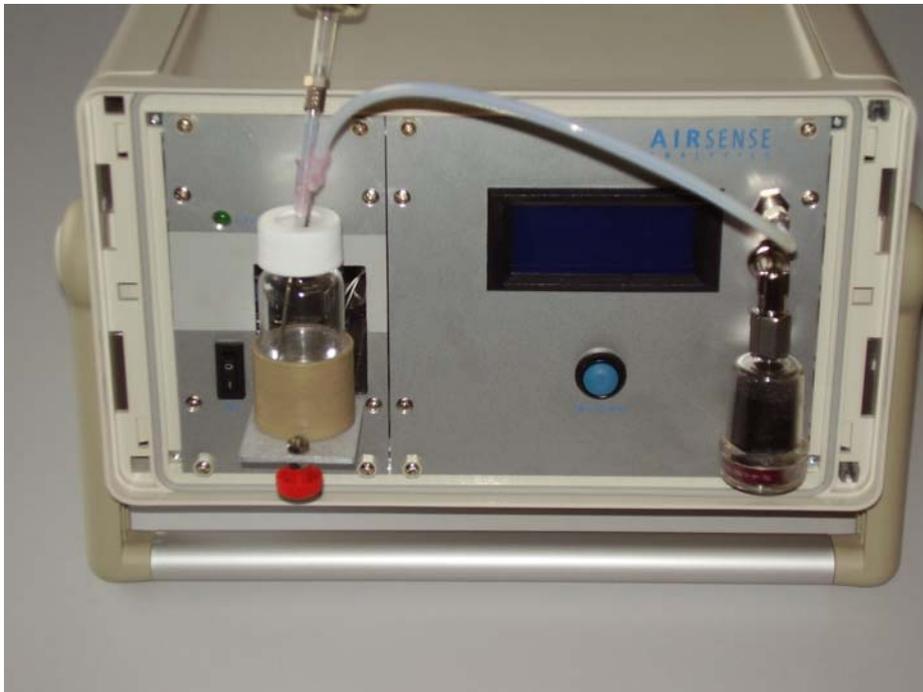
Im Vergleich zur PEN wurde mit dem Prototypen der Headspace nicht kontinuierlich sondern nur sehr kurz beprobt und das Gas im Gerät über eine kurze chromatographische Säule geleitet, bevor es den 3 Sensoren (reduziert von 10 in PEN) zugeführt wurde. In ersten Versuchen mit Einzelsubstanzen und Mischungen von Essig- und Propionsäure wurde festgestellt, dass mit diesem Gerät

- Essig- und Propionsäure detektiert werden können,
- auch Wasser bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (zum Ansäuern der Probe) ein Signal erzeugen, welches als „Hintergrund“ stören könnte,
- die Trennung der beiden Substanzen nicht oder nicht ausreichend geschieht,
- die Nachweisgrenzen noch nicht ausreichen sind und
- die Spül- und Ausheizphasen im derzeitigen Messablauf zu kurz sind.

Da die Messungen gezeigt haben, dass der erste Prototyp die Anforderungen nicht erfüllt hat, ist ein weiterer Prototyp weiterentwickelt worden.

#### 2.1.4.6 Aufbau „Prototyp 2“

Die weiterentwickelte Version des Prototypen verfügt wie die erste Version über eine Vorrichtung zur Erwärmung der Probenfläschchen welche mit der Gärflüssigkeit gefüllt werden. Nach einer bestimmten Zeit wird der Kopfraum (Headspace) abgesaugt und die gasförmigen Verbindungen gelangen auf die gepackte Säule. Die Säule kann auch zur Anreicherung der gasförmigen Verbindungen dienen. Durch eine rampenförmige Aufheizung der Säule werden die Verbindungen in die Gasphase überführt und können gaschromatographisch getrennt werden. Im 2. Prototyp (**Abb. 25**) ist die gepackte Säule verlängert worden um eine bessere Trennung zu realisieren. Desweiteren ist die Programmierung des Mikrocontrollers erweitert worden. So ist z. B. eine Adsorptionsphase eingeführt worden, die vor der Trennphase zur Anreicherung der Karbonsäuren dienen soll.



**Abb. 25:** Prototyp des Messsystems zur Kontrolle des Biogasfermenters

Mit der Herstellung des Prototypen ist ein neues Messverfahren erarbeitet worden, bei dem es mit Standards vor der eigentlichen Analyse möglich ist, eine Kalibrierung des Systems vorzunehmen. Das Gerät gibt dann auf dem Display die Konzentration der Propionsäure und der Essigsäure in  $\text{gL}^{-1}$  an. Mit einer externen Software können alternativ die Sensorsignale der einzelnen Phasen über die serielle Schnittstelle ausgelesen und dargestellt werden.

Die gaschromatographische Trennung erfolgte bei diesen Prototypen durch eine gepackte Säule mit Tenax TA als Trennmateriale, die etwas länger als im Vorgängermodell

del war. Als Detektor ist das gleiche Array aus 3 unterschiedlichen Metalloxidsensoren eingesetzt worden.

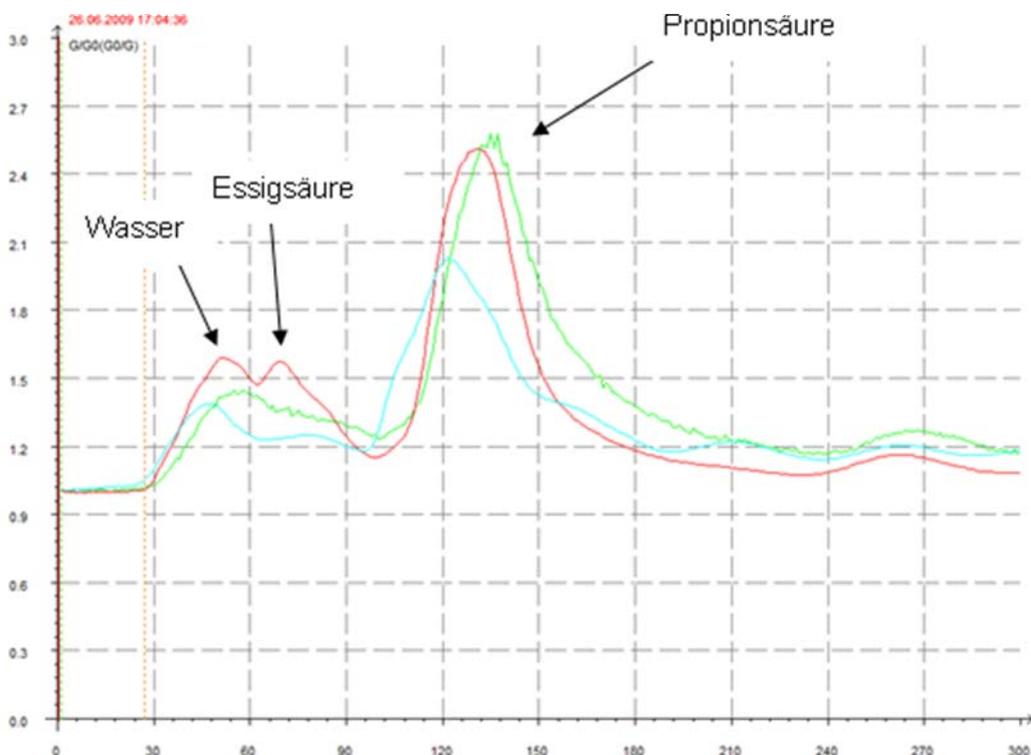
Auch bei dem zweiten Prototyp sind die Anforderungen nicht erfüllt worden:

- die Trennung der beiden Substanzen ist immer noch nicht ausreichend,
- Die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten ist nicht zufriedenstellen und
- Testmessungen mit Essigsäure-Wasser-Lösungen und Propionsäure-Wasser-Lösungen (jeweils  $1\text{gL}^{-1}$ ) im Labor haben gezeigt, dass die Nachweisgrenze noch nicht zufriedenstellend war.

#### 2.1.4.7 Aufbau „Prototyp 3“

Um die Trennung zu verbessern sind Untersuchungen mit Kapillarsäulen für die Gaschromatographie durchgeführt worden. Diese Kapillarsäulen sind anstelle der gepackten Säule eingesetzt worden. Es ist eine kurze Dickfilmsäule ausgewählt worden, welche mit Dimethylpolysiloxan beschichtet ist (0,53mm i. D.,  $7\mu\text{m}$  DB1).

