

Endbericht

Zuwendungsempfänger:
Technische Universität Berlin (TUB)

Zusammen mit:
Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V.
Meinsberg (KSI)
fwe GmbH (FWE)

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

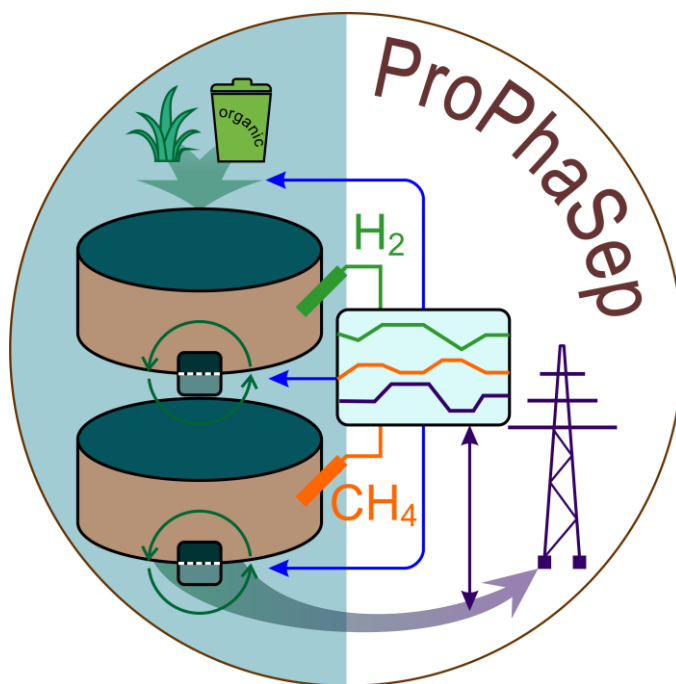
Förderkennzeichen: 03EI5409A

Vorhabenbezeichnung:
Verbundvorhaben: ProPhaSep – Flexibilisierung der Biogasproduktion durch
Prozessphasenseparation und Dünnschlammrezirkulation

Laufzeit des Vorhabens:
01.07.2020 – 31.12.2022

Berichtszeitraum:
01.07.2020 bis 31.12.2022

Die Verantwortung für die Inhalte dieses Berichts liegt bei den Autoren.



Berlin, den 20.08.2023

Prof. Dr. Peter Neubauer

Teil I – Kurzbericht

1. Aufgabenstellung und Anknüpfung an den Stand der Technik

Partner-spezifischen Ziele im Projektverbund

Zur besseren Integration in Reststoffströme und Versorgungsnetze soll die anaerobe Gärung sowohl auf der Substratseite als auch auf der Produktseite flexibler gestaltet werden. Auch eine Einspeisung von Wasserstoff zur Erhöhung des Methangehaltes soll durch prozessanalytische und weitere prozesstechnische Maßnahmen besser regelbar sein. Die angestrebte Flexibilisierung des Anlagenbetriebs hinsichtlich der Substrateinspeisung, der Energieerzeugung und der Nutzung von Seitenprodukten sollte über eine stärkere Trennung der Prozessphasen innerhalb der in Bestandsanlagen vorherrschenden Konfiguration von Rührkesselreaktoren erfolgen. Dazu sollte zunächst eine zweistufigen Laboranlage an der TU Berlin aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Beiden Fermentern wurde eine Dünnschlammrezirkulation hinzugefügt. Der Biogasprozess sollte durch unterschiedliche Betriebsbedingungen in beiden Fermentern getrennt optimierbar sein, die Robustheit gegenüber schwierig zu hydrolysierenden Substraten erhöht werden und die Biogasproduktion (durch die gezielte Beschickung des 2. Reaktors) flexibilisiert werden. Mithilfe einer neu entwickelten Gelöstwasserstoffmessung sollte der Wasserstoffeintrag in die Methanstufe (extern und aus Fermenter 1) optimiert werden, wofür bisher die technischen Möglichkeiten fehlten.

Arbeitsschwerpunkte

An der TUB fanden Laboruntersuchungen zur Phasentrennung mit Dünnschlammrezirkulation an einer eigens konzipierten und mit Hilfe von 3-D Druck hergestellten zweistufigen Laborfermenter-Anlage zur Biogasproduktion statt. Die Dünnschlammrezirkulation wurde an beiden Reaktoren realisiert, so dass Mikroorganismen in der Flüssigphase flexibel in den Reaktor zurückgeführt werden konnten. Vor der Rezirkulation wurde mithilfe einer 3D-gedruckten und später vom Partner frei bereitgestellten halbautomatischen Pressschnecke der Dünnschlamm vom Dickschlamm getrennt. Durch die Verfahrensführung war eine Reaktionstrennung des Biogasprozesses möglich, bei der die hydrolytische und acidogene Phase im ersten Fermenter stattfindet und die Acetogenese und Methanogenese in dem zweiten Fermenter. Die Einhaltung der Phasentrennung erfolgte über eine pH-Wert-Regelung. Die Vergärung in der Laboranlage wurde unter dynamischen Betriebsbedingungen (Substrateinsatz, Rezirkulationsvolumen, Rührer-Leistungseintrag, u.a.) bezüglich ihrer Robustheit und Prozesscharakteristik untersucht. Insbesondere wurden die Metabolitkonzentrationen, die Gasphasenzusammensetzung sowie die Substratbeladung und der -abbau begleitend überwacht. Eine vom Projektpartner KSI Meinsberg entwickelte Messsonde zur Detektion von gelöstem Wasserstoff wurde in beiden Fermentern erstmals eingesetzt, getestet, iterativ zusammen mit dem Projektpartner optimiert und in einem Langzeitversuch eingesetzt. Dadurch konnte über den normalen Betrieb der Fermenter hinaus die Einleitung von Wasserstoff in die Methanstufe überwacht und optimiert werden. Die gemessenen Parameter wurden hinsichtlich der Prozesssensitivität hin evaluiert. Eine ökologische und ökonomische Abschätzung wurde anhand der Daten aus den Laborfermentern, auch im Rahmen von Lehrveranstaltungen, vorgenommen.

Stand der Technik

Der Zubau an Biogasanlagen in Deutschland erfuhr aufgrund von Flächen- und Rohstoffverfügbarkeit sowie marktpolitischen Rahmenbedingungen eine Abschwächung. Maßnahmen zur Steigerung der Effizienz und der Flexibilisierung und die Suche nach alternativen Rohstoffen gewinnt zeitgleich an Bedeutung, um eine bessere Integration in Reststoffströme zu erzielen. Auch die Erhöhung des Methangehaltes durch Wasserstoffeinspeisung ist von Interesse, u.a. wenn Biomethan gewonnen werden soll und zur Nutzung von Überschussstrom von fluktuierenden Energiequellen.

Für eine Flexibilisierung des Biogasprozesses hinsichtlich der Substratnutzung wird häufig der Zubau einer Hydrolysestufe empfohlen. Die Vorbehandlung in der Hydrolysestufe kann thermisch, chemisch oder biologisch (mikrobiell) erfolgen. Eine Aufkonzentrierung von hydrolytischen Mikroorganismen kann die Hydrolyseleistung verbessern. Ein Weg zur Aufkonzentrierung kann die Phasentrennung und teilweise Rückführung der Mikroorganismen am Ausgang der ersten, hydrolytischen Stufe in zweistufigen Anlagen sein. In der Biogasproduktion gibt es nur wenige Untersuchungen bezüglich einer Phasentrennung mit Dünnschlammrezirkulation. Durch die hier vorgestellte Verfahrensführung sollen

die Prozessbedingungen daher jeweils so untersucht werden, dass Handlungsempfehlungen bezüglich der technischen Ausstattung, aber auch der Verfahrensführung abgeleitet werden können.

2. Ablauf des Vorhabens

Zunächst wurde die zweistufige Labor-Biogasanlage an der TU Berlin konzipiert und aufgebaut. Als Substrat kam zunächst Ganzpflanzenmaissilage als Referenz zum Einsatz. Anschließend wurde an beiden Fermentern eine Dünnschlammrezirkulation installiert, um die mikrobiellen Konsortien zu stabilisieren und die Robustheit des Systems z.B. gegenüber dem Einsatz schwerer vergärbare biogener Reststoffen zu erhöhen. Dazu wurde eine Pressschnecke konzipiert und im 3D-Druck-Verfahren angefertigt. Die Bedingungen in beiden Fermentern wurden zugunsten der erwünschten Organismengruppen eingestellt. Mithilfe jeweils eines pH- und Temperatursensors wurde im ersten Fermenter bei 37 °C und einem pH-Wert von 4,5 bis 5,5 das Wachstum und die Etablierung von hydrolytischen Bakterien beschleunigt. Im zweiten Fermenter wurden bei neutralen pH-Werten (6,5 bis 7,5) methanogene Archaeen angereichert. In Absprache mit den Projektpartnern wurden nach einer ersten Prozessstabilisierung dynamische Betriebsbedingungen getestet, darunter eine Variation der Substratzusammensetzung zugunsten biogener Reststoffe mit höherem Strohanteil, wechselnde Beladungsraten und Dünnschlammrezirkulationen. Neben konventioneller *on-line* Analytik wurde die mikrobiologische Aktivität *off-line* durch Metabolitkonzentrationen in der Flüssigphase, Trockensubstanz-Gehalten, des chemischen Sauerstoffbedarfs (COD), der Zellviabilität und -vitalität und anderer Methoden untersucht. Anhand dieser Daten wurden zusammen mit dem Partner fwe ökonomische Betrachtungen vorgenommen. Ein Prototyp des vom Partner KSI Meinsberg entwickelten Messsystems zur Messung des gelösten Wasserstoffs in der Flüssigphase wurde anschließend getestet und gemeinschaftlich iterativ optimiert. Schließlich kam das Messsystem in Langzeitexperimenten zum Einsatz. Neben der Untersuchung der Eignung und Stabilität des Messsystems wurde die externe Einleitung von Wasserstoff in die Methanstufe überwacht. Es wurden Rückschlüsse auf die Wasserstoffverfügbarkeit und Verstoffwechselung gezogen, um Handlungsempfehlungen für den Betrieb, sowohl bei zweistufigem Betrieb als auch bei externer Wasserstoffzufuhr abzuleiten.

3. Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Das zweistufige Laborfermenter-System wurde anhand von Acrylglasreaktoren und 3-D Druck konzipiert und in Betrieb genommen. Die Phasentrennung konnte etabliert werden: in der ersten, acidogenen Phase reicherten sich 10 g/L und mehr kurzkettige Carboxylsäuren bei Einsatz von Maissilage und Stallstroh als Substrat (50/50 m/m-%) an. In der zweiten Stufe erfolgte anschließend eine vollständige Umwandlung der Carboxylsäuren in Biogas (300 mL/gCOD) mit einem Methananteil von bis zu 65 % (v/v). Das Fermentersystem hat sich dank der Phasenseparation und Dünnschlammrezirkulation als sehr robust und effizient gegenüber dynamischen Prozessbedingungen erwiesen und ermöglichte eine Flexibilisierung der Methanproduktion. Die maximale Fluktuation (min./max. Werte) des produzierten Methans betrug dabei ausgehend vom Mittelwert ± 20 %, d.h. die Methanproduktion konnte so innerhalb eines Tages um bis zu 40% gesteigert oder gedrosselt werden, mithilfe der Variation der Dünnschlammrezirkulation und des säurereichen Effluents. Das entwickelte Messsystem des Partners KSI Meinsberg zur Quantifizierung von gelöstem Wasserstoff wurde parallel in beiden Fermentern erfolgreich implementiert. Neben dem Wasserstoffeintrag aus dem ersten in den zweiten Fermenter wurde die externe Zugabe von Wasserstoff durchgeführt und mithilfe des Messsystems demonstriert. Dabei konnte der Anstieg der Gelöst-Wasserstoffkonzentration jeweils innerhalb einer Zeit von ca. 1 h nach Zugabe verfolgt werden. Im Gegensatz zur Flüssigphase war die Zugabedynamik in der Gasphase erst detektierbar, als die Mikroorganismen den einmal zugegebenen Wasserstoff bereits verbraucht hatten. Die Sättigungskonzentration (hier: Partialdruck) zur Erzielung der halbmaximalen Aufnahmegeschwindigkeit von gelöstem Wasserstoff liegt bei hydrogenotrophen Archaeen bis zu 19 Pa. Es kann davon ausgegangen werden, dass ausreichende volumetrische Umsatzraten bei Kulturen mit einem ähnlichen Sättigungspartialdruck erreicht werden. Ein Anstieg im Messsignal in der Gasphase ist allerdings erst weit oberhalb dieses Wertes detektierbar, wenn also eine Überversorgung vorliegt. Die Langzeitstabilität des Messsystems zur Gelöst-Wasserstoffmessung konnte nachgewiesen werden, insbesondere nach Einrichtung einer automatischen Spülung der Extraktionskammer zur Vermeidung von Biofilmbildung. Insgesamt konnte so ein System entwickelt werden, dass trotz dynamischer Fahrweise eine große Prozessstabilität und Kontrollierbarkeit aufweist.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und Darstellung der erzielten Ergebnisse im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Der Arbeitsplan des Partners TU Berlin ist zur Übersicht in Tab. 1 dargestellt. Im Folgenden werden die Arbeitspakete und die daraus erzielten Ergebnisse beschrieben.

Tab. 1: Arbeitsplan der TU Berlin

Arbeitsplan TUB-BVT										
Arbeitspaket	1 Halbj.	2. Halbj.	3. Halbj.	4. Halbj.	5. Halbj.					
TUB-BVT-1: Aufbau der Dünnschlammrezirkulation im Labormaßstab, Start des kontinuierlichen Betriebs [6 PM WM]										
TUB-BVT-1.1: Aufbau der Dünnschlammrezirkulation im Labormaßstab, [3 PM WM]										
TUB-BVT-1.2: Substratauswahl für die Versuche [1 PM WM]										
TUB-BVT-1.3: Initialversuche an der gekoppelten Anlage [2 PM WM]										
TUB-BVT-2: Untersuchung der Auswirkung wechselnder Dünnschlammrezirkulation [6 PM WM & SH]										
TUB-BVT-2.1: Untersuchung der Auswirkung wechselnder Dünnschlammrezirkulation auf den stationären Betrieb [4 PM WM & SH]										
TUB-BVT-2.2: Auswertung der Messdaten [2 PM WM & SH]										
TUB-BVT-3: Untersuchungen von Auswirkungen von dynamischer Betriebsweise (z.B. Beladungswechsel) [8 PM WM & SH]										
TUB-BVT3.1: Untersuchung von unterschiedlichen Verweilzeiten [4 PM WM & SH]										
TUB-BVT3.2: Untersuchung von Variationen in der Substratzusammensetzung [4 PM WM & SH]										
TUB-BVT-4: Sensitivitätsanalyse der gewonnenen Daten und Etablierung eines Expertensystems zur Prozesssteuerung [4 PM WM]										
TUB-BVT-4.1: Sensitivitätsanalyse der gewonnenen Daten [1 PM WM]										
TUB-BVT-4.2 Etablierung eines Expertensystems zur Prozesssteuerung [3 PM WM]										
TUB-BVT-5: Ökonomische und ökologische Bewertung [6 PM WM]										
TUB-BVT-5.1: Ökonomischer Vergleich des Biogasproduktionsprozesses mit und ohne Dünnschlammrezirkulation [2 PM WM]										
TUB-BVT-5.2: Ökologischer Vergleich des Biogasproduktionsprozesses mit und ohne Dünnschlammrezirkulation [3 PM WM]										
TUB-BVT-5.3: Markteinführungsanalyse [1 PM WM]										

Die Meilensteine 1 (Extraktionsvorrichtung des Messsystems ist einsatzbereit) sowie 2 (stabile Phasentrennung im Modellprozess) wurden erreicht (vertikale durchgezogene Linien). Ebenso konnten Handlungsempfehlungen als Grundlage für das Expertensystem erstellt und an die Partner übergeben werden (vertikale gestrichelte Linien).

TUB-BVT 1: Aufbau der Dünnschlammrezirkulation im Labormaßstab, Start des kontinuierlichen Betriebs

TUB-BVT 1.1.: Aufbau der Dünnschlammrezirkulation im Labormaßstab

Es wurden Bauzeichnungen der Reaktoren angefertigt und optimiert (siehe Bild 1 und 2), die insbesondere das Konzept der Dünnschlammrezirkulation im Bodenraum der Flüssigphase sowie die einfache Integration von Sensoren zulassen. Dazu wurde ein auf Plexiglas (Polycarbonat) und Kunststoffüllen beruhendes rechteckiges Format ausgewählt sowie mit Unterstützung des Partners fwe die Reaktoren hergestellt. Für das Design des Deckels und des Rührers wurde 3-D Druck (Material: Polyamid) verwendet. Die Arbeiten an den 3-D Konstruktionen beinhalteten dabei auch die händische Modellierung von Gewinden für Anschlusskomponenten.

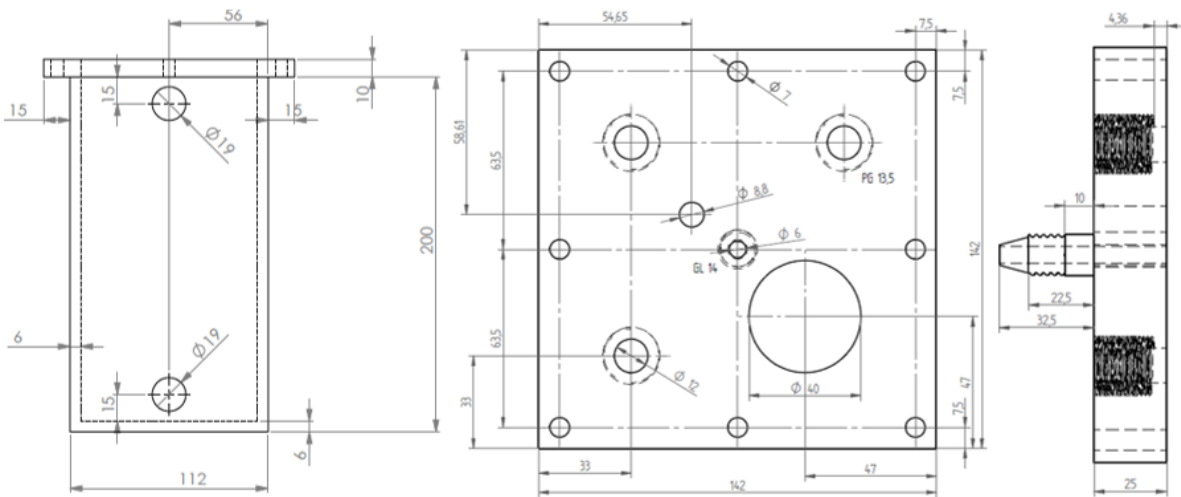


Abb. 1: Technische Zeichnung des Reaktorbehälters (l.) und des Reaktordeckels (m. und r.), alle Angaben in mm

Die Wandstärke der Reaktoren wurde aufgrund der benötigten Stabilität zu 6 mm festgelegt. Das theoretisch nutzbare Volumen der Reaktoren beträgt 2,04 L, bei einer quadratischen Grundfläche von 100 cm² und einer Höhe von 20,4 cm. Eine der Behälterwände besitzt zwei Bohrungen mit 19 mm Durchmesser, in die nach der Fertigung 3/4-Zoll-Gewinde für die Schlauchtüllen geschnitten wurden. Sowohl der Behälter als auch der Deckel enthalten 8 7-mm Bohrungen zum Verschrauben der beiden Bauteile. Im Reaktordeckel befinden sich 3 PG-13,5 Gewinde für Messsensoren, eine Bohrung für den Gasauslass und eine größere Bohrung für das Messsystem des Projektpartners KSI. Für die Fixierung des Rührers ist mittig ein Gewindestift mit einem GL 14 Gewinde vorhanden.

Das kleine Fassungsvermögen pro Reaktor von ca. 2 L erlaubt eine rechteckige Grundfläche und eckige Bauform, ohne zu große Einflüsse von negativen Strömungseffekten wie Totzonen zu bewirken. Durch die ebenen Seitenflächen der Reaktoren lassen sich Anschlüsse für Schläuche (Tüllen) einfach verwirklichen. Eventuell benötigte seitliche Öffnungen (o.ä.) der Reaktorwände können nachgerüstet werden. Die Reaktorteile wurden bei entsprechenden Firmen zur Fertigung in Auftrag gegeben. Das Messsystem des

Projektpartners wurde im weiteren Verlauf des Projektes mit dem Reaktor über die größere Öffnung im Reaktordeckel operativ verbunden.

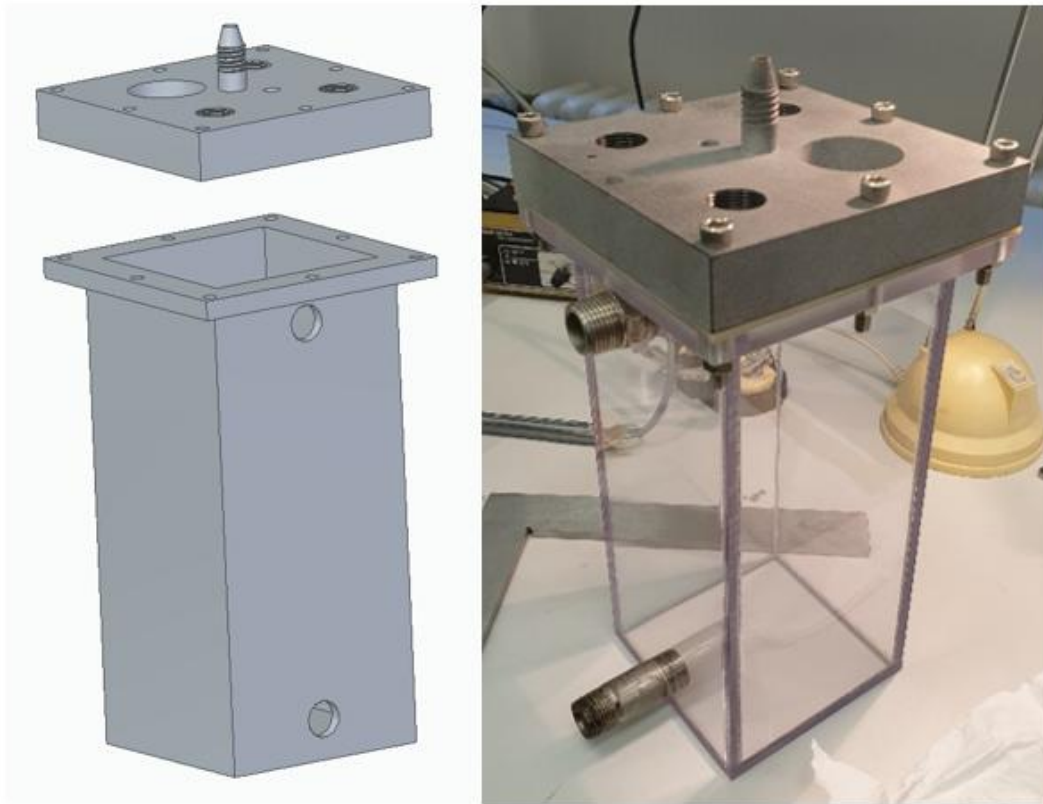


Abb. 2: Gestaltung des Reaktors (Polycarbonat) und des Reaktordeckels (Polyamid) als 3-D-Zeichnung (l.) und nach der Fertigung (r.)

Der Aufbau der Reaktoren erfolgte in den Laboren der TU Berlin, das Prozessschema ist in Abbildung 3 dargestellt. Behälter und Deckel wurden abgedichtet miteinander verschraubt. Dazu wurde eine passgenaue Gummidichtung angefertigt. Die Kunststofffüllen für die Schlauchverbindungen wurden in den entsprechenden Öffnungen in der Behälterwand angebracht. Gassensoren und Messsonden wurden kalibriert und am Reaktordeckel befestigt. Die Gassensoren wurden vor dem Betrieb 30 min mit Druckluft bzw. Stickstoff gespült und anschließend über eine Computersoftware kalibriert. Die beiden Reaktoren wurden über Kunststoffschläuche und eine Schlauchpumpe miteinander verbunden. Die Dünnschlammrezirkulation der einzelnen Reaktoren (inkl. Phasenseparation) wurde in verschiedenen Versionen, teilweise mittels 3-D Druck entworfen (Abb. 4). Dazu wurden auch für Tests Bauteile kommerziell erhältlicher Separatoren im Labormaßstab bezogen. Im Anschluss wurden verschiedene Betriebsweisen getestet, um reproduzierbar einen Großteil der Festphase von der Flüssigphase zu trennen. Dies stellte die Basis für die Untersuchungen zur Stabilisierung der Betriebsweise dar.