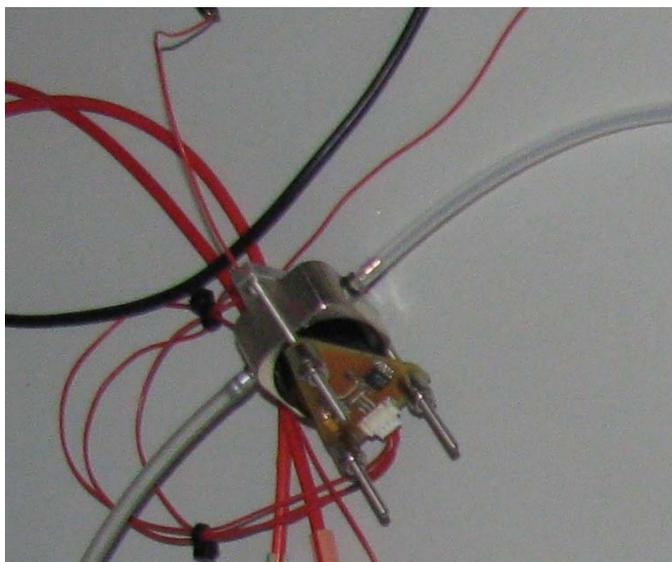
**Abb. 26** zeigt die Trennung von Essigsäure und Propionsäure bei der isothermen GC Säule ( $T = 50^\circ\text{C}$ ) und einer Säulenlänge von 3 m.



**Abb.: 26:** GC Trennung von Essig- und Propionsäure aus der wässrigen Phase (je  $3\text{gL}^{-1}$ )

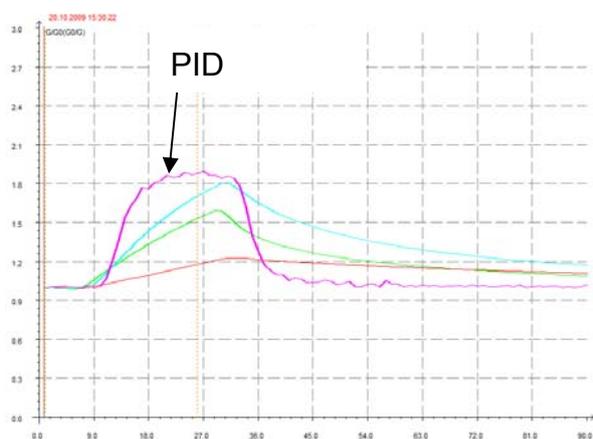
Um das Problem der fehlenden Nachweisgrenzen und der Reproduzierbarkeit zu untersuchen ist ein weiterer Sensor, ein Miniatur-Photo-Ionisations-Detektor (PID), in das Array integriert worden. Der PID verfügt über eine  $10,6\text{eV}$  UV Lampe und ioni-

siert alle organischen Verbindungen mit Ionisationspotentialen die geringer sind, so z. B. auch Essigsäure (IP = 10,35eV). **Abb. 27** zeigt den PID mit Sensorkammer.

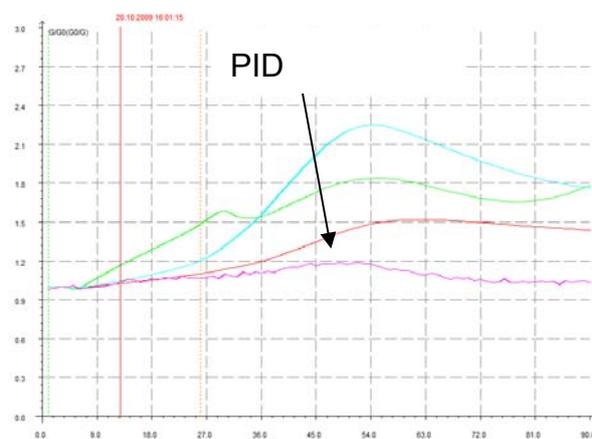


**Abb. 27:** PID mit Sensorkammer

**Abbildung. 28 a & b** zeigt den Response der Halbleitersensoren und dem PID bei einer Dosierung von Essigsäure und Propionsäure (Headspace, jeweils  $1 \text{ gl}^{-1}$  aus der wässrigen Phase). Es fällt auf, dass die MOS Sensoren bevorzugt auf Propionsäure reagieren, während der PID die Essigsäure besser detektiert.



**Abb. 28 a:** Response der Sensoren bei Essigsäure ( $1 \text{ gl}^{-1}$ )



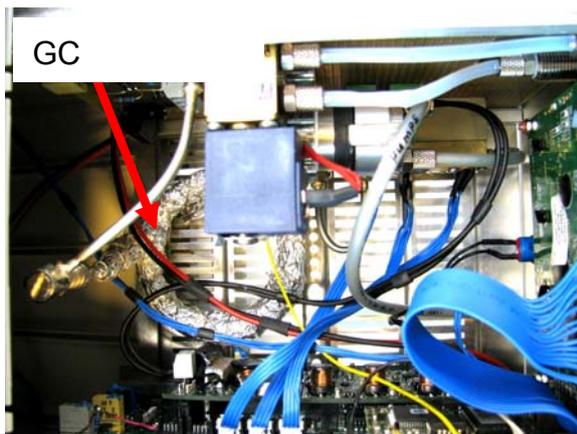
**Abb. 28 b:** Response der Sensoren bei Propionsäure ( $1 \text{ gl}^{-1}$ )

Mit der neuen GC Säule und dem PID ist ein weiterer Prototyp aufgebaut worden. Um den Gasfluss durch die Sensorkammer zu erhöhen sind 4 GC-Säulen parallel mit einem Durchmesser von 6,5 cm aufgewickelt und eingebaut worden. **Abb. 29** zeigt den Aufbau mit den GC-Säulen.

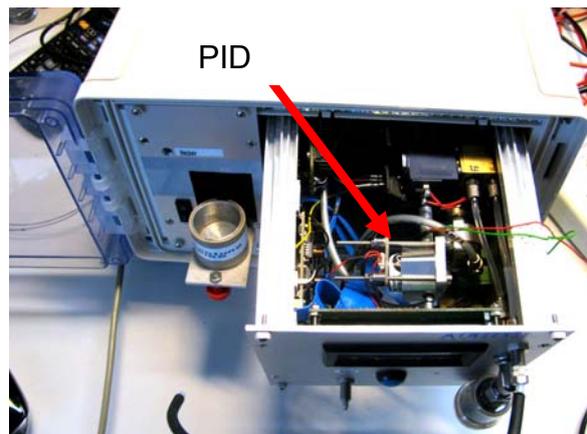


**Abb. 29:** GC mit 4 parallel aufgewickelten Säulen

**Abbildung 30 a & b** zeigt den Aufbau des neuen Prototypen mit dem Kapillar-GC welcher im Gehäuse des zweiten Prototypen eingebaut worden ist.



**Abb. 30 a:** Innenansicht des Sensormoduls. Die eingebaute GC Kapillare ist im unteren Bereich zu sehen.



**Abb. 30 b:** Draufsicht des 3. Prototyps. Der PID ist im oberen Bereich zu sehen.

Im 3. Prototypen ist die Programmierung der einzelnen Phasen der Analyse (Messung mit Kalibriersubstanz, Messung mit unbekannter Probe) weiterentwickelt worden.

Nach anfänglichen Erfolgen sind auch mit diesem Prototypen Probleme aufgetreten:

- Die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten ist immer noch nicht zufriedenstellen. Eine genauere Untersuchung der GC-Kapillaren (Edelstahl-Kapillaren) hat gezeigt, dass bei 2 der 4 Kapillaren Risse aufgetreten sind. Es wird angenommen, dass der Grund in der Kombination aus den sehr eng aufgewickelten Kapillaren, das Verlöten der Kapillarenden und der Einwirkung der Temperaturzyklen zu sehen ist.

- Die Verbindung zwischen dem Headspace-Halter und dem Gerät erfolgt über einen unbeheizten Teflon-Schlauch. In diesem Schlauch ist das Auskondensieren von Wasser und auch ein Speicherverhalten gegenüber den organischen Säuren beobachtet worden.

#### 2.1.4.8 Aufbau „Prototyp 4“

Ein 4. Prototyp mit einem größeren Gehäuse ist aufgebaut worden. Die GC-Kapillare ist nicht mehr so eng aufgewickelt worden und eine beheizte und flexible Transferline auf Basis einer SilcoSteel-Kapillare (mit „fused silica“ beschichtete Edelstahlkapillare und somit weitgehend chemisch inert) ist integriert worden. **Abb. 31** zeigt die eingebaute GC-Kapillare und in **Abb. 32** wird das Gerät im neuen Gehäuse und der neuen Transferline dargestellt.

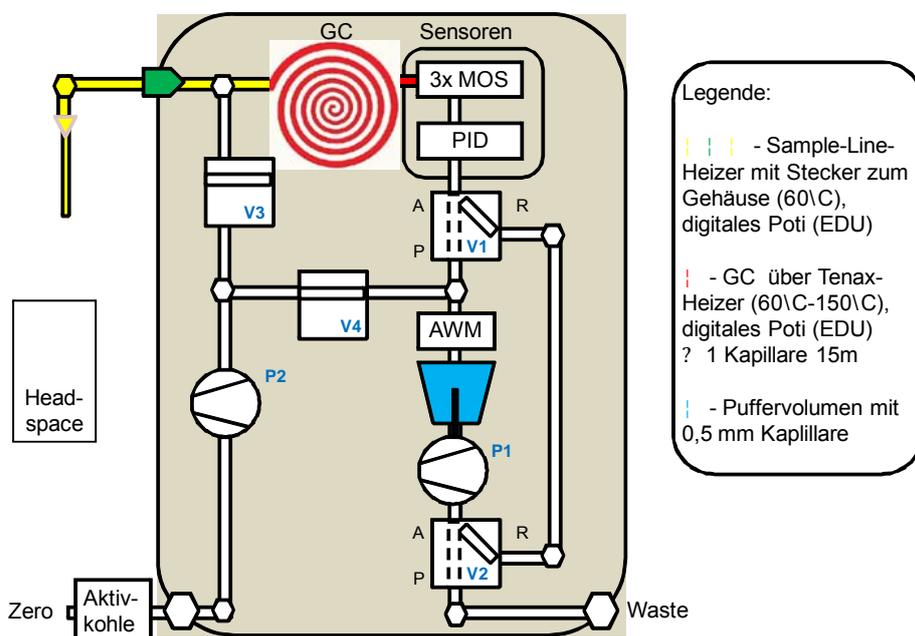


**Abb. 31:** Innenansicht des neuen Sensormoduls mit GC Kapillare.



**Abb. 32:** Foto des neuesten Prototypen der „BiogasNase“. Durch die GC-Säule ist das Gerät etwas breiter geworden, außerdem ist eine beheizte Transferline hinzugekommen. Das Fläschchen wird wie bisher beheizt.

Die Identifizierung der Substanzen erfolgt über die Retentionszeiten und die entsprechenden Muster der Sensoren zu diesem Zeitpunkt. **Abb. 33** zeigt eine Skizze der aktuellen Gaswege im Gerät. Eine Gasprobe aus dem Headspace wird für eine kurze Zeit auf die Säule überführt, anschließend wird die GC-Säule erwärmt und die Substanzen gelangen zu den Sensoren. Zuerst werden die in Serie angeordneten MOS Sensoren dem Eluat ausgesetzt, anschließend der PID. Mit Aktivkohle gereinigte Luft wird als Trägergas verwendet. Wie aus der Skizze ersichtlich ist, kann das Gerät den Gasfluss umkehren um die GC-Säule zu spülen. Dadurch soll die Standzeit des Gerätes verbessert werden, da schwerflüchtige Verbindungen aus der GC-Säule während einer Ausheizphase gespült werden können.



**Abb. 33:** Gasfluss der „Biogasnase, 4. Prototyp“

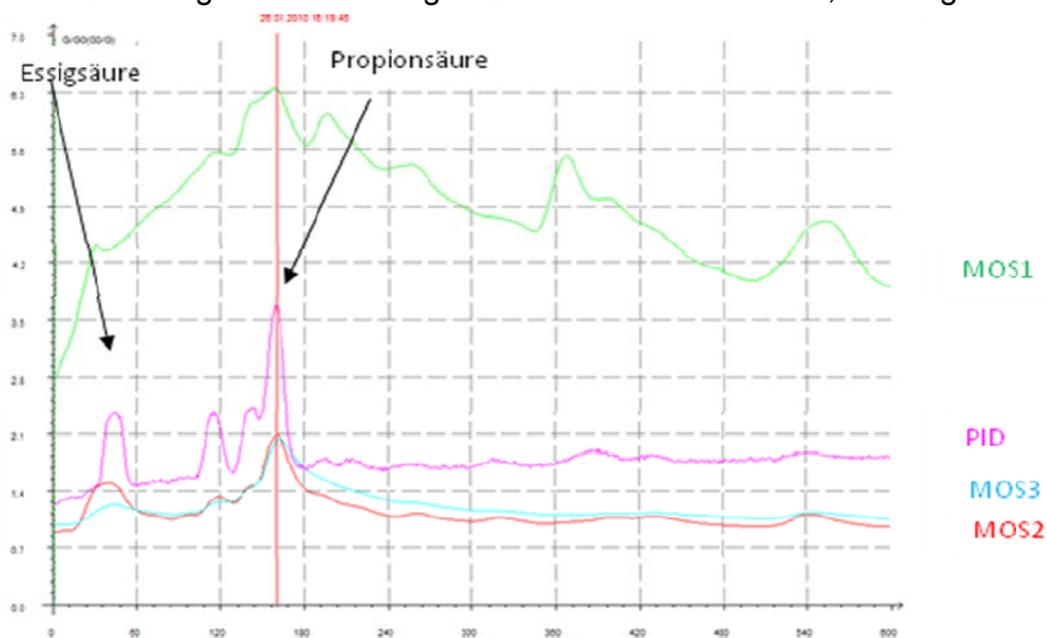
Ein Messzyklus umfasst mehrere Messphasen:

- Standby-Phase:
- Ausheizphase: Reinigung der GC-Säule, GC-Säule auf  $T = 150^{\circ}\text{C}$ , Standardzeit = 150s.
- Abkühlphase: keine Heizung, Standardzeit ca. 180s
- Nullabgleich: GC-Säule isotherm bei  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , Standardzeit = 10s.
- Vorlaufphase: GC-Säule isotherm bei  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , wartet auf Startsignal (Knopfdruck vorne)
- Sammelphase: GC-Säule isotherm bei  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , Standardzeit = 30s
- Messphase: GC-Säule isotherm bei  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , Standardzeit = 300s
- 

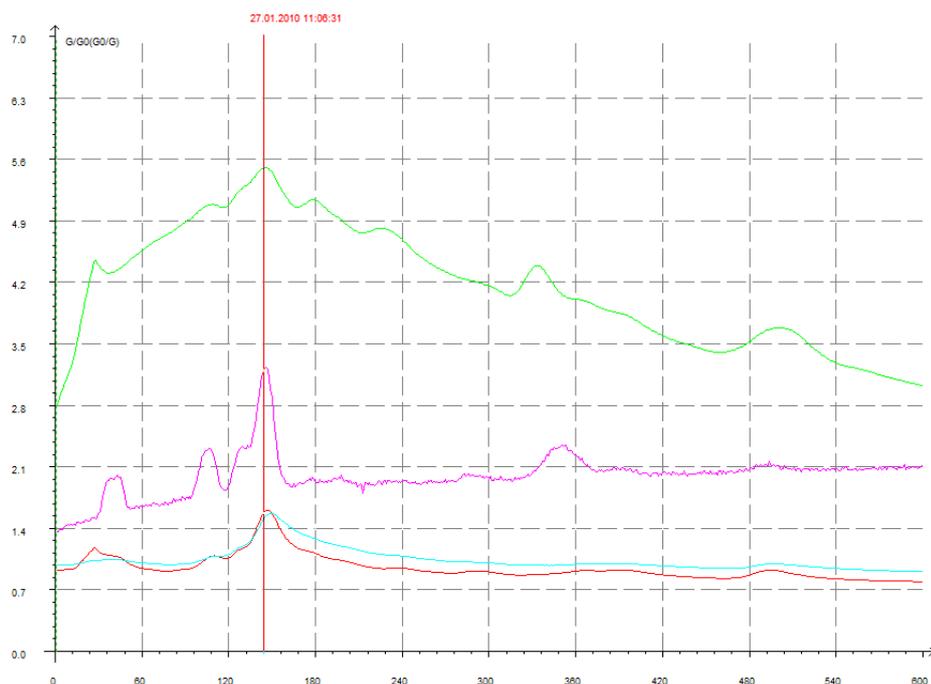
Die nächsten Bilder zeigen die mit dem Gerät erzielten Messsignale. Hierzu ist das Gerät mit einem PC verbunden worden um die Messsignale aufzuzeichnen. Bei ei-

nem normalen Betrieb des Gerätes ist kein zusätzlicher PC notwendig, da ein interner Controller für die Datenaufnahme, Datenauswertung und für die Darstellung der Messergebnisse zuständig ist.