Um einen Scale-down Ansatz (ähnliche Bedingungen wie im industriellen Maßstab hinsichtlich des Leistungseintrages) konsequent weiter zu verfolgen, wurden dabei beim Einsatz Faser-förmiger Stoffe die Partikelgrößen an die Reaktorgrößen und Verbindungsleitungen angepasst (siehe auch Beschreibung zu AP 1.3).

Aufgrund der Versuchsergebnisse und der Praktikabilität wurde mit Hilfe des Partners fwe eine 3-D gedruckte Kolbenpressschnecke (Abb. 4 a bis c) für die Phasenseparation konstruiert, andere Alternativen (Abb. 4 d bis f) erwiesen sich als nicht vollständig praktikabel. Der entstandene Dünnschlamm und der

Presskuchen wurden hinsichtlich der enthaltenen Trockenmasse analysiert (Abb. 4 g). Das System wurde schließlich für die meisten Rezirkulationen im Labormaßstab verwendet.

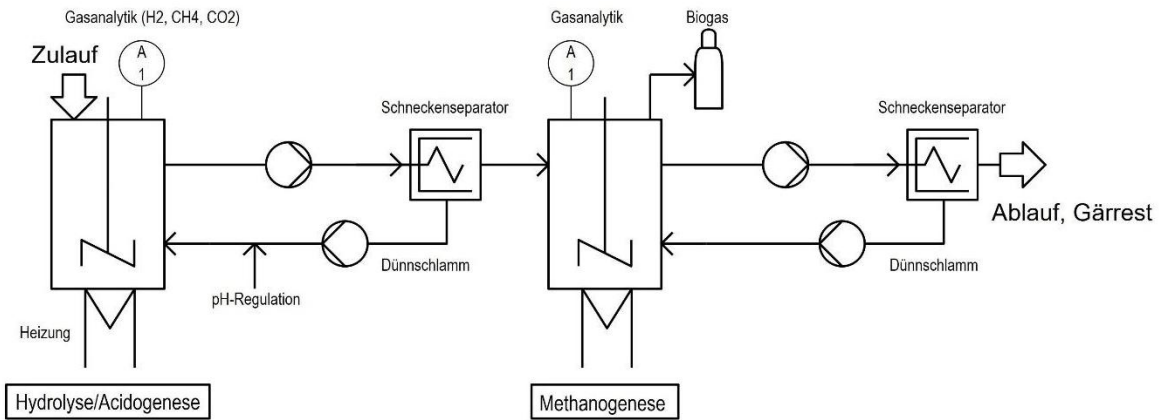


Abb. 3: Schema des Gesamtaufbaus des Versuchstandes in den Laboren der TU Berlin.

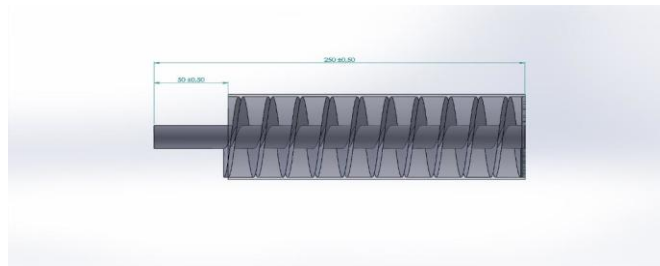


Abb. 4a: Pressschnecke Mittelmodul für die Dünnschlammrezirkulation im Labormaßstab.

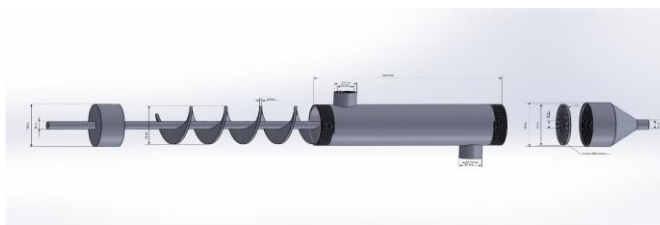


Abb. 4b: Pressschnecke für die Dünnschlammrezirkulation im Labormaßstab zum Test verschiedener Sieblochplatten.



Abb. 4c: 3-D Druck Kolbenpressschnecke mit austauschbaren Sieblochplatten.

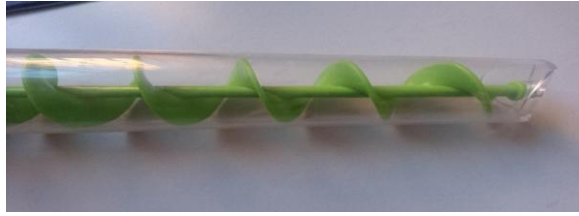


Abb. 4d: Zylindrokonische Alternative als Variante zur Dünnschlammabtrennung.



Abb. 4e: Alternative ohne Lochsieb – Dünnschlammabtrennung in einem Spalt zwischen Pressschnecke und Einhausung.



Abb. 4f: Variable Gewindemaße zur Unterstützung der Separation von Dünnschlamm.

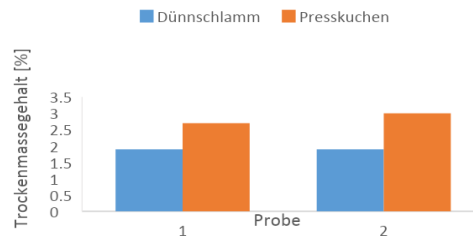


Abb. 4g: Abtrennung Trockenmasse mit 3-D gedruckter Kolbenpressschnecke.

Nach dem Aufbau der Reaktoren erfolgten erste Untersuchungen zur Dichtigkeit der Konstruktion und eine entsprechende Anpassung von Dichtvorrichtungen.

TUB-BVT 1.2.: Substratauswahl für die Versuche

Zusammen mit dem Partner fwe erfolgte in Absprache mit allen Partnern eine Auswahl des Substrates. Die Auswahl wurde auch anhand der apparativen Auslegung getroffen. Zunächst sollte Mais-GPS als Referenzsubstrat benutzt werden. Anschließend sollte Stallstroh (mind. 50%) genutzt werden. Hierfür wurden vom Partner fwe erste Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen durchgeführt. Die Substratauswahl richtete sich nach aktuellen Anfragen aus der Praxis, die Vorteile der ersten Stufe (bei hohen Lignozellulose-Anteilen des Substrates) ausnutzen möchten. Hier wird eine Überführung in den Praxismaßstab nach Projektende als wahrscheinlich betrachtet.

TUB-BVT 1.3.: Initialversuche an der gekoppelten Anlage

Im Anschluss erfolgte die stationäre Betriebsweise des Fermentersystems als Referenzzustand (zunächst ohne Dünnschlammrezirkulation) (Abb. 5). Als Substrat wurde dabei zunächst auf 5 mm Durchmesser gesiebte getrocknete Ganzpflanzen-Maissilage gewählt, später wurde die Partikelgröße auf 2,5 mm (gesiebt) reduziert. Maissilage ermöglicht als etabliertes, einfach abzubauen Substrat die schnelle Anreicherung der fermentativen Mikroorganismen innerhalb des Reaktors und eignet sich daher gut zur Gewinnung von Referenzdaten vor der weiteren Erhöhung des Anteils biogener Reststoffe. Die Trockenmasse im Reaktor wurde auf ca. 5 % eingestellt. Der Versuch erfolgte zunächst bei Raumtemperatur (21 °C) und einem pH-Wert von 4-5, anschließend bei 36°C und ähnlichem pH-Wertebereich. Schließlich wurde der zweite Reaktor (Methanogenese) mit Inokulat aus einer Biogasanlage angereichert. Angepasst an die idealen Lebensbedingungen der methanogenen Bakterien wurde in dem Reaktor eine Temperatur von 36 °C und ein pH-Wert von 6,5 bis 7,5 eingestellt. Neben der Aufzeichnung von pH-Wert und Temperatur wurden für beide Reaktoren erste Untersuchungen zur Messung der Zellviabilität mittels elektrooptischer Polarisierbarkeit durchgeführt. Es erfolgte darüber hinaus eine kontinuierliche Messung der Zusammensetzung des Abgases (H_2 , CH_4 und CO_2 in % (v/v)).



Abb. 5: Versuche in den Laborreaktoren nach Dichtigkeitstest mit Wasser (l.) und nach Inbetriebnahme (r.)

Um Schwimmschichten zu verhindern, wurde in beiden Reaktoren ein zusätzlicher Rührer an der Phasengrenzfläche fest/flüssig angebracht, der einen abwärts gerichteten Sog initialisiert (Downer) – dieser wurde an die Geometrie angepasst und als 3-D Druck angefertigt.

TUB-BVT 2: Untersuchung der Auswirkung wechselnder Dünnschlammrezirkulation

TUB-BVT 2.1.: Untersuchung der Auswirkung wechselnder Dünnschlammrezirkulation auf den stationären Betrieb

Beide Reaktoren wurden operativ miteinander verbunden und kontinuierlich in Betrieb genommen (Abb. 6). Zwei Mal wöchentlich wurde der 1. Reaktor (Hydrolyse) mit neuem Substrat (Ganzpflanzenmaissilage, auf 2,5 mm Partikeldurchmesser gesiebt) gefüttert und der Ablauf des ersten Reaktors in den zweiten Fermenter (Methanogenese) überführt, so dass die kurzkettigen Fettsäuren und der Wasserstoff aus der Hydrolyse von den methanogenen Bakterien in Methan umgewandelt werden kann. Die beiden Reaktoren sind über einen gasdichten Schlauch miteinander verbunden, der sowohl als Gasraum dient, als auch ermöglicht, dass der im ersten Reaktor produzierte Wasserstoff in den zweiten Reaktor gelangen kann und dort in Methan umgewandelt wird.

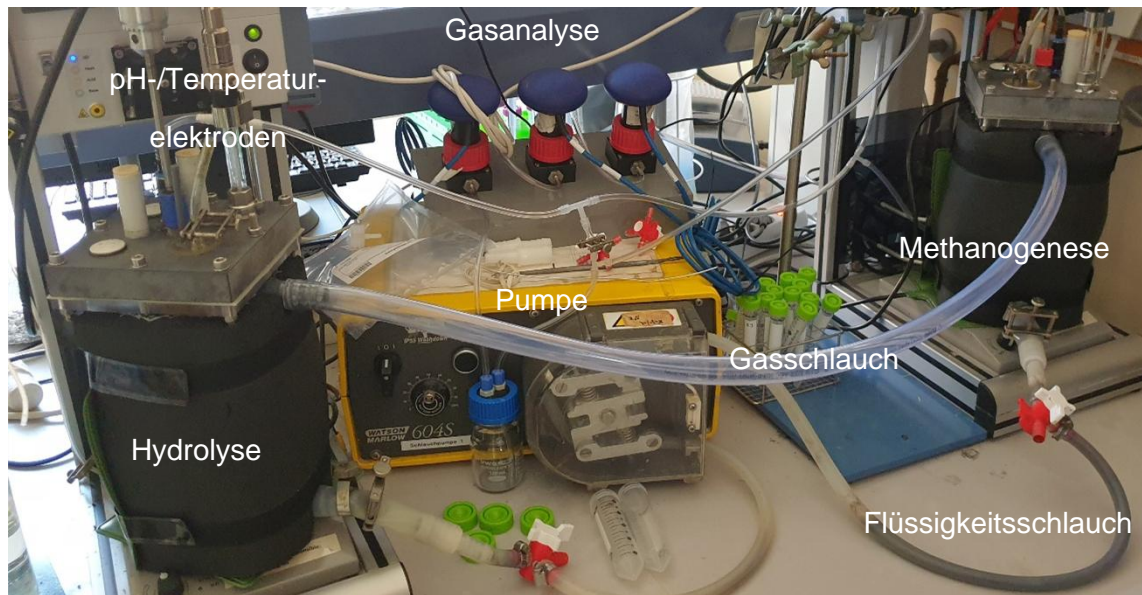


Abb. 6: Versuchsaufbau des Gesamtreaktorsystems

In der Anfahrphase des Reaktors wurde auf eine Dünnschlammrezirkulation verzichtet, damit sich die Mikroorganismen in den Reaktoren etablieren können. Bei einer organischen Beladungsrate von 1 g / (L d) und einer Retentionszeit von 14 Tagen (d) pro Reaktor, konnten sich die Mikroorganismen an die Reaktorbedingungen anpassen. Während der Anfahrphase wurden die Gasproduktion und die Bedingungen innerhalb der Reaktoren mit Hilfe verschiedener Parameter überwacht. Abbildung 7 zeigt die Gasproduktion in den Reaktoren.

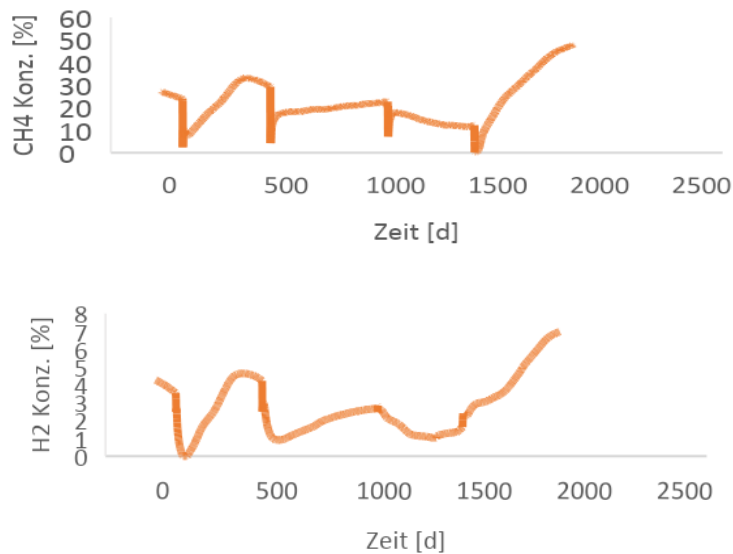


Abb 7: Methan-, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxidkonzentration im Abgas der Reaktoren.

Die Methankonzentration im Abgas betrug zeitweilig über 50 % während der Anfahrphase der Reaktoren. Die methanogenen Mikroorganismen hatten sich somit gut an die Reaktorbedingungen angepasst und synthetisierten Acetat, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zu Methan. Die Wasserstoffkonzentration im Kopfraum des 1. Fermenters hat mit teilweise über 7 % gute Werte für die hydrogenotrophe Methanogenese erreicht.

Der chemische Sauerstoffbedarf, der FOS/TAC-Wert (Verhältnis von flüchtigen organischen Säuren zu anorganischem Carbonat) und die anisotrope Polarisierbarkeit der Mikroorganismen lieferten weitere Auskünfte über den Zustand der Mischkulturen in den beiden Reaktoren während der Anfahrphase. Im ersten Reaktor wurden bei hohen FOS/TAC-Werten von 0,8 bis 1,2 und COD-Werten von 15 bis 20 g/L gemischte Säuren gebildet (siehe Abbildungen 8 und 9); darunter Buttersäure (bis zu 7,5 g/L), Essigsäure (bis 2,5 g/L) und Milchsäure (bis zu 2,5 g/L). Im zweiten Reaktor wurden diese bei einem FOS/TAC Wert von 0,4 bis 0,6 und COD-Werten von ca. 4 bis 5 g/L wiederum abgebaut und vollständig zu Biogas verstoffwechselt (siehe Abb. 8 und 9). Der zeitliche Anstieg der Buttersäurekonzentration im ersten Reaktor kann dabei ein Anzeichen für die Aktivität von Clostridien sein. In der Literatur wird darauf hingewiesen, dass die Buttersäurevergärung für 2-stufige Biogasprozesse vorteilhaft ist. Milchsäure wird von aerotoleranten Milchsäurebakterien produziert. Solange Sauerstoff im System vorhanden ist, wird vermehrt Milchsäure produziert, während die anaeroben Carboxylsäureproduzenten gehemmt werden. Ein abnehmender Gehalt an Milchsäure im ersten Reaktor während der Anfahrzeit ist ein gutes Zeichen für die benötigte Anaerobie des Systems. Ein Anzeichen dafür ist auch, dass Zitronensäure nur in sehr geringen Mengen produziert wurde, da deren Akkumulation typisch für den Metabolismus von aeroben Mikroorganismen ist.

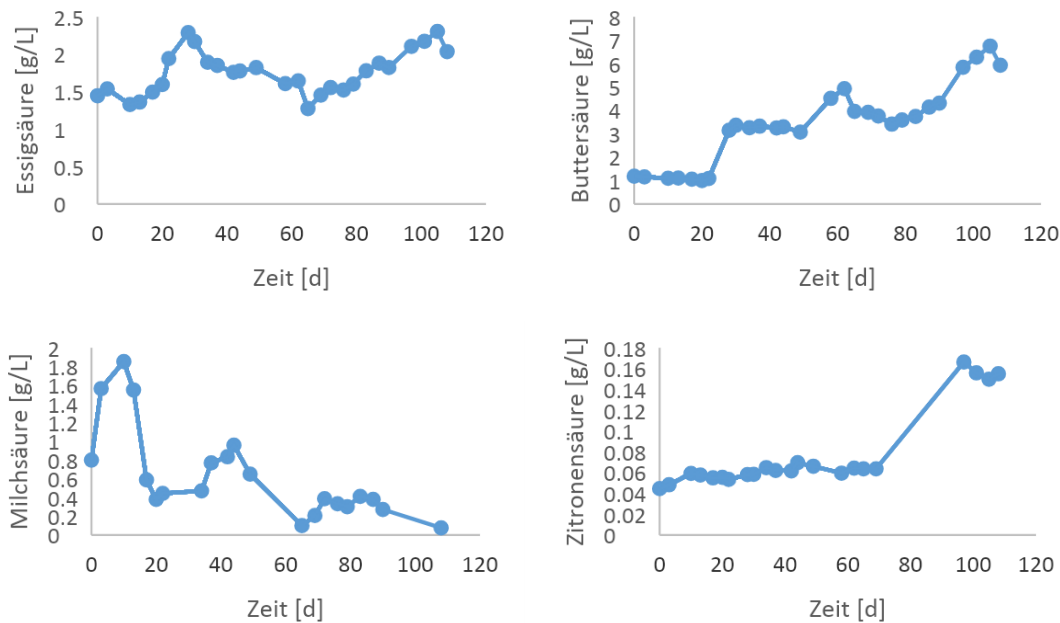


Abb. 8: Produzierte kurzkettige Carboxylsäuren in dem 1. Fermenter (hydrolytische/acidogene Stufe).

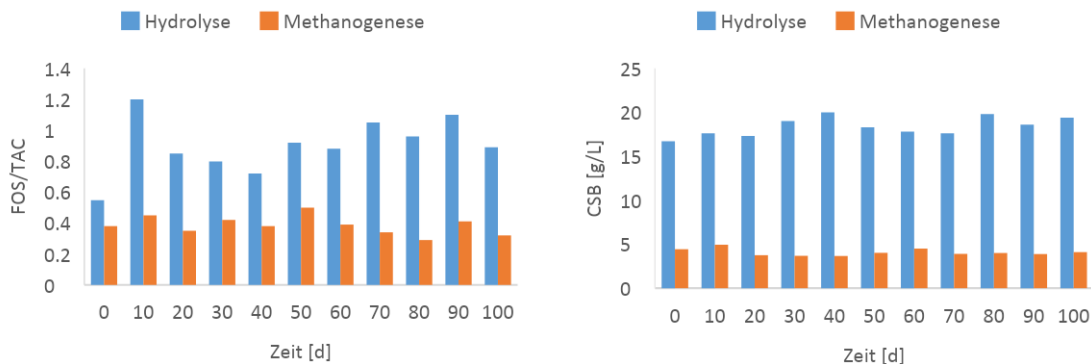


Abb. 9: FOS/TAC und Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) in beiden Reaktoren.

Die Daten und Ergebnisse aus der Anfahrphase der beiden Reaktoren sprechen für eine erfolgreiche Etablierung der verschiedenen Mikroorganismengruppen in den beiden Reaktoren.

Im Anschluss wurde der Einfluss der Dünnschlammrezirkulation auf die Prozesscharakteristik der Fermenter untersucht. Die Rezirkulation sollte zu einer Prozessstabilisierung führen, indem sie den Rückhalt der in der Flüssigphase frei beweglichen Mikroorganismen in den Reaktoren unterstützt. Dazu wurden Phasenseparationen und Rückführungen von 50 % und 100 % des Zulaufvolumens des ersten Reaktors gewählt. Im zweiten Fall wurde der separierte Dünnschlamm vollständig in den ersten Reaktor zurückgeführt. Nach einer ersten Evaluationsphase wurde zusätzlich im methanogenen Reaktor eine Dünnschlammrezirkulation etabliert, um dort ebenfalls die hydraulische Retentionszeit der Archaeen zu erhöhen.

Die Rezirkulation von 100 % des Zulaufvolumenstroms (Beispiel: 300 mL Fütterung, 600 mL Ernte → Abtrennung von 300 mL Dünnschlamm → Rückführung des Dünnschlamms) hatte sich in beiden Reaktoren bezüglich der Gasproduktion und -zusammensetzung als geeignet herausgestellt. Sie wurde als ideale

Dünnschlammrezirkulationsmenge ausgewählt. Die Gasproduktion des methanogenen Reaktors mit Rezirkulation ist in Abbildung 10 dargestellt.

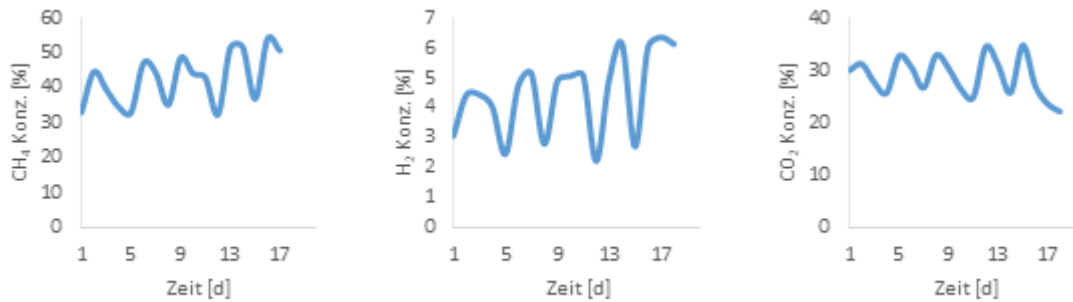


Abb. 10: Methan-, Kohlenstoffdioxid- und Wasserstoffkonzentration im Abgas der Reaktoren mit 100 % Dünnschlammrezirkulation.

Durch die Rezirkulation des Dünnschlammes in beiden Reaktoren konnten bei gleicher Substratzusammensetzung und Fütterungsrate um teilweise über 20 % höhere Methan- und Wasserstoffbildungsrate erreicht werden als ohne Rezirkulation (vgl. dazu Abbildung 5). So konnten Methananteile von über 60 % und Wasserstoffanteile von über 6 % erzielt werden. Die Kohlenstoffdioxidkonzentration im Biogas betrug dabei zwischen 25 und 35 %. Der prognostizierte erhöhte Rückhalt der Mikroorganismen durch die Rezirkulation wirkte sich demzufolge positiv auf die Abgaskonzentration im Kopfraum der Fermenter aus. Der Vergleich der verschiedenen Dünnschlammrezirkulationen ist in Abbildung 11 noch einmal als Übersicht dargestellt. Bezüglich der Methankonzentration im Biogas hat sich ein Rezirkulationsvolumen von 100 % als am günstigsten herausgestellt.

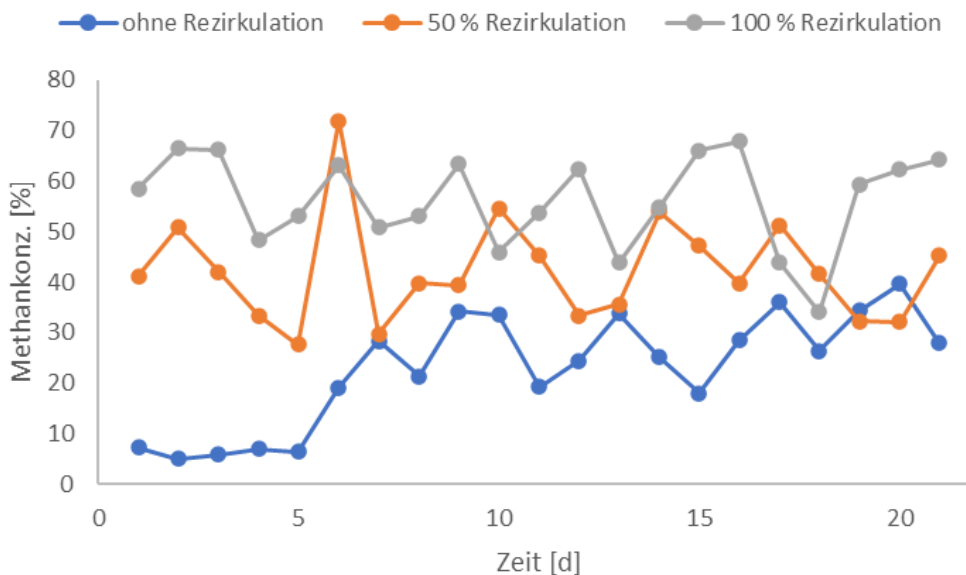


Abb. 11: Methangehalte im Biogas der Fermenter bei unterschiedlichen Rezirkulationsraten des Dünnschlammes.

Der vielversprechende Effekt der Rezirkulation auf die Vitalität der Mikroorganismenzellen lässt sich auch anhand der gesteigerten Polarisierbarkeit der Zellmembranen belegen. Vitale Zellen weisen eine gute

Polarisierbarkeit auf und lassen sich in elektrischen Feldern entsprechend ihres Potenzials ausrichten. Mit Etablierung der Rezirkulation in den Reaktoren zeigten die Mikroorganismen eine um teilweise 20 bis 50 % höhere Polarisierbarkeit verglichen mit den Werten vor der Dünnschlammrückführung. Exemplarische Werte sind in Abbildung 12 dargestellt. Somit wurde der zweiphasige Betrieb erfolgreich etabliert.

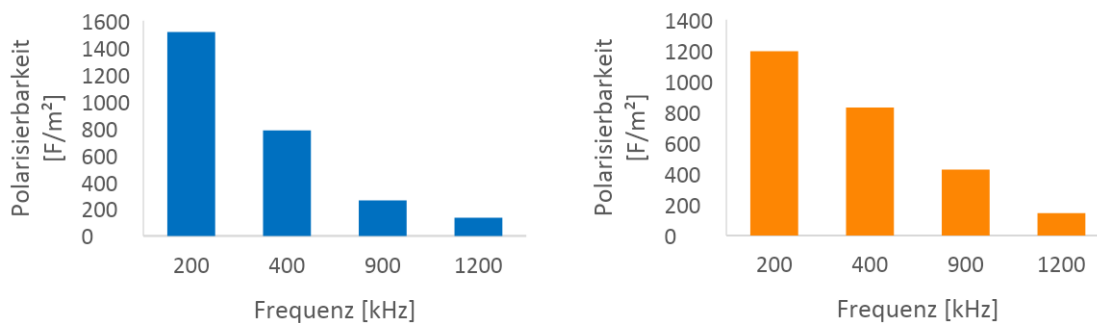


Abb. 12: Polarisierbarkeit der Zellen im Ablauf der Reaktoren inkl. Rezirkulation (links Hydrolyse, rechts Methanogenese).

TUB-BVT 3: Untersuchung der Auswirkung einer dynamischen Betriebsweise

TUB-BVT 3.1.: Untersuchung von unterschiedlichen Verweilzeiten

Um die Robustheit und Effizienz des Prozesses im Fermentersystem und vor allem der Kombination aus Phasenseparation und Dünnschlammrezirkulation zu testen, wurden die Laborfermenter unter unterschiedlichen, teilweise für die Mikroorganismen extremen Prozessbedingungen betrieben. Aufgrund von Anpassungen an den Reaktordeckeln und den Rührern, die für die Installation des Gelöstwasserstoffmesssystems und aufgrund eines Umbaus der Rührerblätter nötig waren, kam es zwischenzeitlich des Öfteren zu einem erhöhtem Sauerstoffeintrag in die Reaktoren. Dadurch bildete sich vor allem im hydrolytischen Reaktor ein erhöhter Anteil an Milchsäure (bis zu > 2.5 g/L), wie in Abbildung 13 zu sehen ist.

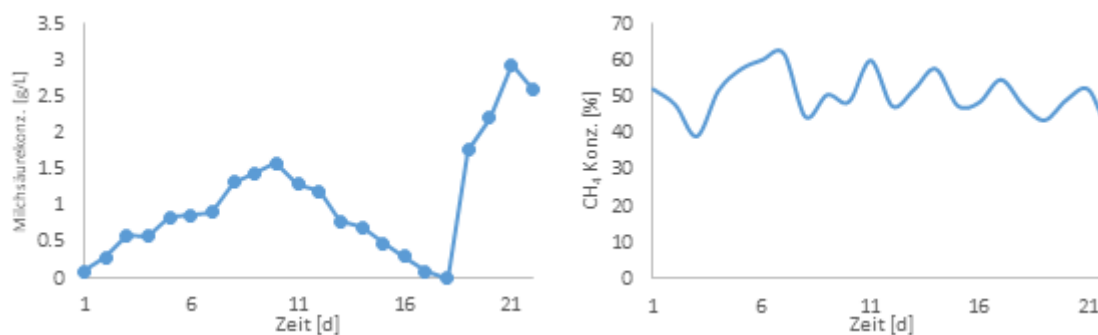


Abb. 13: Milchsäurebildung im hydrolytischen Fermenter (links) und deren Einfluss auf die Methankonzentration im Biogas der Fermenter (rechts).

Obwohl es sich bei der Milchsäure eventuell, aber nicht zwingendermaßen um ein Intermediat auch eines aeroben Stoffwechsels handeln kann, konnte der zweiphasige Prozess auch bei diesen Betriebsbedingungen seine Robustheit beweisen. Die stabile Mischkultur an acidogenen Bakterien und methanogenen Archaeen war in der Lage, den Methangehalt im Biogas auf dem normalen Niveau von 50 bis 60 % zu halten. Die Auswertung des Säureprofils im zweiten Fermenter ergab dabei, dass die Milchsäure

aus dem ersten Fermenter vollständig abgebaut wurde. Zur Beseitigung der Milchsäurebakterien im hydrolytischen Reaktor wurde Buttersäure zum Substrat hinzudosiert.

Es kam im zweiten Fermenter zwischenzeitlich zu einem Ausfall des Rührwerks. Dadurch sank die Biogasproduktion und der Methangehalt im Biogas nahezu auf null. Durch den Einsatz der Buttersäure im ersten Fermenter und des Einbaus eines neuen Rührwerks kam es zu einer Spitze des Methangehaltes im Biogas, wie in Abbildung 14 zu sehen ist.

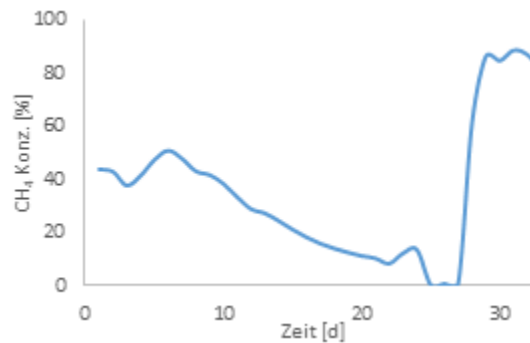


Abb. 14: Methangehalt im Biogas nach Ausfall des Rührwerks und anschließender Erneuerung im zweiten Fermenter und Buttersäure-Zudosierung im ersten Fermenter.

In Folge der Spitze im Methangehalt wurde die Fütterung der Reaktoren ausgesetzt. Dadurch sollte untersucht werden, wie das System auf hohe Verweilzeiten und Unterfütterung reagiert. Die Fütterung wurde dabei so lange unterbrochen, bis der Methangehalt im Biogas auf unter 40 % fiel, da es sich dabei um die untere Grenze handelt, bei der Gasturbinen bzw. Verbrennungsmotoren in Blockheizkraftwerken gerade noch unter Volllast funktionieren. Die Verweilzeit in den Reaktoren wurde anschließend auf 28 Tage verdoppelt. Abbildung 15 zeigt, dass der Methangehalt im Biogas nach dem Aussetzen und anschließender erneuter Fütterung zunächst schnell wieder auf ca. 80 % ansteigt, in der folgenden Woche aufgrund der Unterfütterung allerdings bei Werten zwischen 20 und 40 % verbleibt und der Anstieg des Methangehaltes nach erneuter Fütterung etwas langsamer verläuft.

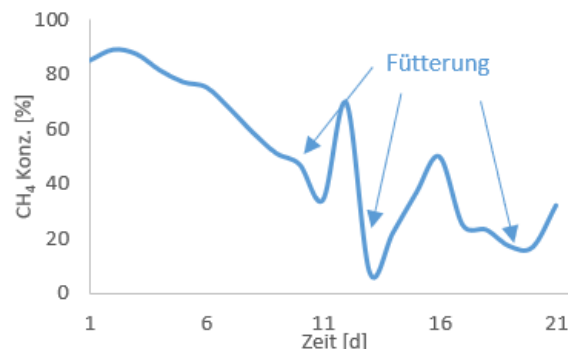


Abb. 15: Methangehalt des Biogases bei erhöhter Verweilzeit und dynamischem Fütterungsprofil.

Im Anschluss wurde ein zweiter Versuch zur Flexibilität der Methanproduktion des Reaktorsystems durchgeführt. Dabei wurde die Fütterung der Reaktoren jeweils so lange ausgesetzt, bis der Methangehalt im Biogas unter 40 % bzw. unter 30% gefallen war. Die ist anzunehmen, dass die methanogenen Archaeen in eine „Hungerphase“ eintreten. Durch die Robustheit des zweistufigen Reaktorsystems und die Möglichkeit der flexiblen Fütterung der methanogenen Prozessstufe mit Carbonsäure-haltigem Substrat aus dem Hydrolysereaktor war es allerdings kurzfristig auch unter diesen Bedingungen möglich, den Methangehalt innerhalb weniger Stunden wieder auf einen Wert von 50 bis 60 % anzuheben. Die

Mikroorganismen konnten aus der Hungerphase wieder in einen Zustand mit üblicher Syntheseleistung gebracht werden, wie in Abbildung 16 zu sehen ist.

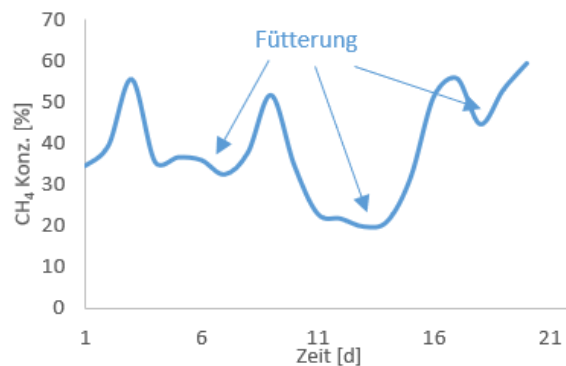


Abb. 16: Methangehalt im Biogas bei flexibler Fütterung des Methanreaktors mit Medium aus dem Hydrolysereaktor.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Rührergeschwindigkeit und damit der Leistungseintrag in dem methanogenen Fermenter variiert. Bei zu geringer Rührergeschwindigkeit erfolgte keine ausreichende Durchmischung des Substrats im Biogasmedium. Feste Bestandteile des Substrats lagerten sich dadurch im Bodenbereich der Reaktoren ab und konnten durch die Mikroorganismen wahrscheinlich nur unzureichend verstoffwechselt werden. Zu hohe Leistungseinträge bedeuten in der Praxis zu hohe Energieverbräuche, so dass sich der Eigenstrombedarf in Biogasanlagen zu sehr erhöht und zu einer Unwirtschaftlichkeit führen kann. Zu beachten ist, dass die Drehzahl des Rührers kubisch in dessen Leistungsbedarf einfließt. Eine Verdopplung der Drehzahl bedeutet also eine Verachtfachung des Leistungsbedarfes.

In den Versuchen wurden die Methangehalte im Biogas bei 0, 30 und 50 rpm konstanter Rührergeschwindigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 dargestellt.

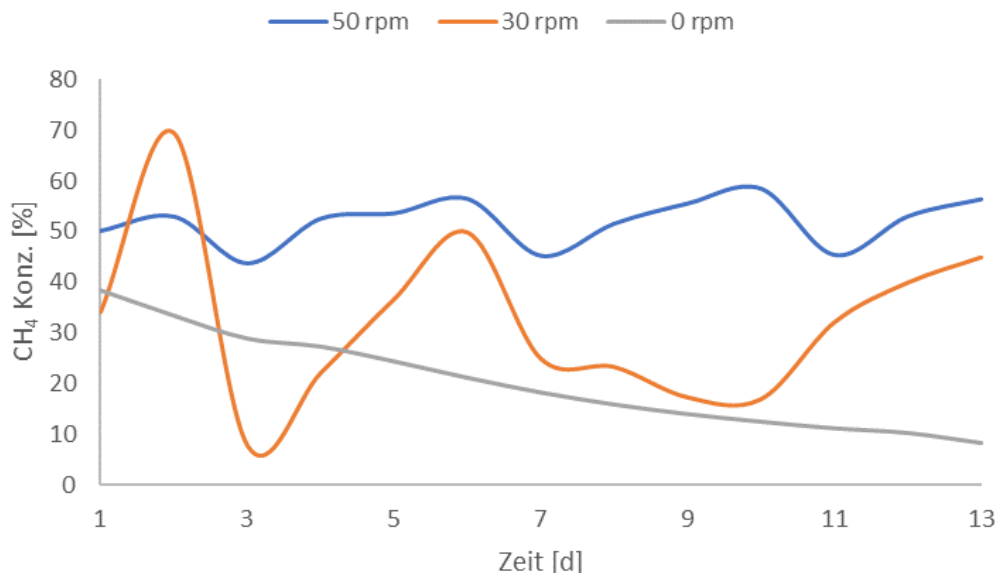


Abb. 17: Methangehalt im emittierten Biogas bei unterschiedlichen Rührergeschwindigkeiten in der methanogenen Prozessstufe.

In den Versuchen zeigte sich, dass sich nur bei einer Rührerdrehzahl von 50 rpm ein Methangehalt im Biogas von konstant über 40 % erzielen ließ, was die untere Grenze für kommerzielle Biogasanlagen bildet. Bei einer Drehzahl von 30 rpm kam es zwar zunächst zu einer starken Erhöhung der Methanproduktion, allerdings fiel diese nach zwei Tagen rasch wieder ab und der Methangehalt im Biogas bewegte sich mit zunehmender Versuchsdauer auf einem Niveau zwischen 20 und 40 % (v/v). Bei kompletter Abschaltung des Rührers in der Methanogenese sank die Methanproduktion und der Methangehalt im Biogas mit zunehmender Versuchsdauer kontinuierlich ab auf unter 10 %. Bezogen auf die Methanproduktion ergab sich anhand dieser Ergebnisse eine ideale Drehzahl von 50 rpm für die Laborfermenter.

Abbildung 18 zeigt die Biogaszusammensetzung der Fermenter bei unterschiedlichen Verweilzeiten von 7 und 14 Tagen im Gesamtsystem. Beide Verweilzeiten weisen eine ähnliche Gaszusammensetzung auf. Allerdings lässt sich bei der kürzeren Verweilzeit erahnen, dass sich mit zunehmender Experimentierdauer eine Veränderung hin zu niedrigeren Methangehalten und höheren Kohlenstoffdioxidgehalten vollzieht. Die Mikroorganismen verfügen offensichtlich dann nicht über genügend Zeit, das gesamte Substrat hydrolytisch aufzuschließen. Weitere Versuche mit längeren Versuchszeiträumen sollten zukünftig bezüglich des Einflusses der Verweilzeit durchgeführt werden. Aufgrund der begrenzten Projektlaufzeit und des Fokus auf die Gelöstwasserstoffmessung konnte dies im Rahmen dieses Projektes nicht mehr erfolgen.

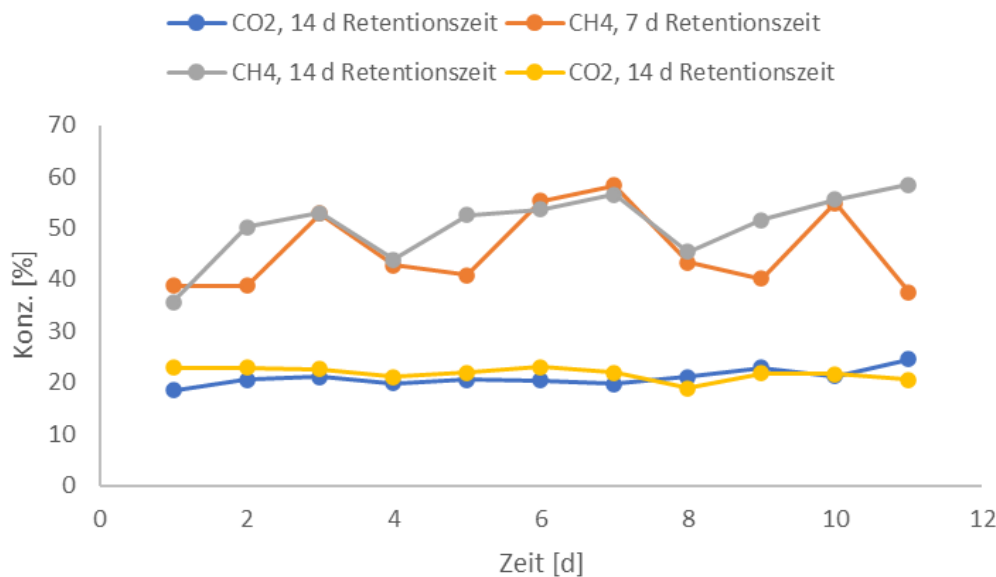


Abb. 18: Methan- und Kohlenstoffdioxidgehalt im emittierten Biogas bei unterschiedlichen Verweilzeiten.

Zur Untersuchung der Auswirkungen einer dynamischer Betriebsweise sollte auch das vom Projektpartner KSI Meinsberg neu entwickelte Messsystem zur Analyse des gelösten Wasserstoffs (dH_2) zum Einsatz kommen. Die Idee dahinter ist, dass sich Änderungen in der Prozessdynamik von anaeroben Prozessen mithilfe der Untersuchung des gelösten Wasserstoffs in der Flüssigphase wesentlich schneller erkennen lassen als im Kopfraum bzw. im Abgas. Dem gelösten Wasserstoff kommt als Schlüsselintermediat bei der hydrogenotrophen Methanogenese dabei eine besonders wichtige Rolle zu. Der Partialdruck des gelösten Wasserstoffs im methanogenen Reaktor kann daher, sofern bekannt, einen unmittelbaren Einblick darüber geben, ob die Biogasproduktion durch die dynamische Betriebsweise der Laborreaktoren (Verweilzeiten, Substratzusammensetzung, u.a.) positiv oder negativ beeinflusst wird, eine Prozesskontrolle wird möglich.

Der Prototyp zur Messung von gelöstem Wasserstoff wurde mithilfe des Projektpartners KSI Meinsberg in die Laborreaktoren an der TU Berlin eingesetzt und auf seine Funktionalität überprüft (siehe Abbildung 19).

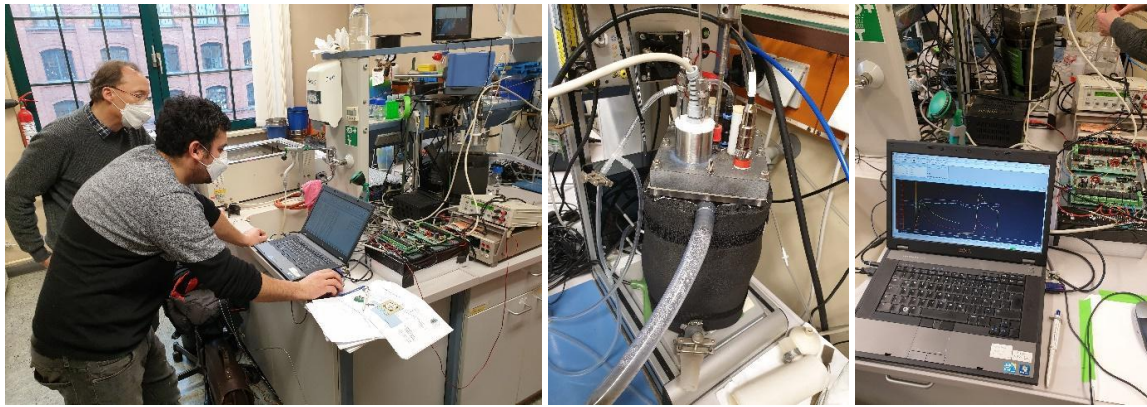


Abb 19: Einbau und Funktionsprüfung des vom KSI Meinsberg entwickelten Gelöstgasmesssystems an den Laborreaktoren der TU Berlin.

Das Messsystem beruht auf einem Metalloxidsensor, dessen elektrischer Widerstand in Abhängigkeit der auftreffenden Wasserstoffmoleküle schlagartig absinkt. Zunächst wird der Sensor in die Flüssigphase des Biogasreaktors eingetaucht. Mithilfe von synthetischer Luft wird innerhalb des Sensors ein kleiner Gasraum mit bekannter Zusammensetzung erzeugt. In diesen Gasraum diffundiert der in der Flüssigphase des Reaktors gelöste Wasserstoff hinein, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Mit dem Öffnen des Sensorventils diffundieren die Moleküle in der Gasphase zum Metalloxidsensor. Da es sich bei Wasserstoff um das kleinste der vorhandenen Moleküle handelt, besitzt es gegenüber allen anderen einen Geschwindigkeitsvorteil und diffundiert als erstes bis zum Sensor. Am Sensor wird das Auftreffen des Wasserstoffs als negative Signalspitze bei der Widerstandsmessung registriert. Je niedriger diese Spitze vom Widerstandsniveau vor der Messung abfällt, desto höher ist der Partialdruck des Wasserstoffs im flüssigen Medium. Nach jeder Messung wird der Sensor mit synthetischer Luft gespült, so dass sich der Wert des elektrischen Widerstands wieder auf das ursprüngliche Niveau einstellt.

Die Ergebnisse der Messung von gelöstem Wasserstoff in beiden Fermentern sind in Abbildung 20 und 21 dargestellt. Es handelte sich dabei um den ersten Einsatz des Messsystems in einem Biogasmedium.

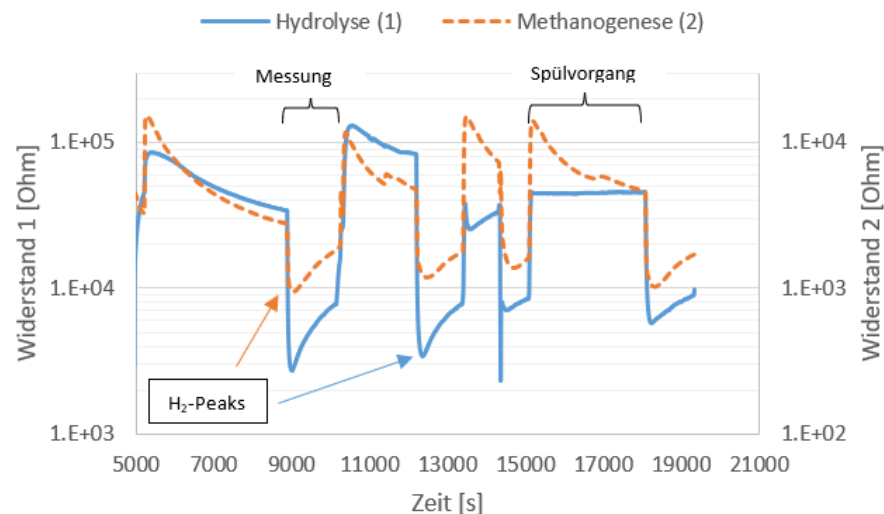


Abb 20: Verlauf des Messsignals zur Gelöstwasserstoffmessung in den Laborreaktoren, erste Versuchsreihe.