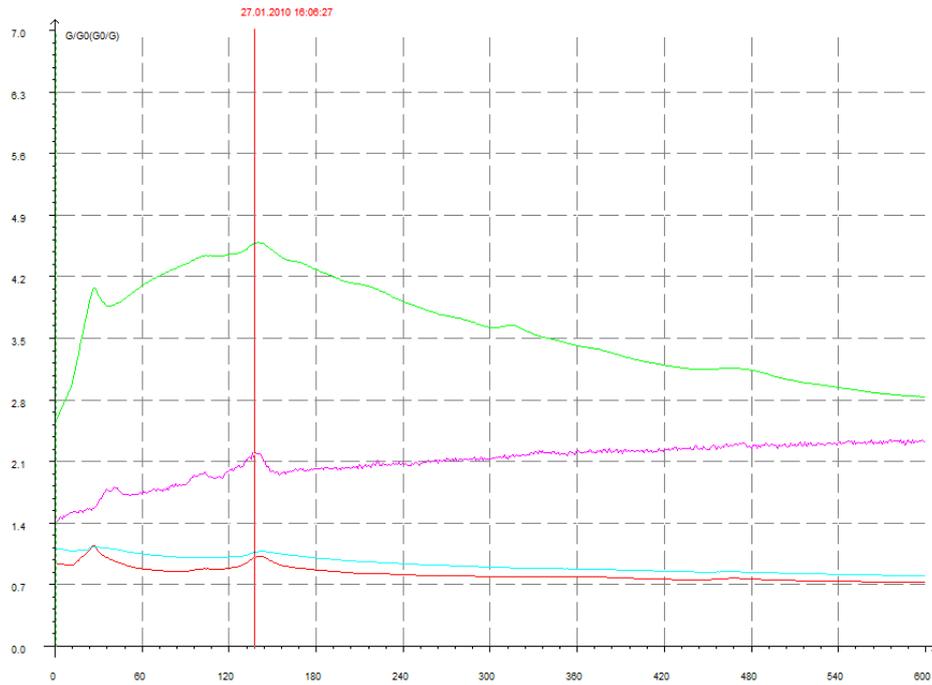
**Abbildung 34** zeigt die Vortrennung eines Gemisches von  $10 \text{ gl}^{-1}$  Essigsäure und  $10 \text{ gl}^{-1}$  Propionsäure in wässriger Phase. Nach der Injektion ist die Säule von Umgebungstemperatur auf  $T = 60^\circ\text{C}$  erwärmt worden. Die Säule wird nach jeder Messung bei  $T = 150^\circ\text{C}$  aufgeheizt. **Abb. 35** und **Abb. 36** zeigen die Verläufe bei jeweils  $5 \text{ gl}^{-1}$  und  $1 \text{ gl}^{-1}$ . Bei einer Sammelzeit von ca. 30s und einem Probenahmefluss von ca.  $6..7 \text{ ml/min}$  liegt die Nachweisgrenze des Verfahrens bei  $0,5$  bis  $1 \text{ gl}^{-1}$ .



**Abb. 34:** GC-Trennung eines Essigsäure-/Propionsäure-Gemisches (jeweils  $10 \text{ gl}^{-1}$ )

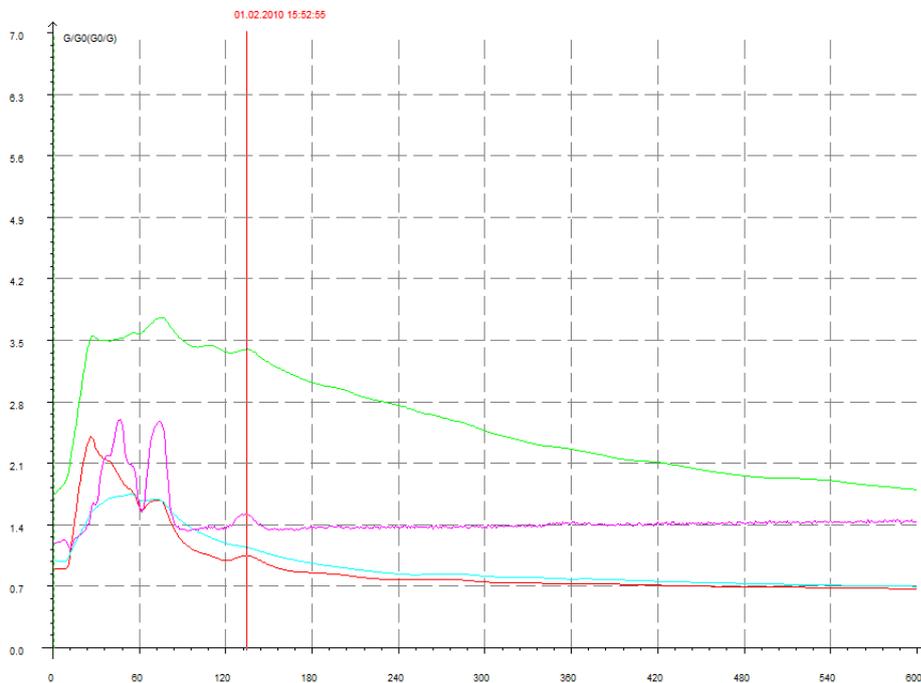


**Abb. 35:** GC-Trennung eines Essigsäure-/Propionsäure-Gemisches (jeweils  $5 \text{ gl}^{-1}$ )

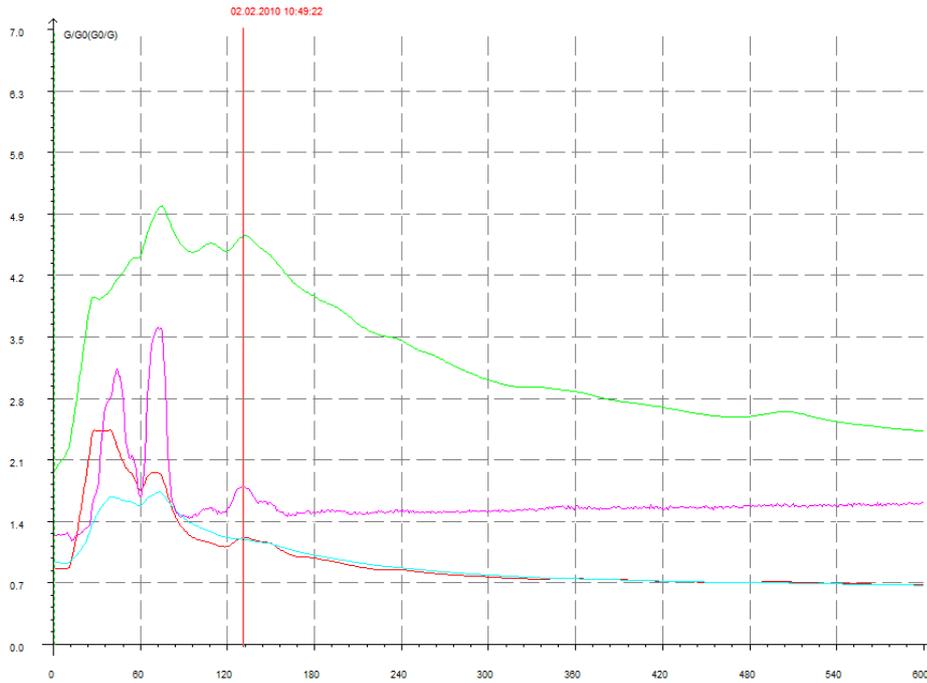


**Abb. 36:** GC-Trennung eines Essigsäure-/Propionsäure-Gemisches (jeweils  $1 \text{ g l}^{-1}$ )

Die nächsten **Abb. 37** und **Abb. 38** zeigen die Sensorsignale beim Vermessen einer realen Probe eines Fermenters.



**Abb. 37:** GC-Trennung einer Probe aus einem Biogas-Fermenter



**Abb. 38:** GC-Trennung der Fermenter-Probe (wie in Abb. 36) mit einer Zudosierung von Essigsäure und Propionsäure (jeweils  $2 \text{ g l}^{-1}$ ).

Abbildung 38 zeigt die Ergebnisse wie in Abb. 37 wenn der Probe jeweils  $2 \text{ g l}^{-1}$  Essigsäure und Propionsäure vor der Messung zugesetzt werden.

In **Tab. 17** sind die notwendigen Schritte zum Durchführen einer Messung aufgelistet.