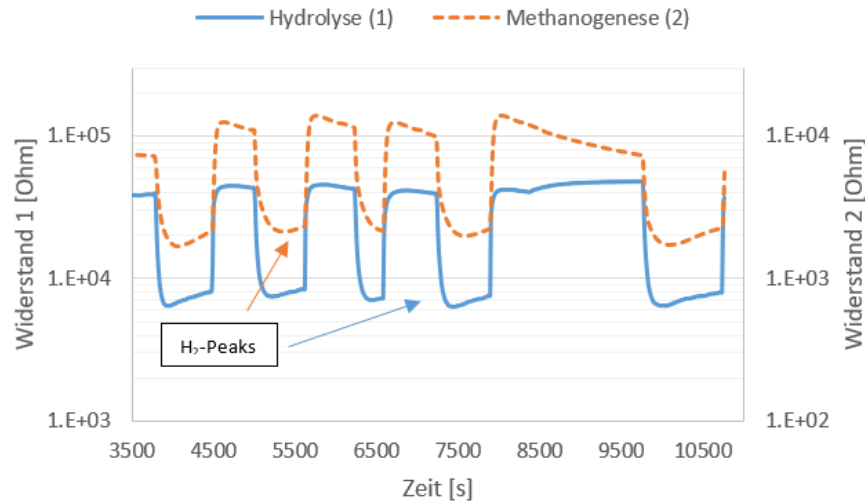


Abb 21: Verlauf des Messsignals zur Gelöstwasserstoffmessung in den Laborreaktoren, zweite Versuchsreihe.

Beide Versuche zeigten, dass das Messsystem für den Einsatz in Biogasmedien geeignet und funktionstüchtig ist. Der gelöste Wasserstoff wurde in beiden Reaktoren (Hydrolyse und Methanogenese) zuverlässig (qualitativ) registriert (markierte negative Signalspitzen). Der negative senkrechte Abfall des Widerstands erfolgte unmittelbar zu Beginn jeder Messung. Nach einer 10- bis 20-minütigen Messzeit wurde das Sensorventil geschlossen und der Gasraum innerhalb des Sensors erneut mit synthetischer Luft gespült, was den senkrechten Anstieg der Widerstände zur Folge hatte. Wie Abbildung 20 und 21 zeigen, wurde die Mess- und Spülzeit während der beiden Versuche variiert. Zusätzlich wurde die Spülluft im Verlauf der Untersuchungen im ersten Reaktor befeuchtet, da sich in Vorversuchen gezeigt hatte, dass sich dadurch bessere Ergebnisse bezüglich der Wasserstoffmessung erzielen lassen. Durch die befeuchtete Luft bleibt der Widerstandswert während des Spülvorgangs konstant, so dass sich der Wasserstoffpeak zu Beginn der Messung zukünftig besser quantifizieren lässt.

Der hydrolytische Reaktor zeigte während des ersten Versuchs stärkere Wasserstoff-Peaks relativ zum methanogenen Reaktor (größerer Abfall des elektrischen Widerstands). Dieses Ergebnis korreliert mit der Erwartung, dass sich im ersten Reaktor mehr gelöster Wasserstoff befindet als in der Methanogenese. Der Grund für diese Annahme liegt im Metabolismus der anaeroben Mikroorganismen. Im hydrolytischen Reaktor halten sich u.a. mit den acetogenen Bakterien überwiegend Wasserstoffproduzenten auf, die Wasserstoff in das umgebende flüssige Medium abgeben. Sie sorgen dafür, dass sich der Wasserstoffpartialdruck trotz dessen geringer Löslichkeit in der Flüssigphase erhöht. Im methanogenen Reaktor befinden sich neben ebenfalls vorhandenen acetogenen Bakterien vor allem Wasserstoff-metabolisierende hydrogenotrophe Archaeen, die den Wasserstoff zusammen mit Kohlenstoffdioxid in Methan umwandeln. Da die beiden Mikroorganismengruppen in unmittelbarer Nähe zueinander leben, erfolgt der zwischenartliche Wasserstofftransfer unmittelbar und sorgt bei generell niedriger Wasserstoffverfügbarkeit unterhalb der mikrobiellen Aufnahmekapazität für geringere Partialdrücke als im hydrolytischen Reaktor.

Langzeitversuche konnten mit den Sensoren zunächst nicht erfolgen, da die Reaktorventile aufgrund technischer bedingter Standzeiten verstopften, was vermutlich auf eine Biofilmbildung innerhalb des Systems zurückzuführen war. Zu diesem Zeitpunkt war auch die Wasserspülung der Sensoren noch nicht betriebsbereit. Diese erste Version der Sensoren bzw. des Messsystems für Gelöstwasserstoff, die in den Fermentern im Einsatz war, wurde im nächsten Schritt vom Projektpartner KSI Meinsberg weiterentwickelt und kalibriert. Die Gelöstgasmessung konnte dadurch im Folgenden weitgehend automatisiert über längere Zeiträume ablaufen und erforderte nicht das ständige manuelle starten und Eingreifen in die Messungen.

Durch die Kalibrierung war es auch zum ersten Mal möglich, absolute Werte für den Wasserstoffpartialdruck zu bestimmen. Abbildung 22 zeigt die ersten Messungen mit den überarbeiteten Wasserstoffsensoren. Der Verlauf im hydrolytischen Reaktor ist mithilfe der roten Linie angedeutet, der Verlauf im methanogenen Reaktor mit der schwarzen Linie. Während der ersten Messungen ergaben sich Gelöstwasserstoffpartialdrücke von ca. 20 bis 40 Pa.

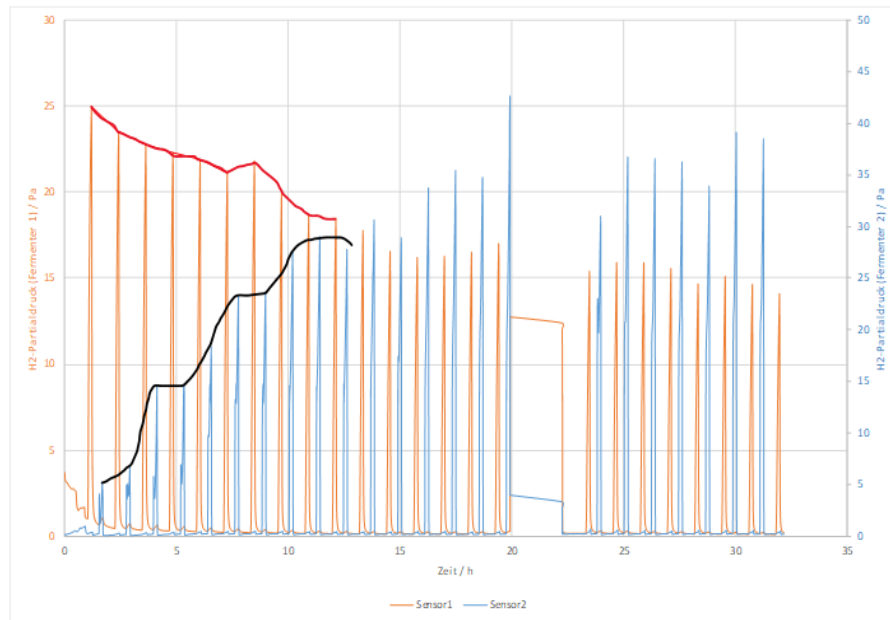


Abb. 22: Wasserstoffpartialdruck in der Flüssigphase in der ersten, hydrolytischen (orange) und der zweiten, methanogenen (blau) Prozessstufe.

Dank der Automatisierung und weiteren Optimierung des Messsystems konnten in den folgenden Wochen kontinuierlich Wasserstoffmessungen während des regulären Fermenterbetriebs erfolgen. Dadurch zeigte sich insbesondere der große Vorteil der Gelöstgasmessung gegenüber der üblichen und etablierten Abgasmessung. Der Einfluss der Fütterung konnte anhand des Wasserstoffpartialdrucks in beiden Reaktoren zeitlich gut aufgelöst festgestellt werden. Insbesondere im methanogenen Fermenter kam es nach der Fütterung aus dem hydrolytischen Reaktor zu einem sprunghaften Anstieg des Wasserstoffpartialdrucks, der von den in der Hydrolyse ansässigen Wasserstoffproduzenten stammt. Die hydrogenotrophen Archaeen haben den Wasserstoff anschließend innerhalb weniger Stunden wieder nahezu vollständig in Methan umgewandelt, wie in Abbildung 23 zu sehen ist. Einflüsse durch die Fütterung oder andere dynamische Prozessbedingungen lassen sich in der Abgasmessung erst deutlich verzögert und zeitlich weniger gut aufgelöst erkennen.

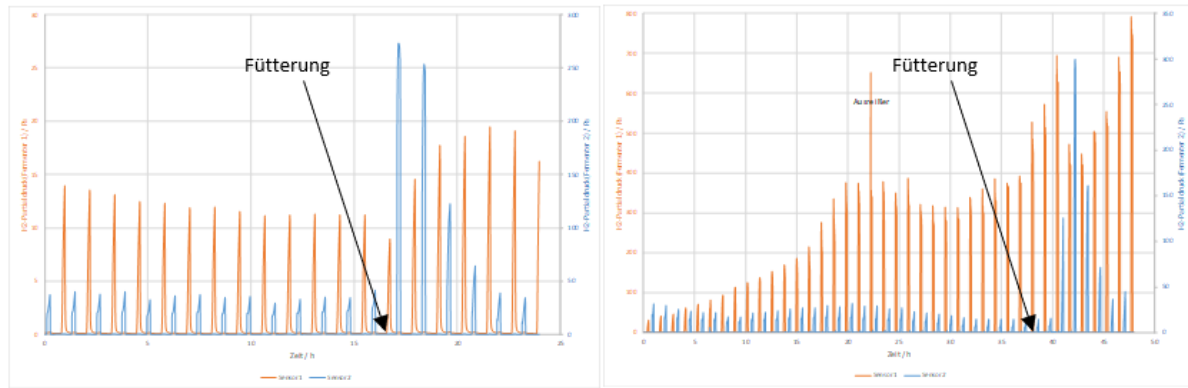


Abb. 23: Wasserstoffpartialdruck in der ersten, hydrolytischen (orange) und der zweiten, methanogenen (blau) Prozessstufe während der Fütterung der Fermenter.

Während der kontinuierlichen Versuche kam es allerdings vermutlich zu einer Veränderung am Metalloxid-Sensor im ersten Fermenter, wodurch sich dessen Ausgabe-Messwert und damit der daraus berechnete Wasserstoffpartialdruck nach einigen Tagen kontinuierlich erhöht hat, ohne dass es dafür eine betrieblich bedingte Begründung gab. Zu erkennen ist diese Veränderung an den Wasserstoffpartialdrücken im ersten, hydrolytisch betriebenen Fermenter (orange Balken) in Abbildung 23, rechtes Diagramm. Zusätzlich kam es zu Problemen während der automatischen Datenaufzeichnung des Messsystems, die vermutlich auf einen Softwarefehler zurückzuführen waren. Dadurch war eine erneute Kalibrierung des Messsystems und eine Überarbeitung der Datenauswertung erforderlich.

Während die erste Version des Messsystems, die in den Laborreaktoren zum Einsatz kam, noch keine Wasserspülung eingebaut hatte und dadurch keine Langzeit-stabile Messung ermöglichte, wurde die Wasserspülung innerhalb der zweiten Versuchsreihe installiert. Aufgrund der geringen Größe der Laborreaktoren konnte die Spülung der Sensoren bzw. der Messkammer allerdings nur zwei Mal täglich mit jeweils ca. 5 mL erfolgen, damit es nicht zu messbaren Verdünnungseffekten in den Fermentern kam. Abbildung 24 zeigt die Extraktionskammer des Messsystems, das direkten Kontakt zu dem flüssigen Biogasmedium hat, nach dem Ausbau nach 2-wöchiger Messung. Die Fotos zeigen, dass es zwar zu einer gewissen Biofilmbildung im unteren Bereich kam, vor allem bei den Sensoren aus dem methanogenen Fermenter, dank der Wasserspülung allerdings die Filter und der obere Bereich der Extraktionskammer frei von Filmbildung blieb, so dass es nicht zu einer Verstopfung der Ventile kommen konnte.



Abb. 24: Biofilmbildung an den Extraktionskammern der Messsysteme nach 2 wöchiger Messung in der hydrolytischen (links) und methanogenen (rechts) Prozessstufe.

TUB-BVT 3.2.: Untersuchungen von Variationen in der Substratzusammensetzung

Aufgrund der schnellen Ansprechzeit von Gelöstgaskonzentrationsänderungen auf Prozessveränderungen bei Biogasprozessen stellt die Gelöstwasserstoffmessung einen wertvollen zusätzlichen Parameter (neben den konventionell genutzten Parametern) zur Beurteilung von dynamischen Betriebsweisen dar. Die

Prozessbedingungen werden im nächsten Schritt in Richtung kurzer Verweilzeiten und Substratüberangeboten variiert und auf dieser Grundlage bewertet. Im Rahmen der dynamischen Beschickung der Bioreaktoren sollten Versuche mit unterschiedlichen Substraten und biogenen Reststoffen durchgeführt werden. Hierbei sollte sich zeigen, ob die durch die Phasenseparation und Dünnschlammrezirkulation erwartete hohe Robustheit des Biogasproduktionsprozesses sich positiv auf die Metabolisierung von biogenen Reststoffen auswirkt. Die Messeinrichtung für gelöste Gase hilft auch hier zukünftig bei der Evaluierung der Versuchsergebnisse.

Als erste Variation der Substratzusammensetzung wurden die Laborreaktoren mit einer Kombination aus Maissilage und Stallstroh gefüttert. Stallstroh besitzt im Vergleich zu Maissilage einen höheren TS-Gehalt und enthält gleichzeitig weniger Stärke (leicht abbaubare Kohlenstoffquelle) und Mikronährstoffe. Da die Monovergärung von Stallstroh aufgrund der schlechteren Metabolisierbarkeit außerdem einen geringeren Biogasertrag aufweist als Energiepflanzen wie Mais, eignet es sich vor allem als Co-Substrat.

Im ersten Versuch wurden die Laborreaktoren mit Maissilage und Stallstroh in einem Verhältnis von 50/50 (v/v) gefüttert. Beide Substrate wurden vor der Fütterung geschreddert und auf eine maximale Partikelgröße von 2,5 mm gesiebt (siehe Abbildung 25).



Abb. 25: Gesiebte Maissilage (links) und gesiebttes Stallstroh (rechts).

Die Versuchsbedingungen wurden zur Vergleichbarkeit analog zu den Versuchen mit reiner Maissilage (siehe 2.1) eingestellt. Die Methan- und Wasserstoffgehalte des Biogases aus der Co-Vergärung der beiden Substrate sind in Abbildung 26 dargestellt. Schwankungen der Gaszusammensetzung treten Fütterungsbedingt auf.

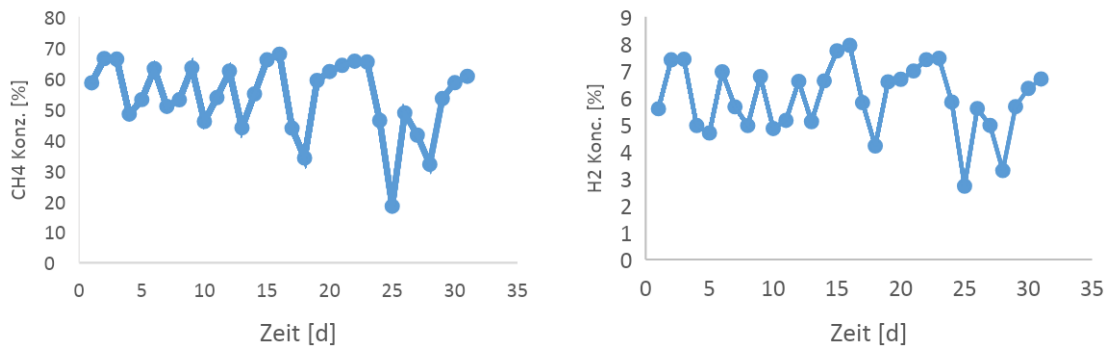


Abb. 26: Methan und Wasserstoff im Abgas der methanogenen Prozessstufe nach Fütterung mit Maissilage und Stallstroh.

Trotz des hohen Anteils an schwer hydrolisierbarem Stallstroh im Substrat wurden Methangehalte im Biogas von teilweise über 65 % erzielt. Damit lag die Biogaszusammensetzung auf dem gleichen Niveau wie bei der Monovergärung von Maissilage. Die Prozessparameter deuteten außerdem auf eine rasche Adaption der Mikroorganismen auf die veränderte Substratzusammensetzung hin. Der gesamte mikrobiologische Prozess in den Laborreaktoren weist demnach die erhoffte hohe Robustheit gegenüber dynamischer Betriebsweise auf. Die gesamte Zusammensetzung des Biogases aus der Methanogenese ist in Abbildung 27 dargestellt.

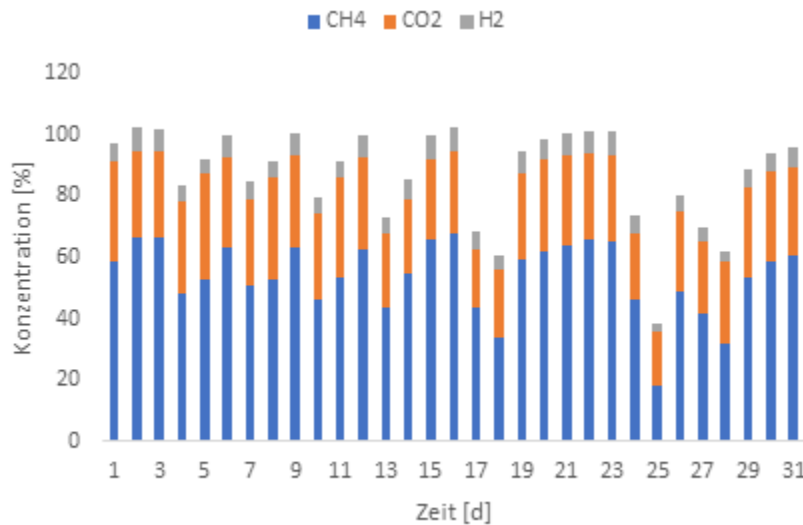


Abb. 27: Gaszusammensetzung des emittierten Biogases aus der Mais/Stallstroh Co-Vergärung.

Die unterschiedliche Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Messzeitpunkt beruht auf dem unvermeidlichen Eintrag von Luft bei der Fütterung. (Der darin enthaltene Sauerstoff wurde nach erneuter Schließung des Reaktors von (fakultativ) aeroben Mikroorganismen schnell verbraucht und stellte keine messbare Einflussgröße für die Vitalität und Aktivität der wesentlichen anaeroben Bakterien und Archaeen dar. Bei geschlossenem Reaktor lässt sich anhand der Abbildung 27 auch gut die Dichtigkeit der Reaktoren erkennen, da sich abgesehen von der bereits genannten Fütterung die Anteile Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff auf 100 % des Gasvolumens addieren. Der Methangehalt des Biogases in den Laborreaktoren liegt mit z.T. über 65 % im Bereich üblicher Werte.

Dank eines neu integrierten Volumenzählers ließ sich bei der Co-Vergärung von Stroh und Maissilage auch der Biogasertrag bestimmen. Die stündliche Erzeugung des Biogases aus der methanogenen Prozessstufe ist in Abbildung 28 dargestellt.

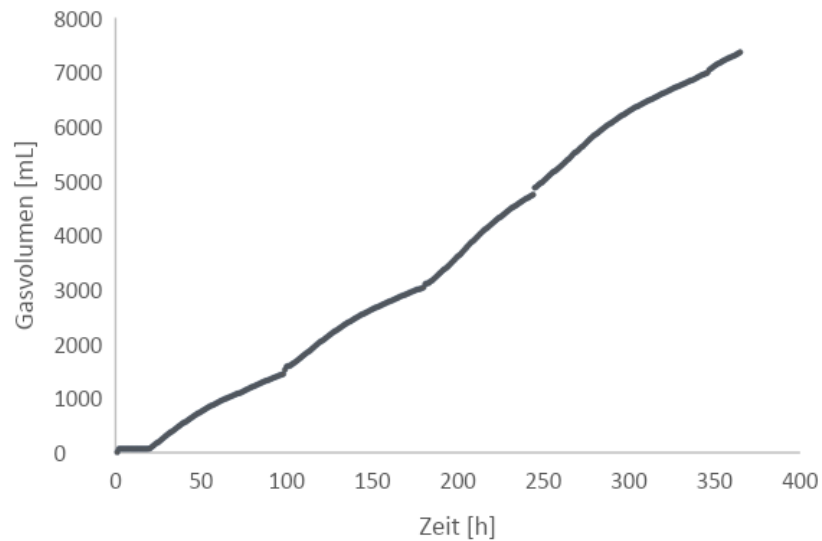


Abb. 28: Biogasertrag der methanogenen Prozessstufe bei der Vergärung von Stallstroh und Maissilage.

Trotz der geringen Größe der Laborreaktoren (nutzbares Volumen mit flüssigem Biogasmedium ca. 1,2 L) wurde Biogas mit einer durchschnittlichen Rate von über 20 mL pro Stunde produziert, so dass sich ein täglicher Ertrag von ca. 500 mL Biogas ergab. Mithilfe der Gaszusammensetzung (Abbildung 25) lässt sich daraus die von den Mikroorganismen erzeugte Methanmenge berechnen. Bei einer durchschnittlichen Rate von über 12 mL pro Stunde produzierten die Archaeen ca. 300 mL Methan am Tag.

Die Flexibilität und Robustheit des Reaktorsystems soll den Einsatz von biogenen Reststoffen als Substrat für die Biogasproduktion leichter ermöglichen. Um die Robustheit des Prozesses gegenüber schwer zu hydrolysierenden Substraten unter Extrembedingungen zu untersuchen, wurde bei der folgenden Versuchsreihe wie erwähnt der Anteil der Maissilage im Substrat schrittweise durch Stallstroh ersetzt. Dabei kam ein Substratmix aus 0, 25 oder 75 % Stallstroh entsprechend 100, 50 oder 25 % (w/w) Maissilage zum Einsatz. Die Entwicklung des Methangehaltes im Biogas beim Einsatz dieser Substratzusammensetzungen ist in Abbildung 29 dargestellt.