Tab. 17: Messablauf

1	<i>Gerät:</i> Anschalten (Kippschalter links neben dem Heizer (Alubehälter)) inkl. „START SENSOREN“.
2	<i>Gerät:</i> Warten auf „STANDBY“ mit rotierendem Lebenszeichen
(3)	<i>Optional (mit externem PC und WinMuster Software):</i> Software öffnen
(4)	<i>Optional (mit externem PC und WinMuster Software):</i> OPTIONEN → GERÄTE SUCHEN (Typ: Pen3, Firmware: 1.01)
(5)	<i>Optional (mit externem PC und WinMuster Software):</i> MESSEN → START → EINFACHE MESSUNG oder Startknopf oder F2 zum Starten der Messung
6	<i>Gerät:</i> Nach erstem Gerätestart erscheint nur die Meldung „KALIBR.SUBSTANZ IN HEIZER EINSTELLEN!“, ansonsten zuerst „ACHTUNG! HEADSPACENADEL ENTFERNEN! WEITER“ und dann die vorherige Meldung. Die Meldungen werden per blauen Start/Stop-Knopf quittiert. Vor Quittieren der Meldung „KALIBR.SUBSTANZ IN HEIZER EINSTELLEN!“ muss also das Vial mit Entlüftungskanüle (nicht zu tief einstechen) in den Heizer (Alubehälter, 80°C) eingestellt werden und eine neue Kanüle an den Messeingangsschlauch angebracht werden.
7	<i>Gerät:</i> Nach Quittierung von Punkt 0. durch Knopfdruck geht das Gerät in die „AUSHEIZPHASE“, die „ABKUEHLPHASE“ und macht den „NULLABGLEICH“.
8	<i>Gerät:</i> Meldung „KALIBR.SUBSTANZ VORHALTEN! WEITER“ erscheint. Jetzt muss die Kanüle am Messeingangsschlauch in das Septum des Vials gestochen werden (nicht zu tief) und danach die Meldung per Knopfdruck quittiert werden.
9	<i>Gerät:</i> Nach Quittierung von Punkt 0. durch Knopfdruck geht das Gerät in die „INJEKTIONSPHASE“ und die „KALIBRIERMESSUNG“ beginnt. Nach der Injektionsphase sollte die Kanüle am Messeingangsschlauch sofort aus dem Septum im Vial und das Vial aus dem Heizer (Alu-Behälter) entfernt werden, da aus dem Messeingang nun gespült wird und die Probe so verdünnt würde. Die linke Spalte auf dem Display zeigt das aktuelle Summensignal und die Retentionszeit, die zweite Spalte die Summe der Sensorsignale und die Retentionszeit von Essigsäure und die letzte Spalte das Summensignal und die Retentionszeit von Propionsäure. Die zweite Spalte wird nur belegt (Peakfind), falls im Retentionszeiten-Bereich von 13-25 das PID-Sensorsignal über 1,15 liegt (Essigsäure) und die dritte Spalte wird nur belegt, falls im Retentionszeiten-Bereich von 57-81 ein Sensorsignal über 1,15 liegt (Propionsäure).
10	<i>Gerät:</i> Nach Ende der Messphase erscheint die Meldung „ACHTUNG! HEADSPACENADEL ENTFERNEN! WEITER“. Jetzt ist also spätestens die Kanüle am Messeingangsschlauch aus dem Septum im Vial zu entfernen, vom Messeingangsschlauch abzuziehen und zu entsorgen. Das Vial könnte auch aus dem Heizer (Alubehälter) entfernt werden, es sei denn man möchte die aktuelle Probe weiter erhitzen und nochmals vermessen. Danach ist die Meldung per Knopfdruck zu quittieren.
11	<i>Gerät:</i> Die Meldung „MESSPROBE IN HEIZER EINSTELLEN! WEITER“ muss ignoriert und lediglich per Knopfdruck quittiert werden.
12	<i>Gerät:</i> Es folgen wieder „AUSHEIZPHASE“, „ABKUEHLPHASE“ und „NULLABGLEICH“. Diese Phasen werden noch in die Messung aufgenommen, um auch die Signale beim Reinigungsvorgang analysieren zu können.
(13)	<i>Optional (mit externem PC und WinMuster Software):</i> Nachdem das Gerät „PROBE VORHALTEN! WEITER“ meldet, muss die Messung per WinMuster beendet werden, <u>NICHT</u> den Knopf am Gerät betätigen, denn sonst geht die Messung verloren! Die Messung beendet man mit MESSEN → STOP, dem Stopknopf oder ESC in WinMuster.
(14)	<i>Optional (mit externem PC und WinMuster Software):</i> Messung speichern.
15	<i>Gerät:</i> Das Gerät sollte nun wieder im „STANDBY“ sein und man könnte die nächste Messung mit Punkt <b>Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden..</b> fortsetzen. Falls hohe Konzentrationen vorgehalten werden, empfiehlt es sich eine Leermessung dazwischen zu machen.

#### 2.1.4.9 Anpassung der Funktion des Messsystems an die Anforderungen der Biogasanlagen-Betreiber

Die während des Vorhabens entwickelten Prototypen sind kurzzeitig bei dem Projektpartner BAM vorgeführt und getestet worden. Durch die oben beschriebene Änderung in der Anforderung und die sich daraus ergebenden Probleme ist das System nicht an einen Biogasanlagen-Betreiber ausgeliefert worden.

Vom Projektpartner ATB sind aber Proben aus den Biogasreaktoren für Testreihen zur Verfügung gestellt worden. Die Proben müssen aus dem Fermenter gezogen werden und grob gefiltert werden. Anschließend ist die wässrige Phase (ca. 5ml) in ein 20ml Glasfläschchen zu überführen. Mit dem Zusatz einer Säure (1,8ml Phosphorsäure) sind die Karbonsäuren in die Gasphase zu überführen. Das Zufügen der Säure muss langsam erfolgen, da die Proben aus dem Fermenter dann stark schäumen. Nach einigen Minuten wird das Fläschchen mit einem Schraubverschluss, welches mit einem Teflon-Silikon-Septum versehen ist, geschlossen. Nach einer Erwärmung der Probe, durch den Heizer in der Flaschenhalterung des Gerätes, wird der Headspace analysiert.

Die Analyse mit dem Gerät benötigt demzufolge ein aktives Handling des Betreibers und erfolgt nicht automatisch. Vor der eigentlichen Messung der Fermenter-Probe ist ein Standard (Essigsäure und Propionsäure in Wasser) zu vermessen. Anschließend werden die Signale des Standards mit den Signalen der aktuellen Probe verrechnet und es wird das Ergebnis für die Essigsäurekonzentration und die Propionsäurekonzentration (jeweils in  $\text{g l}^{-1}$ ) auf dem Display dargestellt.

Die Menüführung des Gerätes ist so konzipiert worden, dass keine große Einweisung notwendig ist. Jeder einzelne Schritt wird im Display angekündigt und erfordert eine Quittierung des Bedieners.

## 2.2 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Das neue Verfahren, bei dem ein einfaches Sensorenarray mit einer gaschromatographischen Vortrennung zum Einsatz kommt, bietet die Möglichkeit einen Fermenter einer Biogasanlage mehrmals täglich zu untersuchen. Durch die Notwendigkeit einer chromatographischen Vortrennung ist das System in seinen Abmessungen grösser geworden und somit nicht mehr ganz so handlich, zusätzlich wird es wahrscheinlich preislich höher angesiedelt sein als ursprünglich angestrebt worden ist.

Der Prototyp wird bei Airsense noch weiterentwickelt werden müssen. Insbesondere sind noch längerfristige Praxiseinsätze vor Ort notwendig. Desweiteren wird ein Redesign notwendig werden, um ein preislich akzeptables Gerät anbieten zu können. Mit den gewonnenen Erkenntnissen lässt sich auch ein weiterführendes System

aufbauen, bei dem die Analyse automatisch, d.h. ohne manuelles Eingreifen des Bedieners, erfolgen kann.

### 2.3 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während des Vorhabens ist die FOS/TAC Methode weiterentwickelt und vermarktet worden. Es wird das Konzentrationsverhältnis zwischen den gebildeten flüchtigen organischen Säuren (FOS) und dem totalen anorganischen Kohlenstoff als alkalische Pufferkapazität (TAC) bestimmt. Die Überschreitung eines Grenzwertes von  $FOS/TAC = 0,3$  deutet auf eine Überlastung des Prozesses hin. Die Methode ist preisgünstig und erfordert nur eine einfache Titration, erfasst aber nicht die für eine Hemmung charakteristische Propionsäure.

Zusätzlich sind weiterführende Arbeiten der Christian Albrechts Universität Kiel bekannt geworden, bei denen mit der Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) die Biogassubstrate online vermessen worden sind. Eine in 2006 erfolgte Ausgründung der Universität, die Tenirs GmbH, vermarktet diese Geräte.

### 2.4 Veröffentlichung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Arbeiten wurden im Rahmen verschiedener interner Statusseminare präsentiert. Ergebnisse bzw. Erkenntnisse die im Rahmen des Vorhabens erhalten worden sind, sind in Form von Vorträgen, bzw. Poster veröffentlicht worden.

Folgende Veröffentlichungen haben im Projektzeitraum stattgefunden:

- Christian Jung: Entwicklung chromatographischer Verfahren zur Bestimmung von relevanten organischen Schwefelverbindungen in Gärlösungen und Biogas. Diplomarbeit im Fachbereich Angewandte Biowissenschaften und Prozesstechnik der Fachhochschule Anhalt (FH), Köthen (Februar – Juni 2008)
- Wehrhan, Ch. Jung, I. Härtge, J. Ellner, , I. Nehls. Analysis of organic sulfur compounds in biogas. Vortrag auf dem European Meeting on Environmental Chemistry, 3-6 December 2008, Girona, Spanien
- Vortrag auf der Agritechnika in Hannover, Nov. 2007: „Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor-Arrays zur Regelung von Vergärungsprozessen“, A. Walte, W. Münchmeyer, B. Linke, I. Härtge, R. Becker, A. Wehrhan, A. Buchholz, ein gleichlautender Artikel wurde in den Gölzower Fachgesprächen, Band 27, S.72-83, FNR 2008 veröffentlicht.

- Vortrag bei der Biogas2009 in Stuttgart, Juni 2009: „Gas-Sensor-Array-System zur Überwachung der Propionsäurekonzentration in Biogas-Fermentern“, W. Münchmeyer, N. Homann, A. Walte, B. Linke, I. Baumstark, R. Becker, A. Wehrhan, A. Buchholz, ein gleichlautender Artikel wurde in der Reihe VDI-Berichte 2057, Biogas 2009, S. 231-235, veröffentlicht.
- Poster auf der Pittcon (größte Messe im Bereich analytische Chemie, mit begleitendem Kongress):
- „New Selective Method for the Supervision of Biogas Fermenter Based on Gas-Sensor-Arrays (Electronic Nose)“, W. Münchmeyer, B. Ungethüm, A. Walte; (230-4 P), Pittcon2008, New Orleans USA.
- „Combination of a Short GC with a Gas-Sensor-Array (Electronic Nose) for the Supervision of Fermentation Processes“, W. Münchmeyer, B. Ungethüm, A. Walte; (250-5 P), Pittcon 2009, Chicago USA.
- „Quantification of Propionic Acid in a Biogas Fermenter Using a GC combined with a Gas Sensor Array (Electronic Nose)“, W. Münchmeyer, B. Ungethüm, A. Walte, B. Linke, J. Mumme, I. Baumstark, (1330-11 P), Pittcon 2010, Orlando USA.

## Literaturverzeichnis

- Abalos, M., Prieto, X., Bayona, J.M. (2002): Determination of volatile alkyl sulfides in wastewater by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.*, 963 p. 249 - 257.
- Andersson, F.A.T., Karlson, A., Svensson, B.H. (2004): Occurrence and abatement of volatile sulfur compounds during biogas production. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 54 p. 855-861.
- Andree, H., Jacobi, F., Hartung, E. (2008): Online-NIRS-Messung an Biogasanlagen. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) Gülzow (Hrsg.): *Gülzower Fachgespräche Band 27, Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung*, S. 84-99.
- Begnaud, F., Peres, C., Berdague, J.L. (2003): Characterization of volatile effluents of livestock buildings by solid-phase microextraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83(10) p. 837-849.
- Bischhofsberger, W. et al. (2005): *Anaerobtechnik 2. vollständig überarbeitete Auflage*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg.
- Cai, L.S., Koziel, J.A., Davis, J., Lo, Y.C., Xin, H.W. (2006): Characterization of volatile organic compounds and odors by in-vivo sampling of beef cattle rumen gas, by solid-phase microextraction, and gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(6) p. 1791-1802.
- 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. *Proceedings Part 2 (Posters) of 9th World Congress Anaerobic Digestion*, September 2-6, Antwerpen, Belgium.
- FNR (2010): *Biogas-Messprogramm II*. Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Gülzow.
- Gerbersmann, C., Lobinski, R., Adams, F.C. (1995): Determination of volatile sulfur compounds in water samples, beer and coffee with purge and trap gas chromatography - microwave-induced plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 316 p. 93 - 104.
- Gehring, Tito, Lübken, Manfred, Koch, Konrad, Horn, Harald, Wichern, Marc (2009): Einsatz von mathematischen Prozessmodellen zur Optimierung des anaeroben Abbauprozesses. In: *Bornimer Agrartechnische Berichte*, 68 S. 96-113.
- Heuwinkel, H., Andrade, D., Wagner, D., Bredendiek, K., Bischoff, M. (2009): Optimierung der anaeroben Fermentierung durch mineralische Zusatzstoffe, *Biogas Science*. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft Freising, S. 85 - 95.
- Jiemin, L., Ning, L., Meijuan, W., Guibin, J. (2004): Determination of volatile sulfur compounds in beverage and coffee samples by purge-and-trap on-line cou-

- pling with a gas chromatography-flame photometric detector. *Microchimica Acta*, 148 p. 43 - 47.
- Johnson, J.E., Lovelock, J.E. (1988): Electron capture sulfur detector: Reduced sulfur species detection at the femtomole level. *Analytical Chemistry*, 60 p. 812 - 816.
- Kaspar, H.F., Wuhrmann (1978): Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge. *Applied Environmental Microbiology*, 36 p. 1-7.
- Kim, K.H. (2005): Some Insights into the Gas Chromatographic Determination of Reduced Sulfur Compounds (RSCs) in Air. *Environmental Science and Technology*, 39(17) p. 6765-6769.
- Liebetrau, J. (2008): Regelungsverfahren für die anaerobe Behandlung von organischen Abfällen Rhombos-Verlag, Berlin.
- Marchaim, U., Krause, C. (1993): Propionic to acetic-acid ratios in overloaded anaerobic digestion. *Bioresource Technology*; Vol. 43, p 195-203.
- Mähnert, Pia (2008): Kinetik der Biogasproduktion. Neue Erkenntnisse zur Bemessung von Biogasanlagen auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen. Dissertation, VDM Verlag Dr. Müller Aktiengesellschaft & Co.KG.
- Nacke, T., Barthel, A., Haendly, D., Beckmann, D. (2008): Inline-Mikrowell-Prozesssensorik zur Bestimmung des Trockenmasseanteils im Biogasfermenter. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) Gülzow (Hrsg.): Gülzower Fachgespräche Band 27, Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, S. 32-57.
- Nagle, H.T., Gutierrez-Osuna, R., Schiffmann, S. (1998): The How and Why of Electronic Noses. *IEEE Spectrum*, September 1998, p. 22-34.
- Nielsen, A.T., Jonsson, S. (2002a.): Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 963(1-2) p. 57-64.
- Nielsen, A.T., Jonsson, S. (2002b): Trace determination of volatile sulfur compounds by solid-phase microextraction and GC-MS. *Analyst*, 127(8) p. 1045-1049.
- Nordberg, A., Hansson, M., Sundh, I., Nordquist, E., Carlsson, H., Mathisen, B. (2000): Monitoring of a biogas process using electronic gas sensors and near-infrared spectroscopy (NIR). *Water Science Technology*, Vol. 41, No. 3, p. 1-8.
- Ochiai, N., Takino, M., Daishima, S., Cardin, D.B. (2001): Analysis of volatile sulphur compounds in breath by gas chromatography-mass spectrometry using a three-stage cryogenic trapping preconcentration system. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 762(1) p. 67-75.
- Pind, P.F., Angelidaki, I., Ahring, B.K. (2003): A new VFA sensor technique for anaerobic reactor systems. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 82 p. 54-61.
- Rasi, S., Veijanen, A., Rintala, J. (2007): Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32 p. 1375 - 1380.
- Sommer, S.G., Husted, S. (1995): A simple model of pH in slurry. *Journal of Agricultural Science*, 124 p. 447-453.