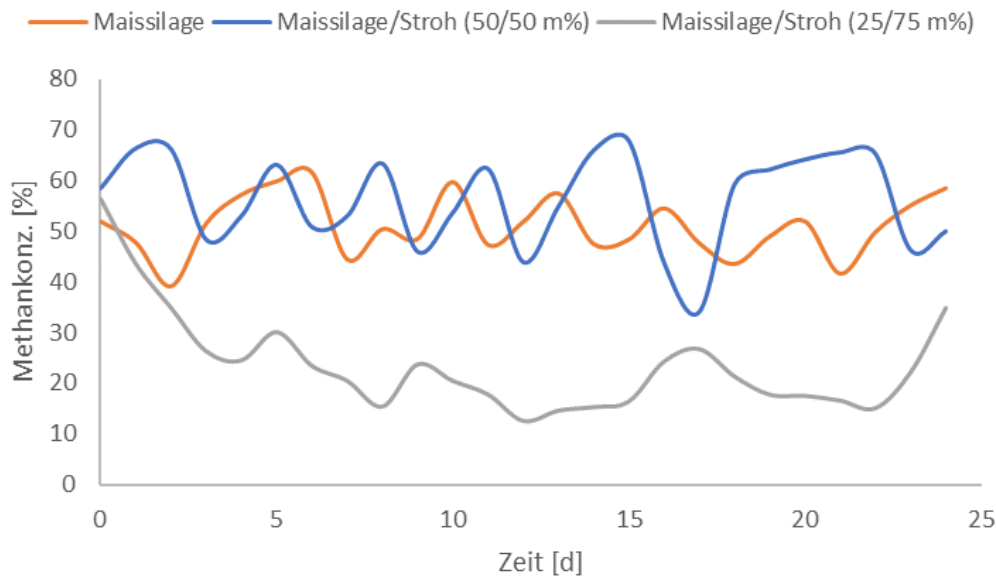


Abb. 29: Methangehalt im emittierten Biogas bei einer Fütterung mit unterschiedlichen Gehalten an Stallstroh und Maissilage.

Die Mikroorganismen-Kultur waren auch bei einem Stallstrohanteil von bis zu 50 % in der Lage, Biogas mit einem Methangehalt von über 60 % zu produzieren. Die Biogasproduktionsmenge und die Zusammensetzung war dabei vergleichbar mit der Verwertung reiner Maissilage. Bei einem Stallstrohgehalt im Substrat von 75 % sank der Methangehalt im Biogas aufgrund des schwer zu hydrolysierenden Strohanteils allerdings nach etwa drei Tagen auf unter 30 %. Im weiteren Verlauf des Versuchs variierte der Methananteil zwischen 15 und 30 %. Sobald der Anteil der Maissilage bei der Fütterung allerdings wieder erhöht wurde (ab Tag 22), stieg der Methangehalt im Biogas innerhalb kurzer Zeit wieder auf über 40 %, was die Flexibilität des zweistufigen Systems mit Dünnschlammrezirkulation aufzeigt. Die Ergebnisse dieses Versuches zeigen zudem, dass der Prozess bis zu einem Stallstrohanteil im Substrat von 50 m% Methangehalte von teilweise über 60 % produzieren kann. Eine weitere Erhöhung des Stallstrohanteils führt zu einer Verringerung der Methanproduktion. Der Methangehalt im Biogas und dessen Produktionsmenge lässt sich mithilfe des Substratmix flexibel anpassen, wie die Versuche zeigten.

TUB-BVT 4.: Sensitivitätsanalyse der gewonnenen Daten und Etablierung eines Expertensystems zur Prozesssteuerung

Bei der Analyse der bisherigen Daten, die während der Experimente an den Laborfermentern erhoben wurden, hat sich ergeben, dass neben der Substratzusammensetzung und der Fütterung die Dünnschlammrezirkulation einen großen Einfluss auf die Prozesskennwerte hatte. Es wurde demnach als sinnvoll erachtet, den Rezirkulationsvolumenstrom als Regelgröße zu nutzen. Die pH-Werte in den einzelnen Fermentern stellen die zentrale Voraussetzung für die Phasentrennung dar. Der Eintrag von Dickschlamm aus der Hydrolyse mit niedrigem pH-Wert in die Methanstufe birgt die Gefahr der Übersäuerung des zweiten Fermenters und eines Einbruchs der Methanproduktion, was nicht mehr allein durch die Dünnschlammrezirkulation innerhalb der methanogenen Stufe auszugleichen ist. Es wurde daher auf eine konstante pH-Wert Anpassung mithilfe ausgewählter Laugen und Säuren zurückgegriffen. Zur Ausweitung der Datenlage zur Untersuchung des Einflusses der Wasserstoffpartialdrücke in den Fermentern auf die Syntheseleistung wurden weitere Versuche unter Einsatz der Gelöst-Wasserstoffmessung zusammen mit dem Partner KSI Meinsberg durchgeführt. Die Gelöstwasserstoffmessung wurde mithilfe der überarbeiteten Sensorsysteme unter dynamischen

Prozessbedingungen in Langzeitexperimenten getestet, um zu überprüfen, ob sich aus den Daten der Sensoren Hinweise zu möglichen Prozesssteuerungsstrategien ableiten lassen. Neben der Bestätigung der Funktionalität und Überprüfung der Sensitivität der Daten sollten dabei zwei entscheidende Faktoren untersucht werden: Einerseits, ob sich die Sensoren eignen, um die dynamischen Bedingungen in den Biogasfermentern zu detektieren und darzustellen und andererseits, ob sich das System auch für Messungen über mehrere Wochen und Monate eignet, ohne dass die Messwerte stark abdriften bzw. die Extraktionseinheit durch Biofilmbildung funktionsuntüchtig wird. Dazu wurden die Wasserstoffsensoren zunächst für 450 h unter verschiedenen Prozessbedingungen in beiden Fermenter getestet. Die Fermenter wurden während dieser Versuche mit Maissilage und Stallstroh (50% (w/w)) und Rezirkulation betrieben. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 30 dargestellt.

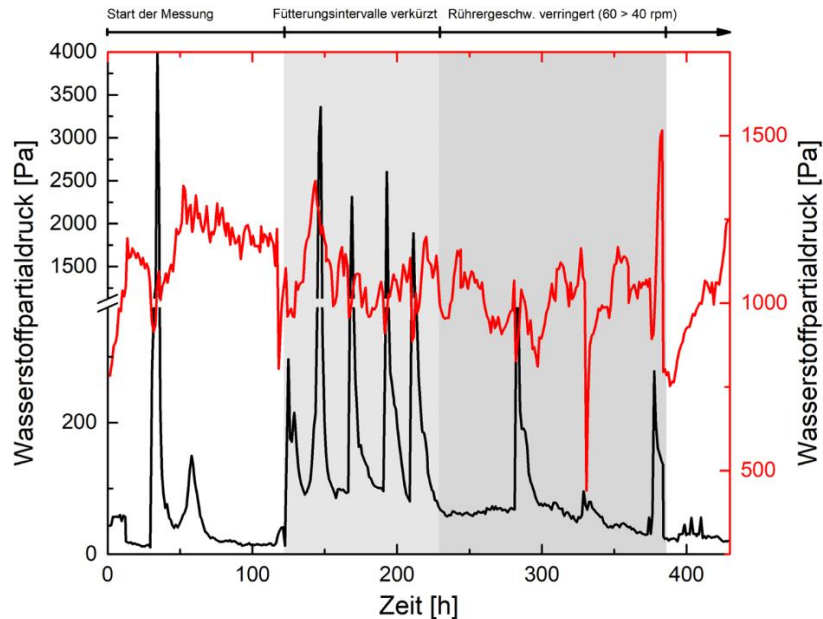


Abb. 30: Gelöstwasserstoff in der hydrolytischen (rote Linie) und methanogenen (schwarze Linie) Prozessstufe unter verschiedenen Prozessbedingungen.

Die eingestellten äußeren Prozessbedingungen konnten mithilfe der Gelöst-Wasserstoffsensoren mit sehr geringer Verzögerung erfasst werden. Die erhöhte Beschickungsfrequenz des methanogenen Fermenters mit wasserstoffreichem Effluent aus dem hydrolytischen Fermenter zwischen 120 und 230 Stunden führte neben den typischen Wasserstoffspitzen direkt nach der Beschickung zu einem Anstieg des Grundwasserstoffgehalts (~ 100 Pa) im zweiten Fermenter. Auch die verringerte Rührergeschwindigkeit im methanogenen Fermenter nach 230 h war in den Sensordaten erkennbar. Der methanogene Fermenter wies eine höhere Konzentration an gelöstem Wasserstoff auf als vor den verkürzten Fütterungsintervallen. Der Grund dafür ist wahrscheinlich eine verminderte Strippung des gelösten Wasserstoffs aus der Flüssigphase aufgrund der geringeren Geschwindigkeit der Rührerpaddel. Wasserstoff, der als Gasbläschen das Fermentermedium verlässt, kann von der Messeinheit nicht erfasst werden. Basierend auf den Messergebnissen der Experimente über einen längeren Zeitraum lässt sich bestätigen, dass die Sensoren für Langzeitmessungen von gelöstem Wasserstoff in Gärmedien geeignet sind. Prozessdynamiken werden schnell (≤ 70 min) und zuverlässig erfasst.

Die Messsysteme zur Gelöst-Wasserstoffdetektion besitzen alle benötigten Eigenschaften, um die gezielte Einleitung von Wasserstoff in eine Methanstufe zu detektieren. Um die Eignung zu überprüfen und daraus Empfehlungen zur Prozesssteuerung zu geben, wurden Experimente durchgeführt, bei denen Wasserstoffgas in den Methanreaktor eingeleitet wurde. Der Wasserstoff wurde dabei mithilfe eines

Massendurchflussreglers über ein 1/16" Metallrohr direkt als Bläschen in den Bodenbereich des methanogenen Fermenters eingeleitet. Schematisch ist dies in Abbildung 31 dargestellt. Über den Gelöstwasserstoffsensor sollte die Einspeisung überwacht und die Ergebnisse anschließend mit der Abgasmessung des Wasserstoffs verglichen werden.

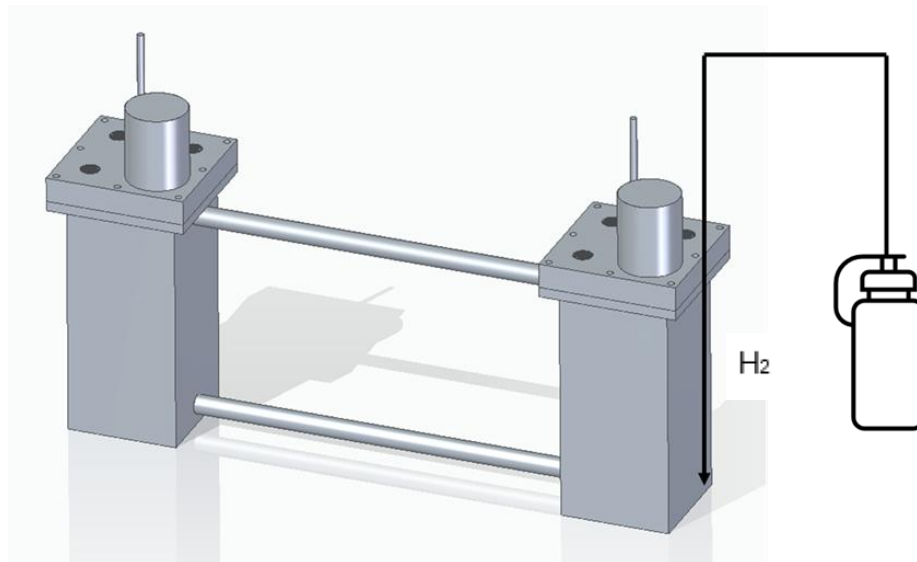


Abb. 31: Schematische Darstellung der Einleitung von Wasserstoffgas in die methanogene Prozessstufe.

Die Ergebnisse der Wasserstoffmessung während der Experimente zur Wasserstoffgas-Einspeisung sind in Abbildung 32 dargestellt. Im Allgemeinen konnten beide Wasserstoffdetektionsmethoden, die Gelöstwasserstoffmessung und die Abgasanalyse mittels Wärmeleitfähigkeitssensorik, den in den methanogenen Reaktor eingeleiteten Wasserstoff zuverlässig erkennen. Die Wasserstoffzugabe lässt sich in Form von Spitzen in den Messsignalen erkennen, die jedoch deutlich geringer ausfallen als die, die durch die Beschickung des methanogenen Fermenters mit Effluent aus dem hydrolytischen Fermenter verursacht werden. Der Wasserstoffpartialdruck und der Wasserstoffanteil im Abgas sind dabei abhängig vom Volumenstrom und der Dauer der Wasserstoffgaseinleitung. Höhere Volumenströme und längere Einleitungszeiten führten zu höheren Messsignalen. Der Grundgehalt (zwischen den Wasserstoffzugabephasen) an gelöstem Wasserstoff im methanogenen Fermenter nahm während der Experimente mit der Zeit ab, wohingegen der Anteil des Abgaswasserstoffs im Biogas bei konstanten Biogasproduktionsraten zunahm. Der Anstieg des Abgaswasserstoffs war wahrscheinlich einfach auf Wasserstoffgasblasen zurückzuführen, die den Fermenter passierten, ohne in Lösung zu gehen. Die schnelle vollständige Umsetzung des gelösten Wasserstoffs im Fermenter kann dagegen auf eine Anpassung der Mikroorganismen an den Zustand einer regelmäßigen Wasserstoffzufuhr und dem Wachstum von hydrogenotrophen Archaeen zurückzuführen sein. Es könnte jedoch auch ein direkter Zusammenhang zwischen beiden Messsignalen (Gelöstgas- und Abgasmessung) bestehen, der weiter untersucht werden muss. Die Ergebnisse verdeutlichen zwei wesentliche Vorteile der Messung von gelöstem Wasserstoff, aus denen sich Empfehlungen für die Prozesssteuerung ableiten lassen können. Die Ansprechzeit der Detektion von gelöstem Wasserstoff (≤ 70 min) ist im Vergleich zur Abgasmessung etwas kürzer, wie in Abbildung 32 zu sehen ist. Gründe für die langsame Reaktion der konventionellen Überwachung können z.B. eine Verdünnung des Wasserstoffgases im Kopfraum des Fermenters, der eventuelle Einsatz vorgeschalteter Gasreinigungsmittel, andere Gasanalysegeräte wie Volumenzähler vor dem Sensor oder lange Rohrverbindungen mit langem Gasströmungsweg sein. Ein weiterer Vorteil der Messung von gelöstem Wasserstoff ist die Möglichkeit, aus den Messdaten die ungefähren volumetrischen Wasserstoffaufnahmeleistungen der mikrobiellen Kultur zu bestimmen. Während dieser Versuchsreihe hatte die mikrobielle Kultur eine Aufnahmeleistung von $r(\text{H}_2) = 2,9$ bis $20,2$ ppmv/(L·h). Diese Informationen sind notwendig, um die ideale externe Wasserstoffeinleitung für die hydrogenotrophen Archaeen einzustellen,

ohne dass dieser ungenutzt als Abgas den Fermenter wieder verlässt. Die Überwachung von gelöstem Wasserstoff wird demnach auch als interessant für Power-to-Methan-Anwendungen erachtet.

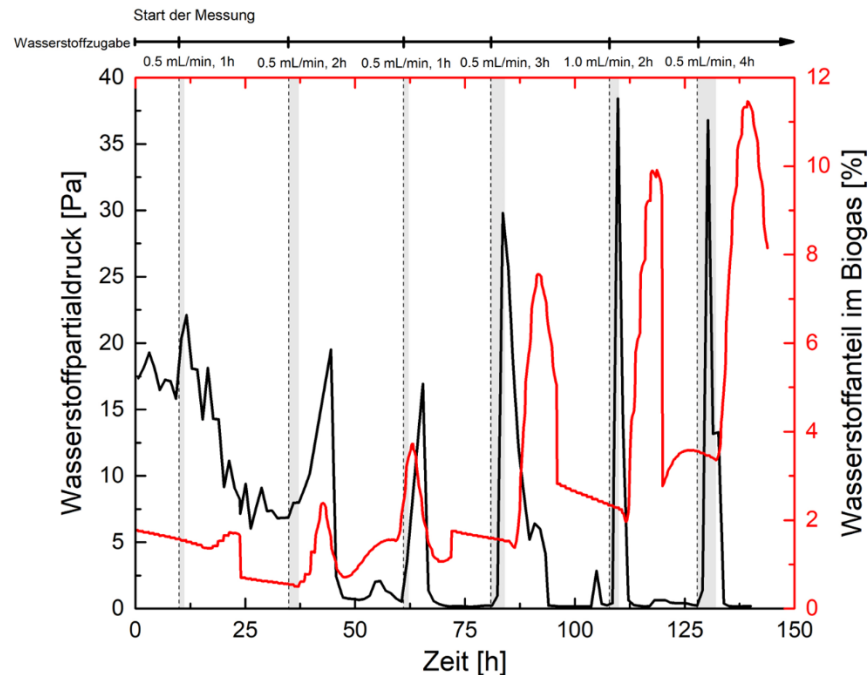


Abb. 32: Gelöstwasserstoff (schwarze Linie) und Wasserstoff im Abgas (rote Linie) der methanogenen Prozessstufe bei unterschiedlicher Einspeisungsmenge und -dauer von Wasserstoffgas.

Zur Beurteilung der Langzeitstabilität müssen neben den Messergebnissen aus den vorher beschriebenen Experimenten auch die Daten der internen Kalibrierung der Sensoren aus der Anwendung in Fermentationsmedium berücksichtigt werden. Diese Daten sind in Abbildung 33 dargestellt. Eine wöchentliche Reinigung der Extraktionskammer wurde zur Verminderung der Biofilmbildung in der Kammer manuell durchgeführt. Beide Sensoren zeigten während mehr als drei Monaten kontinuierlicher Messung eine sehr geringe Veränderung der Messsignale als Reaktion auf das Kalibriergas. Die aktive Schicht des Metalloxid-Gassensors behält ihre Funktionalität und Reaktivität während des gesamten Messzeitraums bei, obwohl sie ständig der Gasphase des Fermentersystems ausgesetzt war, in der Gaskomponenten wie Schwefelwasserstoff enthalten sind.

Der große Vorteil der Wasserstoffmessung mit dem vorgestellten System liegt in der Ausnutzung der hohen Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffmoleküle. Die Wasserstoffmoleküle sind die ersten, die den Weg zwischen der Extraktionskammer und dem Sensor zurücklegen. Dadurch kann die Kontaktzeit des Metalloxid-Sensors mit den restlichen Bestandteilen der Gasphase in der Extraktionskammer so kurz wie möglich gehalten werden. Die Bildung der Gasblase im Inneren der Extraktionskammer durch einströmende synthetische Luft vor der Messung und die wöchentliche Reinigung verhindern weitestgehend eine Biofilmbildung und damit ein Verstopfen der Ventile. Diese beiden beschriebenen Eigenschaften sind hauptverantwortlich für die Langzeitstabilität des gesamten Messsystems und unterstreichen dessen Eignung für Biogas- und andere anaerobe kontinuierlich betriebene Prozesse.

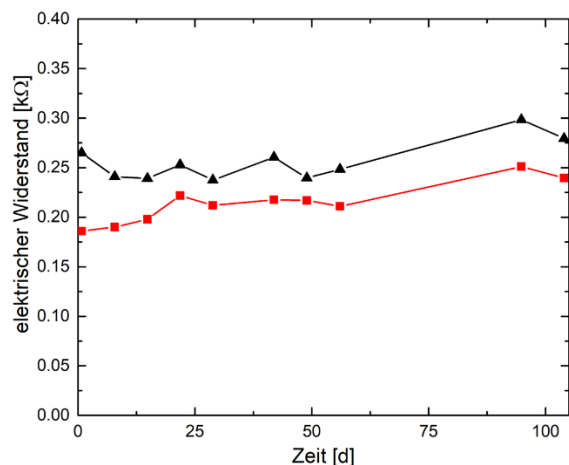


Abb. 33: Messsignale der Sensoren (hier als elektrischer Widerstand) als Reaktion auf das Kalibriergas (H_2 : 0.01 %, O_2 : 20.5 %, N_2 : 79.49 % von AIR LIQUIDE Deutschland GmbH) während der Durchführung der Experimente; Sensor 1: Applikation in methanogener Prozessstufe (schwarze Linie); Sensor 2: Applikation in hydrolytischer Prozessstufe (rote Linie).

Aus den gewonnenen Daten lassen sich erste Empfehlungen zur Prozesssteuerung bei anaeroben Prozessen mit und ohne Wasserstoffeinspeisung gewinnen. Die Gelöst-Wasserstoffkonzentration (analog der Partialdruck wie gemessen in Extraktionskammer) soll dabei als Regelgröße für die Regelung der Dünnschlammrezirkulation verwendet werden. Es ist davon auszugehen, dass ein zu hoher Partialdruck im ersten Reaktor vermieden werden muss. In dem Fall ist die Rezirkulation auszusetzen bzw. zu reduzieren. Bei Partialdrücken von über 3.000 Pa im Hydrolyse-Fermenter wird die Rezirkulation auf 50 % zurückgefahren. Sinkt der Partialdruck in Folge nicht, bzw. steigt weiter an, wird die Dünnschlammrezirkulation bis auf 0 reduziert. Ist der Partialdruck in der Hydrolyse dagegen vergleichsweise niedrig, also unter 100 Pa, ist bei gleichzeitig niedrigem Methanpartialdruck davon auszugehen, dass unter Berücksichtigung der Substratbeladung die Hydrolyse und Säurebildung nicht vollständig ablaufen. In dem Fall wird die Zirkulation erhöht. Dadurch sinkt gleichzeitig der TS-Gehalt im ersten Reaktor. Um den TS-Gehalt im zweiten Reaktor zu regulieren, soll hier ebenfalls vom Auslass her rezirkuliert werden. Eine von der ersten Rezirkulation entkoppelte stärkere 2. Rezirkulation (der methanogenen Stufe nachgeschaltet) wird durchgeführt, wenn die Methanogenese unvollständig abläuft. Dies ist an der Methankonzentration und Produktion im Abgas zu erkennen. Bei dem Einsatz von schwerer zu hydrolysierenden Substraten wie Stallstroh sollte die Dünnschlammrezirkulation im Voraus auf mindestens 50 % erhöht werden. Auch bei niedrigeren Verweilzeiten und geringeren Leistungseinträgen durch die Rührwerke kann durch eine Erhöhung des Rezirkulationsvolumens gegengesteuert werden, falls die Methanogenese mit verringerter Intensität abläuft. Während der Experimente haben sich Rezirkulationsvolumina von bis zu 100 % der Zulaufmenge als vorteilhaft erwiesen. So kann einerseits der Feststoffanteil und andererseits die Umsetzung von Methan beeinflusst werden. Der Volumenstrom, der zurück in den Reaktor geführt wird und somit die mittlere Verweilzeit in den Reaktoren beeinflusst, kann über die Regelung eingestellt werden. Bei erhöhten Partialdrücken an Wasserstoff in der Flüssigphase des hydrolytischen und methanogenen Fermenters und gleichzeitig hohen Wasserstoffkonzentrationen im Abgas ist davon auszugehen, dass die hydrogenotrophe Methanogenese vermindert abläuft. In diesem Fall sollten die Rezirkulation der einzelnen Fermenter erhöht werden und gleichzeitig die Fütterungsfrequenz verringert werden. Bei hohen Wasserstoff-Abgaskonzentrationen und niedrigen Partialdrücken in der Flüssigphase kann die Verweilzeit in den Fermentern erhöht und der Leistungseintrag verringert werden. Während der Experimente in den Laborfermentern hat sich gezeigt, dass sich dadurch die Gelöstgaskonzentration an Wasserstoff erhöhen lässt und dadurch die hydrogenotrophe Methanogenese besser ablaufen kann, was im Endeffekt die Methanproduktion erhöht.

Zur Etablierung eines vollständig validierten Expertensystems zur Prozesssteuerung sollten weitere Experimente durchgeführt und Daten erhoben werden.

TUB-BVT 5: Ökologische und ökonomische Bewertung

TUB-BVT 5.1.: Ökonomischer Vergleich des Biogasproduktionsprozesses mit und ohne Dünnschlammrezirkulation

Die Flexibilisierung der Biogasproduktion durch Phasenseparation und Dünnschlammrezirkulation schafft auf längere Sicht mehrere ökonomische Anreize für Anlagenbetreiber. Neben der Erhöhung der Methanausbeuten durch die Rezirkulation (siehe Abbildung 34), lässt sich durch die zweistufige Verfahrensführung die Biogasproduktion on-demand anpassen. Das heißt, es lässt sich in Zeiten, in denen wenig Sonnen- und Windenergie zur Verfügung stehen, die Methanproduktion kurzfristig erhöhen, u.a. durch Erhöhung der Dünnschlammrezirkulation (vor allem in der ersten Stufe, in denen der hydrolytische Aufschluss dann intensiviert wird) und eine höhere Fütterungsfrequenz der Gasphase aus der hydrolytischen in die methanogene Stufe. Dadurch lässt sich zusätzlich konventionelle Primärenergie substituieren. Umgekehrt lässt sich Dank der Flexibilität die Methanproduktion im Sommer alleine über die Prozesssteuerung verringern, ohne dass der mikrobiologische Gärprozess zu sehr beeinträchtigt wird.

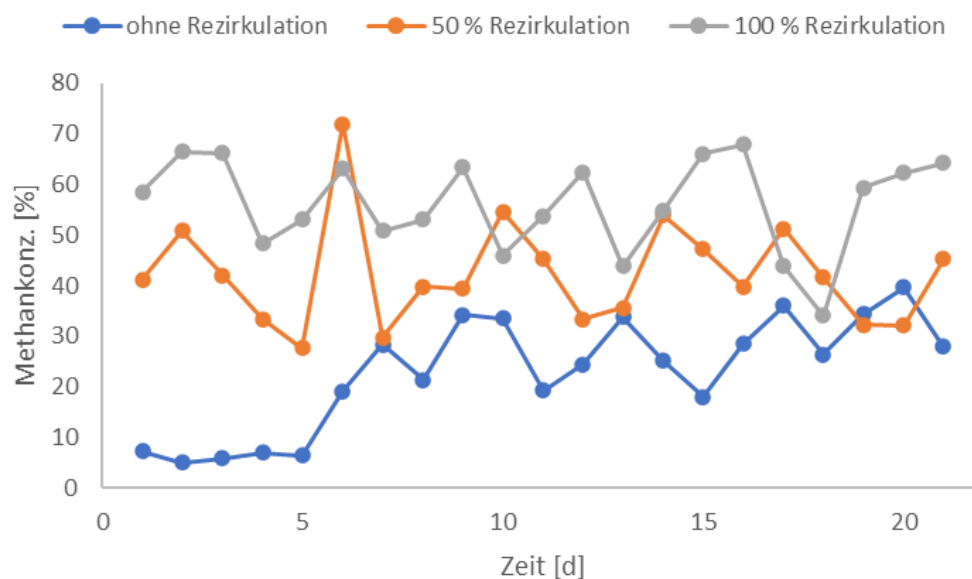


Abb. 34: Methankonzentration im emittierten Biogas der Laborfermenter bei unterschiedlichen Dünnschlammrezirkulationsraten.

Zur Untersuchung des ökonomischen Einflusses der Dünnschlammrezirkulation auf den Biogasprozess wurden erste Kalkulationen durchgeführt. Methan besitzt einen Energiegehalt von ca. 10 kWh/m³. Bei Nutzung in einem Kraft-Wärme-Kopplungs(KWK)-Aggregat entstehen daraus je nach Verstromungsanlage etwa 4 kWh elektrische Energie. Ohne Rezirkulation erzeugten die Laborreaktoren Biogas mit einem Methangehalt von ca. 45 %. Ausgehend von einem Kubikmeter erzeugtem Gas ließen sich daraus 4 kWh Gesamt- und 1,8 kWh elektrische Energie gewinnen. Mithilfe der Dünnschlammrezirkulation konnte der Methangehalt in den Laborreaktoren der TU Berlin auf bis zu 65 % angehoben werden, woraus sich 6,5 kWh Gesamtenergie und 2,6 kWh elektrische Energie pro erzeugtem Kubikmeter ergeben. Es folgt ein

einfaches Rechenbeispiel zum ökonomischen Einfluss der Dünnschlammrezirkulation auf Grundlage dieser Ergebnisse, wobei ähnlich große Erhöhungen des Methangehalts im Biogas aufgrund der Dünnschlammrezirkulation in großtechnischen Biogasanlagen unrealistisch sind. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass mit dieser Maßnahme eine ähnliche Flexibilität der Methansynthese im industriellen Maßstab erzielt werden kann.

Als Beispiel wird eine Biogasanlage mit einer elektrischen Leistung von 500 kW betrachtet. Zur Separation soll ein Schneckenseparator für eine Kulturbühe von 100 000 m³ pro Jahr zum Einsatz kommen. Die Leistung des mechanischen Separators beträgt ca. 22 kW. Zusätzliche Pumpen zur Förderung des Schlammes benötigen für dieses Beispiel eine elektrische Leistung von 18 kW, so dass sich in Summe 40 kW an zusätzlich benötigter Leistung ergeben. Als Investitionskosten werden 330 000 € angenommen. Bei 44 % an zusätzlich bedarfsgerecht erzeugter elektrischer Energie durch den erhöhten Methangehalt im Biogas steigt die verfügbare elektrische Leistung der Biogasanlage auf 720 kW. Bei 6000 Volllaststunden pro Jahr erzeugt die Anlage unter Berücksichtigung der vom Separator und den Pumpen benötigten Leistung 1.080.000 kWh an zusätzlicher bedarfsgerechter elektrischer Energie pro Jahr. Bei einer defensiv kalkulierten Einspeisevergütung von 17 ct/kWh erwirtschaftet die Biogasanlage dementsprechend zusätzlich ca. 183 000 € pro Jahr. Folglich beträgt die Amortisationszeit für die Investitionen in den Schneckenseparator und die zusätzlichen Pumpen in diesem Rechenbeispiel ca. 2 Jahre. Bei Nutzung einer Anlage zur KWK wird darüber hinaus zusätzliche Wärme bereitgestellt, die bei diesem vereinfachten Vergleich nicht näher betrachtet wurde.

TUB-BVT 5.2.: Ökologischer Vergleich des Biogasproduktionsprozesses mit und ohne Dünnschlammrezirkulation

Die Flexibilisierung der Biogasproduktion kann einen entscheidenden Beitrag zum Gelingen der Energiewende, also der Umstellung auf regenerative Energieträger, leisten. Durch saisonale Anpassungen der Biogasproduktion wird die Über- und -Unterproduktion von Wärme und Elektrizität in den Jahreszeiten durch andere Energieträger teilweise ausgeglichen werden. Bei einem höherem Anteil fluktuierender Energieträger im Netz steigt die Residuallast und Biogas kann einen Beitrag zu dessen Verminderung leisten. Die Nutzung biogener Reststoffe hat ebenfalls eine hohe ökologische Bedeutung; bei einer internen Lebenszyklusanalyse wurde eine Verminderung der CO₂-Emissionen von 10 % festgestellt. Bei der Substitution von 50 % der Maissilage durch Stallstroh lässt sich demnach eine um 5 % verminderte CO₂-Produktion erreichen.

Sowohl durch die Dünnschlammrezirkulation und die zweistufige Verfahrensweise, als auch durch den Einsatz des Gelöstwasserstoffsensors lässt sich die Biogasproduktion der Laborfermenter flexibilisieren und damit seine ökologischen Charakteristiken verbessern. Für die Einschätzung des Einflusses der Dünnschlammrezirkulation auf die Flexibilisierung des Biogasprozesses wird von einem CO₂-Äq der Biogasherstellung von ca. 100 g CO₂-Äq/m³ Biogas (Quelle: https://www.lfl.bayern.de/mam/cms07/ilt/dateien/abschlussbericht_thg-rechner.pdf, 20.08.2023) ausgegangen. Durch die Erhöhung oder Verringerung der Rezirkulation und die Anpassung der Fütterung ließ sich eine Steigerung bzw. Verminderung der Methanproduktion um teilweise mehr als 25 % in beide Richtungen erzielen. Dadurch ergeben sich Einsparungen von 25 g CO₂-Äq/m³, wenn durch die hier angestrebte Flexibilisierung 25 % des hergestellten Biogases bzw. das Energieäquivalent nicht länger in Zeiten eingespeist werden würde, in denen keine Einspeisung benötigt wird. Gleichzeitig erhöht eine bedarfsgerechte Einspeisung diesen Wert um weitere 35 g CO₂-Äq/m³ durch Substitutionswirkung fossiler Energie durch erneuerbare Energie. In Zeiten, in denen wenig Wind und Sonne zur Verfügung stehen, lässt sich dadurch die Kohleverstromung um etwa 2,5 % verringern. Insgesamt ergeben sich Netto-Einsparungen von 60 g CO₂-Äq/m³. Ca. 6.000 m³ Biogas werden durch eine Anlage mit einer Leistung von 500 kWh_{el} bei üblichen Wirkungsgraden und Methangehalt verbraucht (<https://biogas.fnr.de/daten-und-fakten/biogas->

[rechner/](#) , 20.08.2023). Dadurch ergibt sich hinsichtlich der Einsparung ein Zehnjahreswert von ca. 43 500 t CO₂-äq.

TUB-BVT 5.3.: Markteinführungsanalyse

Die erzielten Resultate sind sowohl für Betreiber von Bestands-, als auch Neuanlagen von Bedeutung. Dies gilt auch für Unternehmen, die sich mit Entwicklung, Herstellung und Vertrieb von Messeinrichtungen zur Biogasanlagen-Steuerung befassen. Einzelne Baugruppen des Gelöstgas-Messsystems wurden patentiert. Weiterhin wird eine wirtschaftliche Verwertung von Teilergebnissen der Entwicklung des Messsystems durch Lizenzvergabe angestrebt. Die Gesamtkosten eines solchen Messsystems werden sich je nach Absatzzahlen unterscheiden. Bei Produktions-Stückzahlen von 100 ergeben sich 5000 bis 6000 € pro Sensor als Investitionskosten und 500 € an Betriebskosten pro Jahr. Bei einer Produktion von 10 Sensoren würde sich der Verkaufspreis erhöhen und auf ca. 9000 € belaufen. Die wirtschaftliche Anschlussfähigkeit ergibt sich bei erfolgreichem Abschluss des Fördervorhabens in der weiteren Entwicklung der Technologie zur möglichst effizienten Kopplung an Bestandsanlagen. Damit erschließt sich ein großes Einsatzpotential auf dem deutschsprachigen Markt bei ca. 12.000 Biogasanlagen. Die hier beschriebene Phasentrennung mit Dünnschlammrezirkulation wird nicht in jedem Fall aus prozesstechnischer Hinsicht sinnvoll und aus ökonomischer Sicht tragbar sein, jedoch wird postuliert, dass sich für eine ganze Reihe von Anlagen sinnvolle und wirtschaftliche Optimierungsperspektiven ergeben. Im industriellen Maßstab werden die Investitionen in Messtechnik und Sensorik auf ca. 5 T€ und die der Verrohrung und Pumpen auf ca. 10 T€ abgeschätzt. Das neue Nachgärlager wird in einem Betonbett ausgeführt, es muss keine gasdichte Abdeckung installiert werden, da durch die Dünnschlammrezirkulation die Spezifikationen des Ausgangsstromes genau eingestellt werden können. Schätzungen zufolge bedarf es einer Investition von ca. 5 T€ für das Betonbecken. Dabei können durch die Kompetenz von FWE im Bereich der Geräte- und Prozessentwicklung passgenaue Lösungen für unterschiedliche Betriebsweisen und Anlagen Ausführungen entwickelt werden, um eine entsprechende Marktdurchdringung zu erreichen. Für die flexible Bereitstellung von elektrischer und thermischer Energie werden Gasspeicher und weitere Blockheizkraftwerke installiert. Die Kosten für den Zubau von Gasspeichern sind abhängig von der Speichergröße und betragen für externe Speicher (also Gasspeicher außerhalb des Biogasreaktors) ca. 30 22 €/m³ ab dem Volumen von 2000 m³. Durch das vorgeschlagene Anlagenkonzept können diese Kosten eingespart werden, die sogenannte Überbauung mit BHKWs, welche eine höhere (z.B. 4fache) Spitzenlast ermöglicht, ist weiterhin notwendig. Die wirtschaftlichen Aussichten basieren im Wesentlichen auf einer Projektion, dass die Extraktionsvorrichtung für die Gasanalyse erfolgreich eingesetzt werden kann. In Bezug auf die Dünnschlammrezirkulation soll ein Folgeprojekt eine Maßstabsvergrößerung zur Darstellung der kommerziellen Machbarkeit durchgeführt werden. Für die Kommerzialisierung und Weiterentwicklung des BIOGASTIGER's hat der Partner F+W die Vertriebsgesellschaft FWE gegründet. F+W besitzt am Standort Marktrechwitz eine bestehende Produktionsstätte für den Bau der einzelnen Module des BIOGASTIGER's. Das Unternehmen hat exzellentes Know-how in der Fertigung und verfügt über umfangreiche Marktkontakte, die eine schnelle Markterschließung- und Vermarktung ermöglichen, ebenso wie dies bei FWE gegeben ist. Die FWE GmbH verfügt über Zugang zu allen relevanten Know-how sowie Schlüsselpersonen, Ausrüstungen und Ressourcen, um die hier vorgeschlagene Umrüstung von Biogasanlagen durchzuführen.

II. 2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigste Position war die Ausstattung mit Personalmitteln zur Durchführung der zuvor beschriebenen Arbeiten. Weitere Mittel wurden zur Errichtung des Versuchsstandes und zum Betrieb der Analytik verwendet.

II. 3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Durchführung der Arbeitspakete war auch aus heutiger Sicht notwendig, um die ursprünglich genannten Ziele zu erreichen. Der kontinuierliche Betrieb der Laboranlage und die Analytik des Prozesses sowie die anschließende Datenauswertung rechtfertigen die aufgewendete Arbeitszeit. Die erhaltenen Daten stellen eine gute Ausgangsbasis für weitere Untersuchungen dar, sie sind gerade so ausführlich erstellt, dass eine Systembewertung ermöglicht wird. Weitere Untersuchungen, auch zur Überführung der Technologie in die Applikation, sind wünschenswert und erscheinen sinnvoll.

II.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Die hier erzielten Ergebnisse zeigen Möglichkeiten für Biogasanlagenbetreiber sowie -erbauer dar, die Integration von lignozellulose-haltigen Rest- und Abfallstoffen bei flexibler Fahrweise zu erleichtern und die Produktbildung zu flexibilisieren. Biogasanlagenbetreiber, aber auch Erzeuger von biotechnologisch erzeugten Grundchemikalien können von der Integration günstiger biogener Reststoffe profitieren.

Auch für die *in situ* Methanisierung in Biogasanlagen ist die Messung und Regelung des Wasserstoffpartialdruckes in der Flüssigphase entscheidend für die Prozessstabilität und Umsatzrate von Wasserstoff in Methan. Für Messtechnikhersteller ergibt sich ein signifikanter Nutzen durch die Herstellung und Vermarktung des Gelöstwasserstoff-Messsystems. Der Einsatz des Gelöstwasserstoff-Messsystems sind auch für andere Applikationen wie biotechnologische Prozesse, Wärmebehandlungsverfahren und die Wasserstoffwirtschaft nutzbar.

Die hier gezeigte Prozessführung lässt sich vergleichsweise leicht und kostengünstig durch Umbau von Bestandsanlagen ergiebig umsetzen.

II.5 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

In einem eigenen, ausführlichen Review-Artikel wurde der Stand der Technik auf dem Gebiet der zweiphasigen Prozessführung in mikrobiellen anaeroben Gärverfahren bis 2021 dargestellt [1]. Im Jahr 2022 erfolgten zwei weitere, umfangreiche Zusammenfassungen des Standes der Technik und Forschung auf dem Gebiet der zweistufigen Prozessführung [2,3]. Keine der darin zitierten Arbeiten und weiterhin auch keine sonstigen Ergebnisveröffentlichungen sind uns bekannt, die einen identischen Ansatz wie den hier beschriebenen gewählt haben und damit von großer Relevanz wären. Die zahlreichen Arbeiten, die sich generell mit der zweistufigen Prozessführung beschäftigen, zeigen durchweg die hohe Bedeutung für eine Flexibilisierung und Perspektiven für die Nutzung biogener Reststoffe auf. Das hier behandelte Thema kann daher als nach wie vor sehr relevant betrachtet werden.

II.6 Veröffentlichung der Ergebnisse

Aufgrund der sehr guten und engen Zusammenarbeit fanden alle hier aufgeführten Veröffentlichungen in gemeinsamer Autorenschaft innerhalb des Verbundes statt.

- *Artikel in Fachzeitschriften (wissenschaftlich begutachtet)*

Eike Janesch, Joana Pereira, Peter Neubauer, Stefan Junne; Phase Separation in Anaerobic Digestion: A Potential for Easier Process Combination?; *Frontiers in Chemical Engineering*, 2021:3.
<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fceng.2021.711971>

Eike Janesch, Rodrigo Retamal Marín, Anja Lemoine, Wolfram Oelßner, Jens Zosel, Michael Mertig, Peter Neubauer, Stefan Junne; Membrane-free dissolved hydrogen monitoring in a two-stage anaerobic digestion process; *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *submitted*.

Zwei weitere Manuskripte, eines zur Funktionalität und zum Aufbau der Gelöstgas-Sensoren/Extraktionseinheit (KSI Meinsberg) und eines zur dynamischen Betriebsweise des zweistufigen Laborreaktor-Systems (TU Berlin) befinden sich in Bearbeitung.

- *Vorträge auf wissenschaftlichen Fachtagungen*

Eike Janesch, Rodrigo Retamal Marín, Pierre Haider, Michael Mertig, Peter Neubauer, Anja Lemoine, Jens Zosel, Stefan Junne; Zweistufige Verfahrensführung zur Flexibilisierung der Biogasproduktion. 10. Statuskonferenz BIOENERGIE, Online-Vortrag, 2021.

Eike Janesch, Rodrigo Retamal Marín, Peter Neubauer, Jens Zosel, Stefan Junne; Messung von gelöstem Wasserstoff zur Flexibilisierung der Biogasproduktion; 16. Doktorandenseminar, Potsdam, 2022

Eike Janesch, Jens Zosel, Rodrigo Retamal Marín, Pierre Haider, Peter Neubauer, Stefan Junne; Flexible biogas production through phase separation: potential of dissolved hydrogen monitoring for improved process operation; VI. International Conference on Monitoring and Control of Anaerobic Digestion Processes, Tandem-Vortrag, Leipzig, 2023

Jens Zosel, Rodrigo Retamal Marín, Eike Janesch, Peter Neubauer, Stefan Junne, Michael Mertig; Measurement of Dissolved Hydrogen in Biogas Fermentation Media. SMSI Sensor and Measurement Science International, Nürnberg 2023, DOI: 10.5162/SMSI2023/A5.1

Eike Janesch, Jens Zosel, Rodrigo Retamal Marín, Pierre Haider, Peter Neubauer, Stefan Junne Flexible biogas production through phase separation and dissolved hydrogen monitoring, 14th European Congress of Chemical Engineering and 7th European Congress of Applied Biotechnology, Berlin, 2023

Eike Janesch, Jens Zosel, Rodrigo Retamal Marín, Anja Lemoine, Pierre Haider, Peter Neubauer, Michael Mertig, Stefan Junne; Flexibilisierung der Substratnutzung und Biogasproduktion durch Phasenseparation mit Gelöst-Wasserstoffmessung. Statuskonferenz Bioenergie, Leipzig, 2023

- *Posterpräsentationen auf wissenschaftlichen Fachtagungen*

Eike Janesch, Rodrigo Retamal Marín, Peter Neubauer, Jens Zosel, Stefan Junne; Flexibilization of two-Phase Digestion through Monitoring of dissolved Hydrogen; 7th Intl. BioProScale Symposium, Berlin – Germany, 2022.

Eike Janesch, Rodrigo Retamal Marín, Wolfram Oelßner, Jens Zosel, Peter Neubauer, Stefan Junne; Flexibilization of two-Phase Digestion under Dynamic Process Conditions through Monitoring of dissolved Hydrogen; ESBES Conference, (Bio)Process Engineering - a Key to Sustainable Development, Aachen – Germany, 2022.

- Preise

Gewinn des Vortragspreises Platz 1 von Eike Janesch beim 16. Doktorandenseminar GdCh/Dechema Arbeitskreis Prozessanalytik 2022

Literatur

- [1] E. Janesch, J. Pereira, P. Neubauer, S. Junne, Phase Separation in Anaerobic Digestion: A Potential for Easier Process Combination? *Front. Chem. Eng.* 3 (2021), 711971. <https://doi.org/10.3389/fceng.2021.711971>.
- [2] E. Holl, J. Steinbrenner, W. Merkle, J. Krümpel, S. Lansing, U. Baier, H. Oechsner, A. Lemmer, Two-stage anaerobic digestion: State of technology and perspective roles in future energy systems, *Biores. Technol.* 360 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127633>
- [3] S. Dangol, A. Ghimire, S. Tuladhar et al., Biohythane and organic acid production from food waste by two-stage anaerobic digestion: a review within biorefinery framework. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19, 12791–12824 (2022). <https://doi.org/10.1007/s13762-022-03937-y>

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel ProPhaSep – Flexibilisierung der Biogasproduktion durch Prozessphasenseparation und Dünnschlammrezirkulation Teilprojekt: Entwicklung und Erprobung des Messsystems für gelösten Wasserstoff	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Zosel, Jens	5. Abschlussdatum des Vorhabens Dezember 2022
	6. Veröffentlichungsdatum 30.7.2023
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg e.V. Kurt-Schwabe-Straße 4 04736 Waldheim	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03EI5409B
	11. Seitenzahl 18
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 11019 Berlin	13. Literaturangaben 7
	14. Tabellen 5
	15. Abbildungen 17
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Das abgeschlossene Verbundvorhaben ProPhaSep, in dem eine Universität, ein Forschungsinstitut und ein Unternehmen zusammenarbeiteten, hatte die Entwicklung mehrstufiger Verfahren auf der Grundlage einer Dünnschlammrezirkulation zum Ziel. Eine wesentliche Voraussetzung zu dessen Umsetzung ist die zuverlässige Messung von gelöstem Wasserstoff in Gärmedien anaerober Prozesse der flexiblen Biogasproduktion. Durch die Neueinbindung eines hochselektiven Metalloxid-Gassensors und die Schaffung einer automatischen Extraktionsvorrichtung mit miniaturisierten fluidischen Komponenten wurde im Teilvorhaben ein langzeitstabil und kostengünstiges Messsystem geschaffen, das auf die Erfordernisse einer flexiblen Biogasproduktion hinsichtlich Regelung und Gewährleistung maximaler Prozesssicherheit optimal zugeschnitten ist. Der Beitrag des vom KSI bearbeiteten Teilvorhabens besteht in der Konstruktion, Programmierung, Kalibrierung und erfolgreichen Langzeiterprobung dieses hochsensitiven Messsystems für gelösten Wasserstoff über mehr als sechs Monate in zwei Biogasfermentern. Durch umfangreiche Untersuchungen im Labor sowie in realen Biogasprozessen konnten die komplexen Auswirkungen wesentlicher Design- und Betriebsparameter wie Extraktionsdauer, Ansprechzeit, Extraktionsvolumen und Kalibrierablauf auf die Sensitivität, die Selektivität und die Langzeitstabilität der Messmethode charakterisiert werden. In enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner BVT ist es im Verlauf des Vorhabens gelungen, für das neuartige Messsystem alle wichtigen Designkriterien und Betriebsparameter zu fixieren. Das neue Messsystem ermöglicht eine deutliche Reduktion der Systemkosten, der Baugröße und des Energiebedarfs gegenüber bisher bekannten Prototypen. Dadurch gelang es schlussendlich, ein kompaktes Gerät zu schaffen, das die Erfordernisse der Anwender in der Biogasbranche erfüllt.	
19. Schlagwörter Erneuerbare Bioenergie, Biogas, Gelöster Wasserstoff, Online-Monitoring	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title ProPhaSep – Flexibilization of biogas production through process phase separation and thin slurry recirculation Subproject: Development and testing of the measurement system for dissolved hydrogen	
4. author(s) (family name, first name(s)) Prof. Dr. Mertig, Michael; Dr. Zosel, Jens; Sood, Pramit	5. end of project December 2022
	6. publication date 31.7.2023
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg e.V. Kurt-Schwabe-Straße 4 04736 Waldheim	9. originator's report no.
	10. reference no. 03EI5409B
	11. no. of pages 18
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 11019 Berlin	13. no. of references 7
	14. no. of tables 5
	15. no. of figures 17
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract <p>The completed joint project ProPhaSep, in which a university, a research institute and a company cooperated, aimed to develop multistage biogas processes based on thin sludge recirculation. An essential prerequisite for its implementation is the reliable measurement of dissolved hydrogen in fermentation media of anaerobic processes of flexible biogas production. By newly incorporating a highly selective metal oxide gas sensor and creating an automatic extraction device with miniaturized fluidic components, the subproject created a long-term stable and cost-effective measurement system that is optimally tailored to the requirements of flexible biogas production in terms of control and ensuring maximum process reliability. The contribution of the sub-project worked on by KSI consists of the design, programming, calibration and successful long-term testing of this highly sensitive measuring system for dissolved hydrogen over more than six months in two biogas fermenters.</p> <p>Through extensive investigations in the laboratory and in real biogas processes, the complex effects of key design and operating parameters such as extraction duration, response time, extraction volume and calibration procedure on the sensitivity, selectivity and long-term stability of the measurement method could be characterized.</p> <p>In close cooperation with the project partner BVT, it has been possible in the course of the project to fix all important design criteria and operating parameters for the novel measuring system. The new measuring system enables a significant reduction in system costs, size and energy requirements compared to previously known prototypes. As a result, it was ultimately possible to create a compact device that meets the requirements of users in the biogas industry.</p>	
19. keywords Renewable bioenergy, biogas, dissolved hydrogen, online monitoring	
20. publisher	21. price

Schlussbericht

gemäß BNBest-BMBF-98 Anlage 2

für das BMWK-Verbundvorhaben
ProPhaSep – Flexibilisierung der Biogasproduktion durch
Prozessphasenseparation und Dünnschlammrezirkulation

Teilvorhaben:
Entwicklung und Erprobung des Messsystems für gelösten
Wasserstoff

Förderkennzeichen:
03EI5409B

Teilprojektleiter:
Dr. Jens Zosel

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg e.V.
(KSI Meinsberg)



Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzdarstellung	3
1.	Aufgabenstellung	3
2.	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand	6
5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
II.	Eingehende Darstellung	8
1.	Verwendung der Zuwendung und Darstellung der erzielten Ergebnisse im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	8
2.	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	16
3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	16
4.	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	16
5.	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	17
6.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6	17
III.	Literaturverzeichnis	18

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Die Flexibilisierung des Betriebs von Biogasanlagen hinsichtlich der Substrateinspeisung, der Energieerzeugung und der Nutzung von Nebenprodukten kann auch über eine stärkere Trennung der Prozessphasen innerhalb der in Bestandsanlagen vorherrschenden Konfiguration von Rührkesselreaktoren erfolgen. Um diese Option für die flexiblere Nutzung von Bioenergie zu stärken, wurden im Vorhaben Möglichkeiten untersucht, zwischen dem Hauptvergärer und dem Nachvergärer eine Dünnschlammrezirkulation einzubauen. Weiterhin sollte durch eine zweite Dünnschlammrezirkulation hinter dem Nachvergärer die Methanogenese stabilisiert werden (Abbildung 1). Zur gezielten Regelung der Rezirkulationsprozesse war eine optimierte online-Messtechnik für gelösten Wasserstoff und gelöstes Methan vorgesehen.