- Tippe, H., Mauch, W. (1998): Entwicklung von Regelstrategien zur thermophilen zweistufigen Methanisierung fester, ligno-cellulosehaltiger Reststoffe. Korrespondenz Abwasser, Heft 45, S. 71-78.
- Trabue, S. et al. (2008): Field sampling method for quantifying volatile sulfur compounds from animal feeding operations. *Atmospheric Environment*, 42(14) p. 3332-3341.
- Wardencki, W. (1995): Determination of trace quantities of volatile sulfur compounds in aqueous solutions by gas chromatography after purge and trap isolation and cryogenic focusing. *Journal of Microcolumn Separations*, 7 p. 51 - 57.
- Wardencki, W. (1998): Problems with the determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 793(1) p. 1-19.
- Weiland, P., Vorlop, K.D. (1999): Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) - Jahresbericht 1999. S. 107.
- Xiao, Q., Yu, C., Xing, J., Hu, B. (2006): Comparison of headspace and direct single-drop microextraction and headspace solid-phase microextraction for the measurement of volatile sulfur compounds in beer and beverage by gas chromatography with flame photometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1125(1) p. 133-137.
- Zahn, J.A. et al. (2001): Correlation of human olfactometry responses to airborne concentrations of malodorous volatile organic compounds emitted from swine effluent. *Journal of Environmental Quality*, 30 p. 624 - 634.
- Zahn, J.A. et al. (1997): Characterization of volatile organic emissions and wastes from a swine production facility. *Journal of Environmental Quality*, 26(6) p. 1687-1696.
- Zosel, J., Oelßner, W., Guth, U., Zimmermann P., Petersson, E., Sensel, K. (2008): Entwicklung eines Wasserstoff-Sensors für die Flüssigphase von Biogasanlagen. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) Gülzow (Hrsg.): Gülzower Fachgespräche Band 27, Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, S. 58-71.

## Anlage

### I Erfolgskontrollbericht

#### I.1 Beitrag zu förderpolitischen Zielen

Gemäß den Beschlüssen des Europäischen Rates vom 9. März 2007 soll der Anteil der erneuerbaren Energien EU-weit 20 % für das Jahr 2020 betragen. Als Antwort auf diese Zielstellung hat die Bundesrepublik Deutschland reagiert und im April 2009 einen nationalen Biomasseaktionsplan verabschiedet. Vor diesem Hintergrund gewinnt auch die Erzeugung und Nutzung von Biogas als Grundlast fähiger Energieträger für eine nachhaltige Energiewirtschaft an Bedeutung. Neben der weiteren Erschließung bedeutender, bisher nicht erschlossener Gärsubstrate ist der sichere Betrieb von Biogasanlagen hierfür eine wichtige Voraussetzung. Besonders beim Einsatz energiereicher Gärsubstrate kann es zur allmählichen Übersäuerung des Fermenterinhaltens und zur Akkumulation von Propionsäure mit deutlicher Hemmung der Biogasproduktion kommen. An dieser Stelle setzt das Verbundvorhaben an, indem ein Verfahren und ein Messgerät für eine schnelle vor-Ort Bestimmung der Propionsäure- und Essigsäurekonzentration in Fermentern von Biogasanlagen entwickelt worden ist. Mit dem Messgerät soll es möglich sein, den Zustand des Fermenters für einen sicheren und kalkulierbaren Betrieb der Biogasanlagen zu überwachen, um bei Bedarf geeignete Maßnahmen einleiten zu können.

#### I. 2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und gesammelte Erfahrungen

Die Ergebnisse aus Langzeitversuchen mit Rindergülle, Schweinegülle und Maissilage haben bestätigt, dass die Propionsäure unter den Hemmstoffen eine hohe Relevanz besitzt. Zu starke Belastungen des Fermenters mit organischer Substanz, hohe Ammoniakkonzentrationen und ein Mangel an Spurenelementen mindern tendenziell die Prozessstabilität und erhöhen damit die Wahrscheinlichkeit einer Propionsäureakkumulation. Der in der Praxis überwiegend verwendete Rührkesselfermenter kann sehr hohe Belastungen mit Propionsäure (bis  $4 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) störungsfrei tolerieren. Ein Anstieg der Propionsäure spiegelt in der Regel eine latente Hemm- oder Mangelsituation wider. Aufgrund ihrer hohen Sensitivität gegenüber ungünstigen Prozessbedingungen besitzt die Propionsäure unter den flüchtigen Fettsäuren eine besondere Bedeutung als Stabilitätsindikator. Neben der Propionsäure als Stoffwechselprodukt einer beginnenden Hemmung der Biogasbildung sind als Regelgrößen auch solche Stoffe denkbar, die Ursache einer solchen Hemmung sind. Hierzu gehören vor allem Ammoniak und Spurenelemente. Denkbar wäre auch die Bestimmung dominierender Species. Die bei der Biogasbildung ablaufenden komplexen biochemischen und physikalischen Prozesse erschweren die Aufklärung der Mechanismen

der Entstehung, des Abbaus und der Hemmwirkung von Propionsäure. Insbesondere für landwirtschaftliche Substrate besteht hier noch Forschungsbedarf.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens ist versucht worden mit Hilfe von Gassensoren ein Messverfahren zu entwickeln, mit dem der Zustand der Gärung in einer Biogasanlage überprüft werden kann. Verschiedene Gassensoren wie z. B. Metalloxidsensoren, Photoionisationsdetektor und Ionenmobilitätsspektrometer sind zum Einsatz gekommen. Der Gasraum über den Proben (Headspace), die vor der Analyse angesäuert und erwärmt worden sind, ist mit den unterschiedlichen Sensoren vermessen worden. Metalloxidsensoren, der Photoionisationsdetektor und das Ionenmobilitätsspektrometer sind gut geeignet um die gasförmigen Verbindungen im Headspace nachzuweisen.

Eine Lösung auf Basis einer Kombination aus einem kurzen Gaschromatographen und einem Gas-Sensor-Array ist aufgebaut worden. Die gaschromatographische Trennung erfolgt mit Luft als Trägergas. Das Gas-Sensor-Array besteht aus einer Anordnung aus drei unterschiedlichen Metalloxidsensoren und einem Photoionisationsdetektor. Letzterer besitzt eine bessere Nachweisgrenze für Essigsäure, Propionsäure kann man mit den Metalloxidsensoren besser detektiert werden. Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt im Bereich von 0,5 bis 1  $\text{gl}^{-1}$ .

Eine quantitative Analyse kann mit Hilfe von Standardlösungen erfolgen. Vor der eigentlichen Analyse des Fermenters wird eine Standardlösung mit bekannter Konzentration vermessen. Das Ergebnis der Probe aus dem Fermenter wird mit dem Ergebnis der Standardlösung in Relation gesetzt und daraus wird ein quantitatives Ergebnis errechnet, welches auf dem Display des Gerätes in  $\text{gl}^{-1}$  angezeigt wird.

Aus den im Forschungsvorhaben durchgeführten Untersuchungen kann gefolgert werden:

- dass zur selektiven Detektion von Essigsäure und Propionsäure einer Headspaceprobe eine gaschromatographische Vortrennung notwendig ist,
- dass zur Detektion der Essigsäure in geringen Konzentrationen ein PID Sensor von Vorteil ist, während eine Detektion der Propionsäure in geringer Konzentration besser mit Metalloxidsensoren erfolgen kann,
- dass zur quantitativen Messung der Karbonsäuren eine Ansäuerung der Probe notwendig ist und dass eine vorherige Messung einer Standardlösung von Vorteil ist.

Bei der Nutzung des Gassensorarrays werden zum Teil erhöhte Anforderungen an den Anwender gestellt. Das betrifft die Verwendung von starken Säuren bzw. sauren Puffergemischen, eine strikte Befolgung einer ausführlich Standardarbeitsweisung und sorgfältiges Arbeiten. Die Aufbereitung für die Analytik am Gas-Sensor-Array, dessen regelmäßige Kalibrierung und reproduzierbare Durchführung einer Analyse müssen

auf Praxistauglichkeit getestet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass eine gaschromatographische Vortrennung von Essig- und Propionsäure unumgänglich ist. Dies verteuert nicht nur das Gerät sondern kann auch zu Problemen bei der Robustheit führen. In diesem Zusammenhang ist noch weiterer Entwicklungsbedarf notwendig.

### I.3 Fortschreibung des Verwertungsplanes

Durch den Entschluss Essigsäure und Propionsäure selektiv zu detektieren ist bei der Entwicklung des Gerätes die Notwendigkeit aufgetreten eine gaschromatographische Vortrennung zu realisieren. Durch technische Probleme bei der Realisierung des Systems sind mehrere Prototypen hergestellt worden. Dadurch ist der Zeitplan nicht eingehalten worden und die Projektpartner sind nicht in die Lage versetzt worden alle ihrer geplanten Arbeiten durchzuführen.