Folgende Ziele sollten durch diese Entwicklung erreicht werden:

- Schaffung neuer Möglichkeiten für ein marktfähiges Anlagen-Monitoring,
- Ökonomische Flexibilisierung des Anlagenbetriebs im Bereich der Bioprozesse innerhalb des Biogasanlagenbestands zur erfolgreichen Systemintegration,
- Getrennte Prozessoptimierung durch unterschiedliche Betriebsbedingungen in beiden Fermentern,
- Erhöhte Robustheit gegenüber schwierig zu hydrolysierenden Substraten z.B. vielen Rest- und Abfallstoffen,
- Eröffnung weiterer Perspektiven für Anlagen zur Produktion kleiner Moleküle als Bausteine für eine stoffliche Verwertung und
- Flexibilisierung der Biogasproduktion durch die gezielte Beschickung auch des zweiten Reaktors (Nachvergärer).

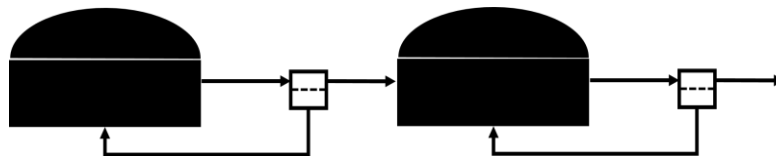


Abbildung 1 Biogas-Anlage (schematisch) mit zweifacher Dünnschlammrezirkulation.

Da der Erfolg der Umsetzung dieser Ziele wesentlich von der Verfügbarkeit kostengünstiger und zuverlässiger Messsysteme für gelöste Gase abhängt, sollte im Teilvorhaben des KSI-Meinsberg ein solches Messsystem für gelösten Wasserstoff und gelöstes Methan entwickelt und im Labor erprobt werden. Weiterhin war der Einsatz eines optimierten Prototyps dieses Messsystems in realen Biogasprozessen geplant.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das KSI Meinsberg beschäftigt sich seit über 75 Jahren mit angewandter Sensorforschung und ist seit 1993 Landesinstitut des Freistaates Sachsen. Die Kompetenzen am KSI Meinsberg liegen neben der elektrochemischen Sensorik in der Hochtemperatur-Gas- und der biologisch-physikalischen Sensorik entlang der gesamten Wertschöpfungskette von neuen Materialentwicklungen bis hin zur Systemintegration und wissenschaftlichen Instrumentierung inklusive Musterbau. Es existieren ausgeprägte Erfahrungen zu mikrofluidischen Systemen und aufbauenden Fertigungsverfahren wie dem 3D-Druck. Als anwendungsorientiertes, praxisnah arbeitendes Forschungsinstitut ist es ein wesentliches Ziel des KSI Meinsberg, die innovativen wissenschaftlichen Ergebnisse des Vorhabens für KMU nutzbar zu

machen, da die Neuerungen letztendlich dort in die gewerbliche Fertigung überführt werden. Die am Vorhaben mitwirkenden Mitarbeiter können auf umfangreiche Erfahrungen in anwendungsorientierter F&E im Bereich von Analyseverfahren zurückgreifen.

Das Teilvorhaben des KSI Meinsberg wurde im Rahmen des Verbundprojektes ProPhaSep in der Zeit vom 01.01.2020 bis zum 31.12.2022 durchgeführt. An diesem Verbundprojekt waren neben dem KSI Meinsberg folgende Partner beteiligt:

- Technische Universität Berlin, Fachgebiet Bioverfahrenstechnik, Institut für Biotechnologie (BVT)
- FWE GmbH Marktredwitz (FWE)
- Analytical Control Instruments GmbH Berlin (ACI) als assoziierter Partner ohne Förderung.

Am KSI Meinsberg liegen bereits umfangreiche Erfahrungen zu Entwicklung und Einsatz von Gelöstgas-sensoren für technische und biotechnologische Prozesse sowie für das Umweltmonitoring vor. Diese Erfahrungen betreffen auch den Sensoreinsatz in anaeroben Gärprozessen insbesondere zur Herstellung von Biogas. Hier wurden in den vergangenen Jahren Prototypen zur Messung des gelösten Wasserstoffs, Methan, Kohlendioxid und flüchtiger Fettsäuren wie Essig- und Propionsäure entwickelt und erprobt. Ein wesentliches Hemmnis der breiten Einführung solcher Sensoren für das Monitoring von Biogasanlagen besteht in ihren relativ hohen Kosten.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der geplante Ablauf des Vorhabens entsprechend des Projektantrages ist in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Geplanter Ablauf des Teilprojektes des KSI Meinsberg im Verbundvorhaben ProPhaSep

Arbeitspaket	1 Halbjahr	2. Halbjahr	3. Halbjahr	4. Halbjahr	5. Halbjahr
KSI-1:					
KSI-1.1:					
KST-1.2:					
KSI-2:					
KSI-3:					
KSI-3.1:					
KSI-3.2:					
KSI-4:					
KSI-4.1:					
KSI-4.2:					
KSI-4.3:					
KSI-5:					
KSI-5.1:					
KSI-5.2:					
KSI-5.3:					

1/2 = Meilensteine; 1/2 = Übergabe

Erläuterungen zu den Arbeitspaketen 1.1 – 5.3 des Ablaufplans:

KSI-1.1: Aufbau eines Online-Messsystems für die Gelöstgasanalyse

KST-1.2: Laborerprobung des Messsystems

KSI-2: Adaption dieses Messsystems an den Aufbau des Partners BVT im Arbeitspaket BVT-1

KSI-3: Entwurf und Konstruktion und Erprobung einer Extraktionsvorrichtung für halbtechnische und großtechnische Anlagen

KSI-3.1: Aufbau der Extraktionsvorrichtung für halbtechnische und großtechnische Anlagen

- KSI-3.2: Laborerprobung der Extraktionsvorrichtung für halbtechnische und großtechnische Anlagen
- KSI-4: Test der Extraktionsvorrichtung an der Anlage im halbtechnischen Maßstab
- KSI-4.1: Vorbereitung der Erprobung der Extraktionsvorrichtung an einer Technikumsanlage mit 1,5 m³ Fermenter
- KSI-4.2: Einbau des Messsystems
- KSI-4.3: Langzeituntersuchung an der Technikumsanlage
- KSI-5: Erprobung des online-Messsystems aus KSI-1 gemeinsam mit allen Partnern an 50 L-Fermentern
- KSI-5.1: Einbau des Messsystems an der Laboranlage
- KSI-5.2: Entwicklung der Software zum Einbinden des Sensors
- KSI-5.3: Betreuung Langzeitversuche und Ergebnisauswertung

Erläuterungen zu den Meilensteinen 1 und 2 des Ablaufplans:

M1: Eine einsatzbereite Extraktionsvorrichtung ist verfügbar.

M2: Eine stabile Phasentrennung ist möglich.

Erläuterungen zu den Übergaben 1 und 2 des Ablaufplans

Ü1: Regelparameter für das Expertensystem werden an die Partner übergeben.

Ü2: Expertensystem ist übergabefertig.

Der Zuwendungsbescheid durch den Projektträger Jülich ging im Dezember 2019 ein. Der Projektbeginn war der 01.01.2020. Alle zeitlichen Angaben für die Arbeitspakete beziehen sich auf diesen Projektbeginn. Die Arbeitspakete wurden wie geplant bearbeitet, es traten jedoch pandemie-bedingte Verzögerungen ein, die zu einer kostenneutralen Verlängerung des Vorhabens um 6 Monate bis zum 31.12.2022 führten. Während der Projektbearbeitung wurden in einer Vielzahl von multi- und bilateralen Treffen die Arbeiten im Detail mit den Projektpartnern abgestimmt. Diese in Tabelle 2 aufgeführten Treffen wurden durch zahlreiche telefonische Abstimmungen ergänzt.

Tabelle 2: Projekttreffen im Vorhaben ProPhaSep.

Datum	Ort	Teilnehmer	Inhalt
04.09.20	Meinsberg	BVT, FWE, ACI, KSI	Vorstellung der Partner und der bisher durchgeführten Arbeiten, Abstimmung zu den Arbeitspaketen, Führung durch das KSI
18.06.21	Berlin	BVT, KSI, FWE (online),	Vorstellung der Ergebnisse, Diskussion zur weiteren Vorgehensweise, Laborführung
12.07.21	Meinsberg	FWE, KSI	Diskussion zur Festphasenextraktion und Schlammrezirkulation
08./09.02.22	Berlin	BVT, KSI, FWE (online),	Vorstellung Ergebnisse, Abstimmung zu weiteren Arbeiten, 1. Erprobung Prototyp H ₂ -Sensor
28./29.06.22			2. Erprobung Prototyp H ₂ -Sensor
13./14.10.22			3. Erprobung Prototyp H ₂ -Sensor
09./10.01.23			Letzte Erprobung H ₂ -Sensor

Weiterhin wurden die Projektergebnisse auf den in Tabelle 3 aufgeführten Veranstaltungen einer breiten Öffentlichkeit präsentiert und intensiv mit anderen Entscheidungsträgern aus der Biogasbranche diskutiert.

Tabelle 3: Öffentliche Veranstaltungen zur Präsentation der Projektergebnisse (weitere Veranstaltungen wurden durch die Projektpartner besucht).

Datum	Ort	Titel der Veranstaltung	Inhalte
28.11.21	Online	DECHEMA Virtual Talks: Trends zur Mess- und Regelungstechnik in der Biotechnologie	Biotechnologische Prozesse und ihre Regelung
15.-17.11.21	Online	5th European Conference on Process Analytics and Control Technology	Prozesskontrolle und -regelung
29.11.21	DBFZ-Leipzig (Onlinekonf.)	10. Statuskonferenz BMWi-Forschungsnetzwerk Bioenergie	Erneuerbare Energien, Prozesskontrolle
22./23.03.23	DBFZ-Leipzig (Onlinekonf.)	6th International Conference on Monitoring and Control of Anaerobic Digestion Processes	Flexibilität hinsichtlich der Substrat-, Energie- und Materialbereitstellung (Polygeneration) aus Biogasanlagen
11.05.2023	Nürnberg	Sensor and Measurement Science International	Sensorik für alle Anwendungsbereiche

Im Verlauf des Vorhabens kam es bei der Entwicklung, dem Aufbau und der Inbetriebnahme des hochempfindlichen H_2 -Messsystems zu Verzögerungen im geplanten Ablauf, die vor allem darauf beruhen, dass alternative Lösungswege erprobt werden mussten und pandemiebedingte Einschränkungen und Lieferverzögerungen auftraten. Insbesondere konnte herstellungsbedingt die Überführung des Prototyps an BVT nicht termingerecht durchgeführt werden. Zudem beanspruchte die erforderliche Erprobungsphase der einzelnen Komponenten des Messsystems einen erhöhten Zeitaufwand, so dass die Arbeitsschritte für den Prototyp nicht früher abgeschlossen werden konnten. Um dennoch die Projektziele zu erreichen, wurde in Abstimmung mit den Partnern eine kostenneutrale Verlängerung des Teilvorhabens um 6 Monate beantragt. So konnten bis zum 31.12.2022 alle Arbeitspakete abgeschlossen werden.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Die Ausgangslage für die Entwicklung hochstabiler Systeme für die Messung gelöster Gase in Biogas-Gärmedien wird durch die blauen Linien in dem in Abbildung 2 gezeigten Netzdiagramm beschrieben. Für solche Messsysteme lagen bei Projektbeginn bereits Versuchsmuster vor, deren technische Parameter jedoch deutlich von den im Vorhaben angestrebten Zielgrößen abwichen. So lagen die Systemkosten im Hauptfokus der Projektarbeiten, gefolgt von der Stabilität und Selektivität. Auch die Baugröße des Systems und die Wartungsfreundlichkeit waren Teil der Entwicklung.

Die bei Beginn des Vorhabens bekannten Konstruktionen und zu den Entwicklungsgegenständen vorliegenden Schutzrechte sind in den Literaturstellen [1-4] beschrieben. Hervorzuheben ist hier das in Abbildung 3 schematisch dargestellte chromatographische Messsystem mit vorgeschalteter membranfreier Extraktionseinheit [5], das eine hervorragende Stabilität, Sensitivität und Selektivität aufweist, jedoch für einen breiteren Einsatz an Biogasanlagen zu kostenintensiv ist. An dem hier genutzten Grundprinzip der membranfreien Gasextraktion orientiert sich auch das in diesem Vorhaben neuentwickelte Messsystem, bei dem jedoch zur Messung des gelösten Wasserstoffs ein Metalloxid-Gassensor zum Einsatz kommt. Dieser ist deutlich kostengünstiger als das in [5] beschriebene chromatographische Messsystem. Zu Beginn des Vorhabens war den Projektpartnern kein kommerzieller Gelöstgassensor für Biogasprozesse bekannt.

Die für das Vorhaben ausgewertete Fachliteratur wurde vor allem durch Stichwortsuchen im allgemeinen Internet sowie in den Datenbanken der Verlage Elsevier, Springer, John Wiley und der Electrochemical Society gesammelt. Patente und weitere Fachinformationen wurden durch die Dienste des deutschen und europäischen Patentamtes, der Technischen Informationsbibliothek (TIB), des deutschen Informationszentrums für technische Regeln (DITR) und des Fachinformationszentrums Chemie recherchiert.

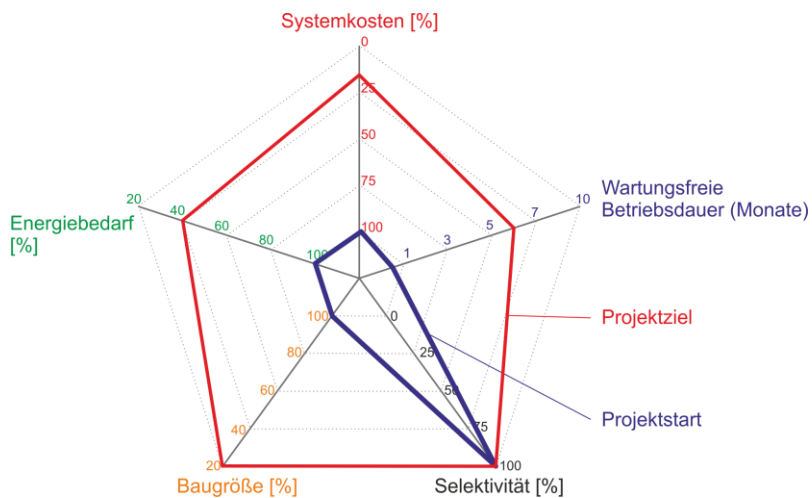


Abbildung 2 Darstellung der angestrebten Zielparameter (rote Linie) im Vergleich zum Stand der Technik bei Projektbeginn (blaue Linie) für das Gelöstgas-Messsystem in Form eines Netzdiagramms. Der wichtigste Parameter ist vertikal nach oben aufgetragen. Weitere Parameter sind mit fallender Wertigkeit im Uhrzeigersinn angeordnet.

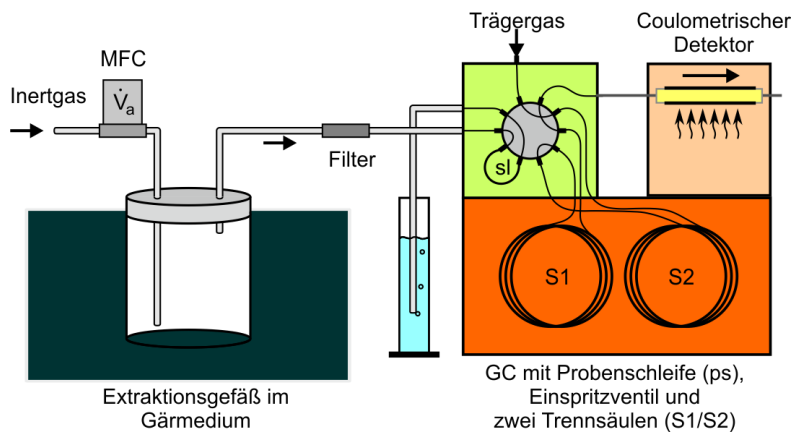


Abbildung 3 Gelöstgas-Messsystem für H_2 in Biogasanlagen auf der Grundlage einer chromatographischen Trennung [5].

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben der bereits beschriebenen Zusammenarbeit mit den Projektpartnern im Verbundvorhaben Pro-PhaSep hat das KSI Meinsberg im Vorhaben mit folgenden anderen Stellen zusammengearbeitet, um die Vorhabenziele umzusetzen:

- UST-Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda, zu den verwendeten MOX-Grundsensoren (UST) und
- WAGO GmbH & Co. KG, Minden, bei der Programmierung der SPS (WAGO).

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und Darstellung der erzielten Ergebnisse im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

1.1. Verwendung der Zuwendung

Die finanzielle Verwendung der Zuwendung ist im Einzelnen im Verwendungsnachweis aufgeführt.

1.2. Darstellung der erzielten Ergebnisse im Einzelnen und Gegenüberstellung mit den Projektzielen

1.2.1. Arbeitspaket 1

Im Arbeitspaket 1 wurde gemeinsam mit dem Projektpartner BVT das Anforderungsprofil für ein Messsystem zur Gelöst-Wasserstoffmessung ($\text{MSH}_{2,\text{gel}}$) festgelegt. Das generelle Schema ist in Abbildung 4 dargestellt. Wesentliche Betriebsparameter und Zielkenngrößen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

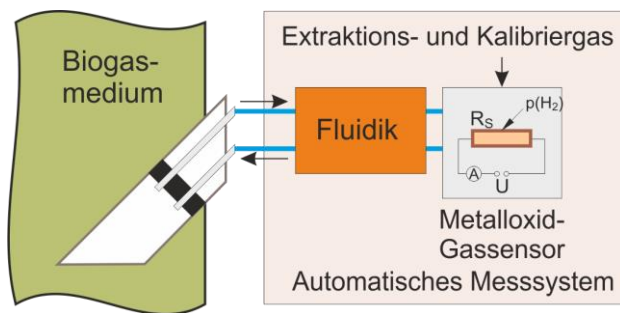


Abbildung 4 Schema des neu entwickelten Messsystems mit Metalloxid-Gassensor und fluidischer Vorauswahl des Analytes.

Tabelle 4: Wesentliche Betriebsparameter und Zielkenngrößen des FES.

Nr.	Parameter/Kenngröße	Wertebereich	Bemerkungen
1	Baugröße Sensor	D = 36 mm, L = 25 cm	Zylindrische Bauform mit Anschlag für Fermenterdeckel
2	Baugröße Steuereinheit	40 x 31 x 21 cm	Geschirmter Schaltschrank
2	Gewicht	Max. 10 kg	Sensor max. 500 g
3	Anschluss	230 V, max. 200 W	
4	Trägergasanschluss	3 mm Swagelok	Direkt am Sensor
5	Messvolumen	< 1 ml	
6	Sensorheizung	< 1 W	
8	Steuerung	WAGO SPS	Messwandler für jede Baugruppe
9	Messbereich	0 - 1000 Pa	Partialdruck des gelösten Wasserstoffs ($p(\text{H}_2)_{\text{gel.}}$)
10	Untere Messgrenze	< 0,1 Pa	
11	Selektivität	> 0,8	für Wasserstoff
12	wartungsfreier Betrieb	> 6 Monate	

Der für den Aufbau gemäß Abbildung 4 verwendete Metalloxid-Gassensor (MOX-GS) ist in Abbildung 5 dargestellt. Er wurde aus einem vom der Firma UST zur Verfügung gestellten Grundsubstrat durch Dickschichtdruck einer oxidischen sensitiven Schicht im KSI hergestellt. Diese Schicht wurde nachträglich mit einem speziellen Überzug versehen, der das Vordringen von H_2 zur sensitiven Schicht selektiv begünstigt, indem andere Moleküle (z.B. CH_4) zurückgehalten werden. Die Laborcharakterisierung des Sensors erfolgte in dem in Abbildung 6 schematisch gezeigten Versuchsstand, in dem sowohl die H_2 Sensitivität als auch die Selektivität für dieses Gas erprobt werden konnten. Zur Messung der Selektivität wurde Ethanol-Dampf eingesetzt. Die resultierenden Ansprechkurven sind in Abbildung 7 aufgeführt.