Mit der Entwicklung des letzten Prototypen ist aber der Nachweis einer Übersäuerung des Fermenters mit dem entwickelten Verfahren möglich. Da aber das Messgerät durch den Gaschromatographen und den zusätzlichen PID Sensor aufwendiger und damit auch preisintensiver in der Herstellung geworden ist, sind die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten seitens Airsense neu einzustufen.

Es fehlen noch langfristige Erfahrungen mit Anwendern vor Ort um die Leistungsfähigkeit des Gerätes besser zu beurteilen. Für einen praxisrelevanten Einsatz muss die Probenahme und das Handling der Proben verbessert werden. So ist z. B. das Schäumen der Probe durch die Dosierung mit der Säure zu vermeiden und die Handhabung der Säure durch den Kunden sicher zu gestalten.

### I.4 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Durch Verzögerungen bei der Herstellung eines funktionsfähigen Prototypen konnten nicht alle geplanten Arbeiten im vollen Umfang durchgeführt werden. Insbesondere fehlen die Praxiserfahrungen mit Anwendern, die möglicherweise wertvolle Informationen für die Optimierung des Systems geliefert hätten. Die begonnenen und im Zwischenbericht vorgestellten Arbeiten zur Anwendung des ADM 1 als Grundlage für eine Prozessregelung konnten im Rahmen des Projektes nicht zu Ende geführt werden. Die erfolgreiche Anwendung dieses komplexen Modells für praktische Anwendungen erfordert deutlich mehr Personal- und Zeitaufwand.

## I.5 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Die Ergebnisse der Arbeiten wurden im Rahmen verschiedener Tagungen und Konferenzen präsentiert.

Auf der Agritechnika in Hannover (Nov. 2007) sind in einem Vortrag mit dem Titel „Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor-Arrays zur Regelung von Vergärungsprozessen“, erste Ergebnisse präsentiert worden. Auf der Biogas 2009 in Stuttgart (Juni 2009) sind in einem Vortrag mit dem Titel „Gas-Sensor-Array-System zur Überwachung der Propionsäurekonzentration in Biogas-Fermentern „weitere Ergebnisse vorgestellt worden. Zu beiden Vorträgen gibt es schriftliche Tagungsbeiträge.

Zusätzlich sind die Ergebnisse in Form von Postern (2008, 2009 und 2010) auf mehreren Pittcon-Veranstaltungen (größte Messe im Bereich analytische Chemie, mit begleitendem Kongress) präsentiert worden.

## I.6 Einhaltung der Ausgaben und Zeitplanung

Der Ausgabenplan wurde im Wesentlichen eingehalten. Bedingt durch Erkenntnisse, die während des Projektes gewonnen wurden, ist die ursprüngliche Aufgabe erweitert und somit ist auch der Zeitplan der einzelnen Pakete verändert worden. Insbesondere fehlen noch weitere Erkenntnisse aus der Praxis bei Anlagenbetreibern die das System im Einsatz gehabt hätten.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung)  Abschlussbericht		
3. Titel  Dynamische Regelung von Prozessen zur Vergärung nachwachsender Rohstoffe unter Verwendung eines Propionsäure er- kennenden Gas-Sensor-Arrays			
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]  Prof. Dr. Bernd Linke, Dr. Jan. Mumme, Dipl.-Ing. Ingo Baumstark, (ATB) Dipl.-Ing. Wolf Münchmeyer, Dr.-Ing. Andreas Walte (Airsense) Dr. Roland Becker (BAM)		5. Abschlussdatum des Vorhabens  31.12.2009	
		6. Veröffentlichungsdatum	
		7. Form der Publikation	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam www.atb-potsdam.de  Airsense Analytics GmbH, Hagenower Str. 73, 19061 Schwerin, www.airsense.com  Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Richard-Willstätter-Strasse 11, 12489 Berlin, www.bam.de		9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
		10. Förderkennzeichen  22015905 22016605 22016705	
			11. Seitenzahl
			12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) 53107 Bonn
13. Literaturangaben			
14. Tabellen			
15. Abbildungen			
16. Zusätzliche Angaben			
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)			
18. Kurzfassung  Im Rahmen des Verbundvorhabens mit den Projektpartnern Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB), Bun- desanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) und Airsense Analytics GmbH (Airsense) ist ein Messgerät zur Erfassung der Karbonsäuren in Fermentern von Biogasanlagen entwickelt worden, das kritische Belastungszustände erfassen kann. Hierzu wurden Langzeitversuche im Labormaßstab mit häufig in der Praxis eingesetzten Substraten durchgeführt. Hierbei konnte der Zusammenhang zwischen der Akkumulation der Propionsäure und Belastung des Fermenters eindeutig nachgewiesen werden. Die Bildung der prozesshemmenden Propionsäure ist sehr komplex. Mögliche Ursachen sind die Verfügbarkeit von Mikronährstof- fen und zu hohe Ammoniakgehalte. Für die Kalibrierung Gas-Sensor-Arrays wurden umfangreiche Labortests hinsichtlich Proben- vorbereitung, Pufferungssystem und signalaktiver Begleitstoffe durchgeführt. Das neu entwickelte autarke Gerät verfügt über eine Heizvorrichtung (Headspace) zum Erwärmen der flüssigen Proben aus dem Fermenter, eine beheizte Gasleitung zum Einlass eines kurzen Gaschromatographen und ein Gas-Sensor-Array. Das Gas-Sensor-Array besteht aus drei unterschiedlichen Metall- oxidsensoren und einem Photoionisationsdetektor. Die Bedienung, Steuerung, Auswertung der Messsignale und Darstel- lung der Ergebnisse erfolgt über einen integrierten Mikrokontroller. Mit dem Gerät kann die Essigsäure- und Propionsäurekonzent- ration ermittelt werden. Die Quantifizierung erfolgt mit einem Standard, welcher vor der Analyse der Fermenter-Probe zu vermes- sen ist. Die Ergebnisse werden nach ca. 15 Minuten auf dem Display in $g\ l^{-1}$ angezeigt.			
19. Schlagwörter  Sensorarrays, Elektronische Nase, Gaschromatograph, Metalloxidsensoren, Photoionisationsdetektor, Biogas, Fermenter, Pro- pionsäure, Essigsäure			
20. Verlag	21. Preis		

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication)
3. title Dynamic regulation of anaerobic digestion processes of renewable materials by means of a propionic acid detecting gas sensor array	
4. author(s) (family name, first name(s)) Prof. Dr. Linke, Bernd; Dr.rer.agr. Mumme Jan; Dipl.-Ing. Baumstark Ingo, (ATB) Dipl.-Ing. Münchmeyer, Wolf; Dr.-Ing. Walte, Andreas (Airsense) Dr.rer.nat. Becker, Roland (BAM)	5. end of project 31.12.2009
	6. publication date
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam www.atb-potsdam.de  Airsense Analytics GmbH, Hagenower Str. 73 19061 Schwerin www.airsense.com  Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung Richard-Willstätter-Strasse 11, 12489 Berlin, www.bam.de	9. originator's report no.
	10. reference no. 22015905 22016605 22016705
	11. no. of pages
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references
	14. no. of tables
	15. no. of figures
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract Within the joint research project with the involved partner Leibniz. Institute of Agricultural Engineering (ATB), the Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM) and the Airsense Analytics GmbH (Airsense) a device for measuring the volatile fatty acids in biogas fermenters was developed. Special emphasis was given to detection of propionic acid as an early warning signal for anaerobic digestion failure. For this aim long term experiments in small technical scale were conducted with most applied substrates in practice. These experiments have shown the causal connection between accumulation of propionic acid and organic loading rate of the fermenter. However, the formation of propionic acid and its inhibitory effect is a complex matter and may be caused by lack of micro nutrients and high ammonia concentrations. With respect to calibration of the gas-sensor-array comprehensive lab tests were conducted including pre-treatment of samples, buffering system and signal active accompanying substances. The new developed autarchic measuring device consist of a device for heating up the liquid samples (headspace), a heated gas pipe for admission in a short gas chromatograph and a gas sensor array. The gas sensor array is composed of three different metal oxide sensors and photo-ionization detector (PID). The operator guidance, control, interpretation of measuring signals and data plotting are carried out by means of an integrated micro controller. The measuring device make it possible to detect the concentration of acetic and propionic acid. Before measuring the fermenter sample a quantisation with a standard is necessary. The results are shown on the display after a measuring period of 15 minutes.	
19. keywords: sensor arrays, electronic nose, gas chromatograph, metal oxide sensors, photo-ionization detector, biogdgas, fermenter, propionic acid, acetic acid	
20. publisher	21. price