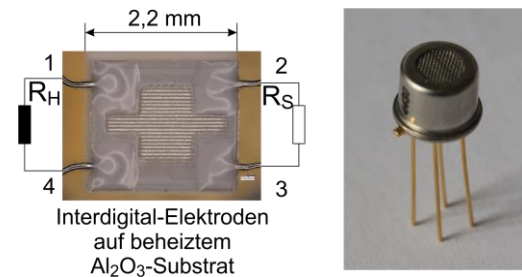


Abbildung 5 Metalloxid-Gassensor (MOX-GS) für den Einsatz im neuen Gelöstgas-Messsystem, links: Sensor-substrat, rechts: Sensorgehäuse und Anschlüsse

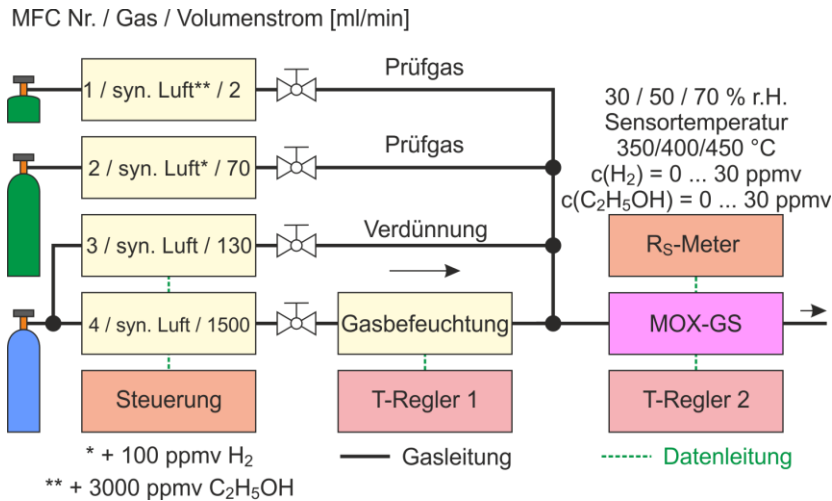


Abbildung 6 Schema des Versuchsstands zur Charakterisierung von MOX-GS gemäß Abbildung 5.

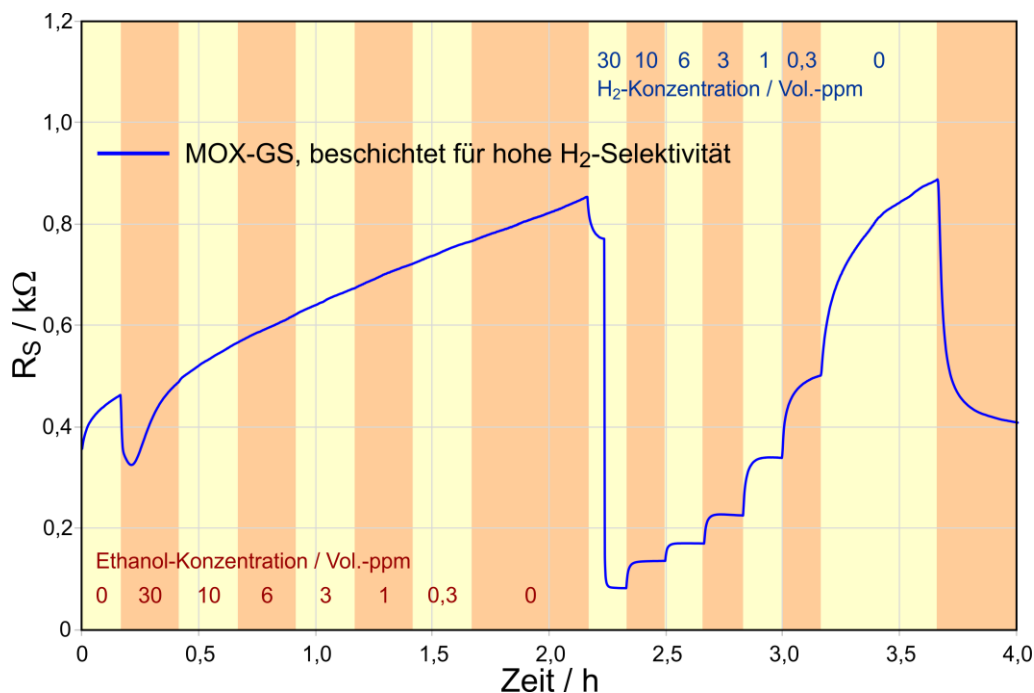


Abbildung 7 Ansprechverhalten der für das neue Messsystem verwendeten MOX-GS auf Ethanol und Wasserstoff, geprüft mit dem Versuchsaufbau gemäß Abbildung 6.

Die Ansprechkurven in Abbildung 7 belegen, dass die verwendeten MOX-GS eine hohe Sensitivität für H_2 als auch eine hohe Selektivität für diesen Analyten aufweisen, nachdem die spezielle Beschichtung aufgebracht worden ist.

1.2.2. Arbeitspaket 2

In diesem Arbeitspaket erfolgte die Adaption des in Abbildung 4 dargestellten Messsystems an den Aufbau des Partners BVT im Arbeitspaket BVT-1. Die Details dieser Adaption sind im Schlussbericht von BVT aufgeführt. Im Einzelnen wurden bei dieser Adaption folgende Aspekte abgestimmt:

- Konstruktion des Sensorkopfes
- Messvolumen der Extraktionsvorrichtung
- Steuerschema für die Fluidik
- Spül- und Kalibrierintervalle
- Digitale Kommunikation mit der Laborumgebung
- Versuchsabläufe beim Sensoreinsatz in zwei Fermentern
- Möglichkeiten für das Monitoring bei direkter H_2 -Einleitung in den Fermenter

1.2.3. Arbeitspaket 3

In diesem Arbeitspaket wurde eine Vorrichtung entworfen, konstruiert und erprobt, mit der der in Biogasmedien gelöste Wasserstoff intervallartig extrahiert und danach analysiert werden kann. Diese Extraktionsvorrichtung ist für den Einsatz sowohl in halbtechnischen als auch in großtechnischen Anlagen geeignet und kann sogar mit einigen geringfügigen Anpassungen im Betriebsablauf in kleinen Laborfermentern eingesetzt werden, deren Gärmedium kleiner als 5 L ist. Der Grundaufbau dieser Extraktionsvorrichtung ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Sie ermöglicht die Einführung eines frei wählbaren Extraktionsgasgemisches in eine Extraktionskammer, so dass dieses Gemisch eine membranfreie Grenzfläche mit dem zu messenden Gärmedium bildet.

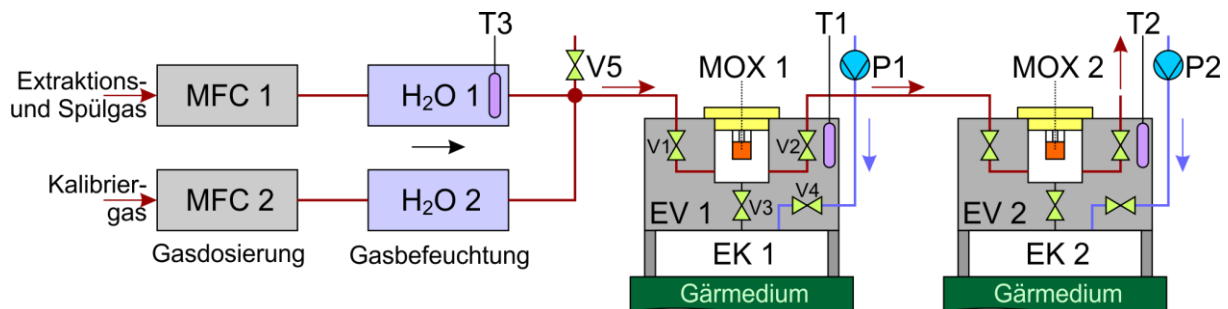


Abbildung 8 Schema des neu entwickelten Messsystems mit membranfreier Gasextraktion: EK = Extraktionskammer, EV = Extraktionsvorrichtung mit Mikrofluidik, MFC = Massenflussregler, MOX = Metalloxid-Gassensor (MOX-GS), P = Pumpe für Spülmedium, T = Temperaturfühler, V = Magnetventil.

Ein Messzyklus beginnt wie in Abbildung 9 gezeigt damit, dass frisches Extraktionsgas über die Magnetventile V1 und V3 sowie einen Massenflussregler MFC 1 in das Volumen der nach unten offenen Extraktionskammer eingeführt wird. Nach der Spülung dieses Extraktionsvolumens wird das Magnetventil V3 wieder geschlossen und dafür das Magnetventil V2 geöffnet, so dass der Metalloxid-Gassensor in seiner Sensorkammer mit dem Extraktionsgas oder mit einem Kalibriergas bekannter H_2 -Konzentration gespült wird. Der Spülvolumenstrom beträgt 10 ml/min. In dieser zweiten Spülphase tritt der gelöste Wasserstoff in das Extraktionsgas im gleichnamigen Volumen über, da zwischen dem Gas in diesem Volumen und dem Gärmedium ein Partialdruckgefälle besteht. Dieses wird durch den durch die Grenzfläche tretenden Wasserstoff immer kleiner, so dass sich schlussendlich ein Gleichgewicht zwischen Extraktionsvolumen und Gärmedium einstellt, das durch gleiche H_2 -Partialdrücke in beiden Phasen bestimmt ist. Gemäß den Angaben in Abbildung 9 dauert diese Phase der H_2 -Extraktion etwa 70 min. Am Ende der Extraktionsphase werden die Magnetventile V1 und V2 geschlossen und danach V3 wieder geöffnet. In dieser Phase diffundiert der im Extraktionsvolumen angesammelte Wasserstoff im Konzentrationsgefälle in die Messkammer des MOX-GS und wird von diesem detektiert.

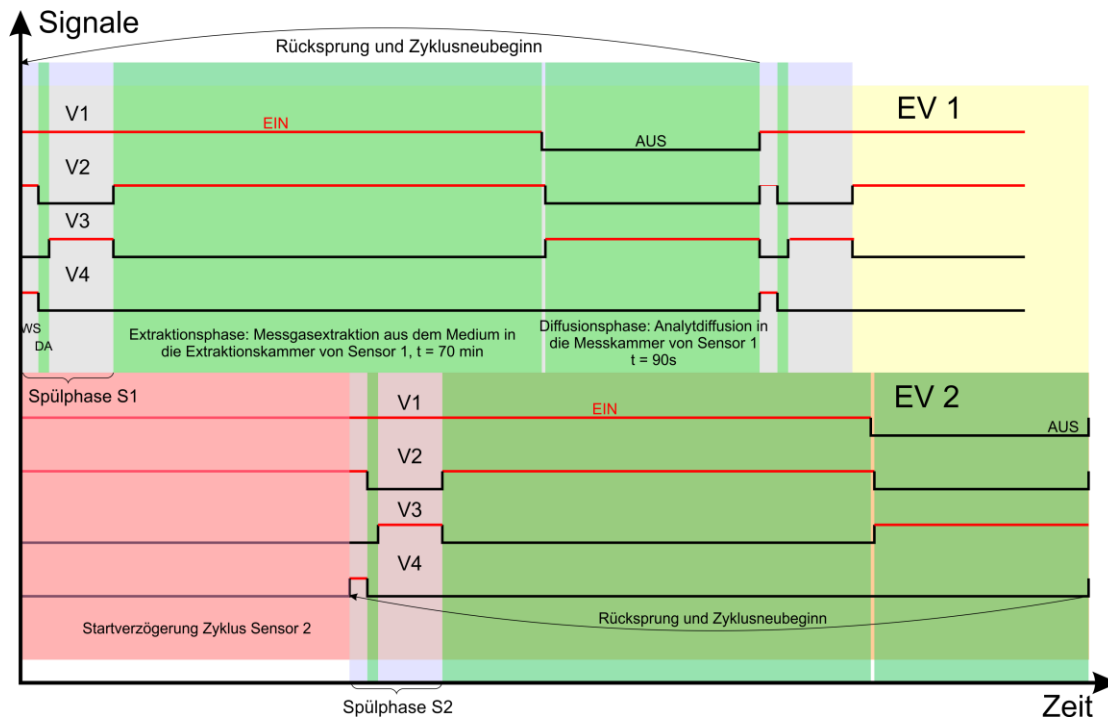


Abbildung 9 Schema der Ventilsteuerung für das Gelöstgas-Messsystem gemäß Abbildung 8.

Die Diffusionsphase wurde sehr kurz gehalten (90 s), um den Übertritt von Gasen in die Messkammer zu verhindern, die einerseits neben H_2 zu einer Signaländerung führen könnten (Querempfindlichkeit) oder andererseits die sensitive Schicht des MOX-GS schädigen könnten. Beispiele für beide Gruppen finden sich in nahezu jedem Biogas in höherem Maß.

Nach der Diffusionsphase kann das Extraktionsvolumen durch Schließen von V3 und Öffnen von V4 gespült, oder ein neuer Messzyklus begonnen werden. Die Spülphase ist umso kürzer zu gestalten, je kleiner das Fermentervolumen ist, da durch den Wassereintrag (maximal 20 ml pro Spülvorgang) das Gärmedium verdünnt wird.

Während der Extraktionsphase kann der MOX-GS alternativ auch mit einem Gasgemisch mit definierter H_2 -Konzentration und konstanter Gasfeuchte gespült werden, um eine Inline-Kalibrierung zu ermöglichen. Diese Option wurde im Vorhaben ebenfalls erprobt und ermöglicht den langzeitstabilen Sensorbetrieb mit rückführbarem Nachweis der Sensorgenauigkeit.

Das Extraktionssystem wurde gemeinsam mit einer automatischen Steuerung im Labor des KSI erprobt und kalibriert. Dazu wurde der in Abbildung 10 gezeigte Aufbau errichtet. Die gasdicht abschließbaren und temperierbaren Kalibriergefäße wurden mit destilliertem Wasser als Modellmedium gefüllt und anschließend mit einem Gasgemisch aus N_2 und H_2 gespült. Dadurch stellt sich im Modellmedium ein definierter H_2 -Partialdruck ein, der zu einem konstanten Messsignal des Extraktionssystems führt.

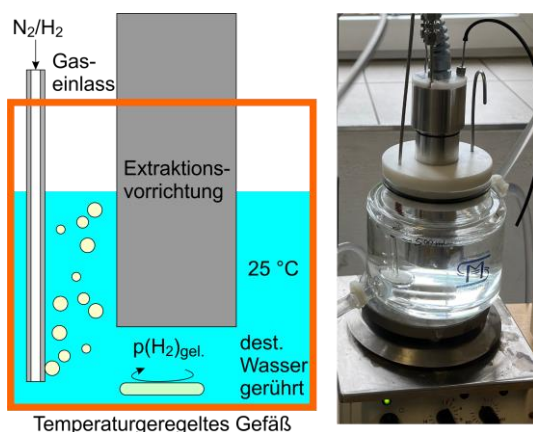


Abbildung 10 Versuchsaufbau zur Charakterisierung und Kalibrierung des Gelöstgas-Messsystems gemäß Abbildung 8, Modellmedium = destilliertes Wasser.

Die Signale der beiden erprobten Extraktionssysteme sind ausschnittsweise in Abbildung 11 dargestellt. Das während jeder Diffusionsphase auftretende Signalminimum ist mit dem jeweils vorherrschenden H_2 -Partialdruck im Extraktionsvolumen korreliert, wie Abbildung 11a und 11b mit höherer zeitlicher Auflösung zeigen. Der H_2 -Partialdruck kann durch eine Regressionsgleichung als Umkehrfunktion mit diesem Signalminimum verknüpft werden wie in Abbildung 11c dargestellt ist. Die dadurch berechenbaren H_2 -Partialdrücke sind als lückenlose Zeitreihe in Abbildung 12 aufgeführt. Sie belegen die langzeitstabile, rauscharme und präzise Messung des H_2 -Partialdrucks mit dem neu entwickelten Messsystem.

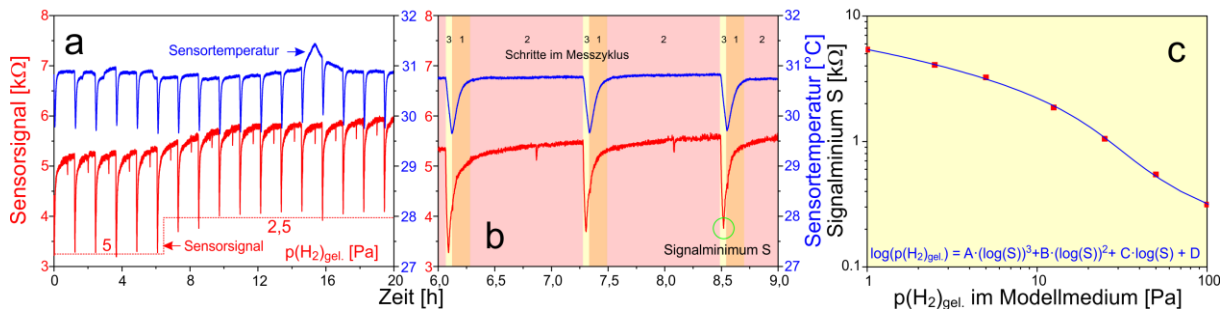


Abbildung 11 Ergebnisse der Laborerprobung im KSI Meinsberg zur Charakterisierung und Kalibrierung des Gelöstgas-Messsystems gemäß Abbildung 8: a: Tagesverlauf der Signale des MOX-GS und des Temperaturfühlers in einer Extraktionsvorrichtung, b: Signalverlauf in zwei aufeinanderfolgenden Messzyklen 1 = Spülphase, 2 = Extraktionsphase, 3 = Diffusionsphase, c: Regressionsfunktion zur Verknüpfung des Signalminimums S mit dem vorliegenden H_2 -Partialdruck $p(H_2)_{gel.}$ im Modellmedium.

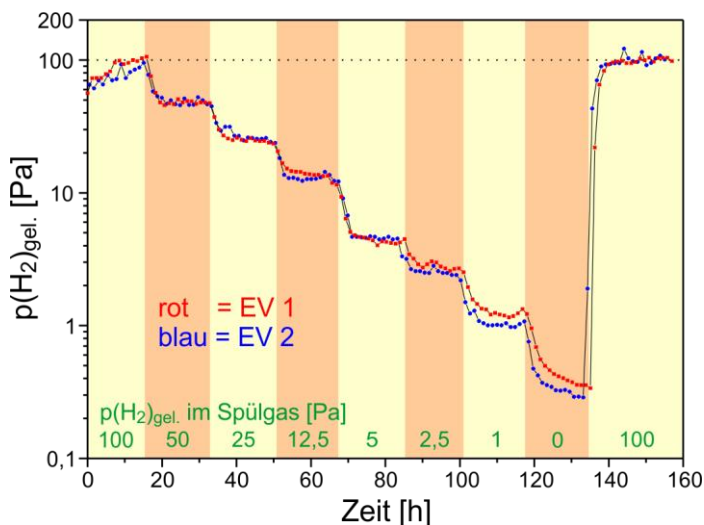


Abbildung 12 Ergebnisse der Laborerprobung im KSI Meinsberg zur Charakterisierung und Kalibrierung des Gelöstgas-Messsystems gemäß Abbildung 8: Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks im Modellmedium aus den Signalminima während der Langzeitcharakterisierung im Labor mit Hilfe der Regressionsgleichung aus Abbildung 11.

1.2.4. Arbeitspaket 4

Das in Arbeitspaket 3 entwickelte und im KSI Meinsberg in Modellmedien erprobte Messsystem gemäß Abbildung 8 wurde im Februar 2022 erstmals in einen Biogas-Laborfermenter mit dem Volumen 2 L beim Projektpartner BVT eingebaut. In den dort durchgeführten Versuchen sollten die optimalen Betriebsparameter bestimmt werden, die dann in die Programmierung der automatischen Steuerung des Messsystems zu integrieren waren. Eine Beispielkurve, die bereits das Signalminimum während einer Diffusionsphase zeigt, ist in Abbildung 13 aufgeführt.

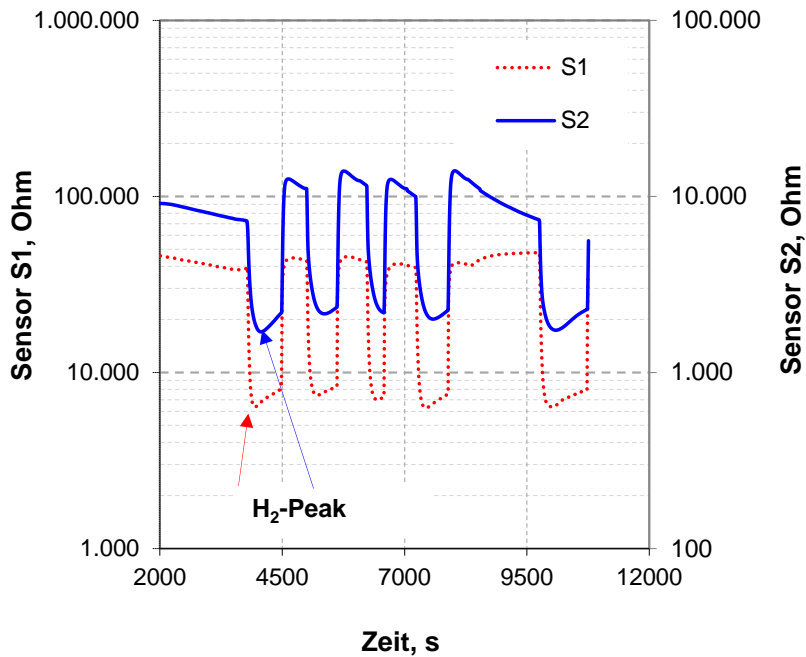


Abbildung 13 Ergebnisse der Ersterprobung beim Projektpartner BVT zur Charakterisierung des Gelöstgas-Messsystems gemäß Abbildung 8 in Laborfermentern mit einem laufenden Biogasprozess: Die Signalminima während der Diffusionsphase sind mit einem Pfeil markiert.

In diesen Experimenten konnten alle wichtigen Parameter identifiziert und wesentliche Verbesserungen an der Konstruktion der Sensoren vorgenommen werden. Im Resultat konnte die in Abbildung 14 gezeigte automatische Steuerung geschaffen und programmiert werden. Das auf diese Weise komplettierte Messsystem wurde im Juni 2022 wieder beim Partner BVT in zwei Laborfermenter installiert. Danach erfolgte eine Langzeitmessung bis zum Oktober 2022. Auf die Installation des Messsystems in eine halbertechnische Anlage musste verzichtet werden, da einerseits die beim Projektpartner zu erzielenden Ergebnisse für den Projekterfolg von entscheidender Bedeutung waren und andererseits die Erstellung eines zweiten Messsystems in der noch zur Verfügung stehenden Projektlaufzeit sowie mit den noch verfügbaren Projektgeldern ausgeschlossen war.

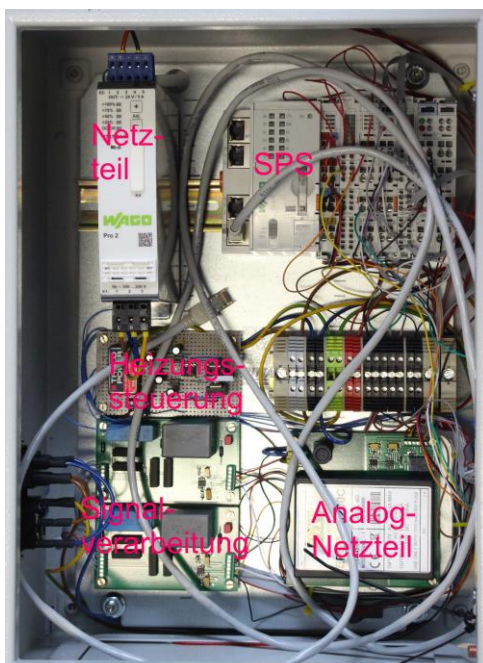


Abbildung 14 Automatische Steuerung und Datenlogger für das in Abbildung 8 gezeigte neuentwickelte Messsystem zur Gelöst-H₂-Messung in Biogasanlagen.

Das in Abbildung 15 gezeigte Ergebnis der Langzeitmessung des Gelöstwasserstoff-Partialdrucks in beiden Fermentern bestätigt die kurze Ansprechzeit des Messsystems und dessen breiten Messbereich, der über mehr als 2 Zehnerpotenzen reicht. Im Oktober wurden dann am Messsystem weitere Verbesserungen vorgenommen, die vor allem die Programmierung betrafen. Einige Dichtungen an der Extraktionsvorrichtung wurden erneuert und so modifiziert, dass sie eine deutlich höhere Langzeitstabilität aufwiesen.

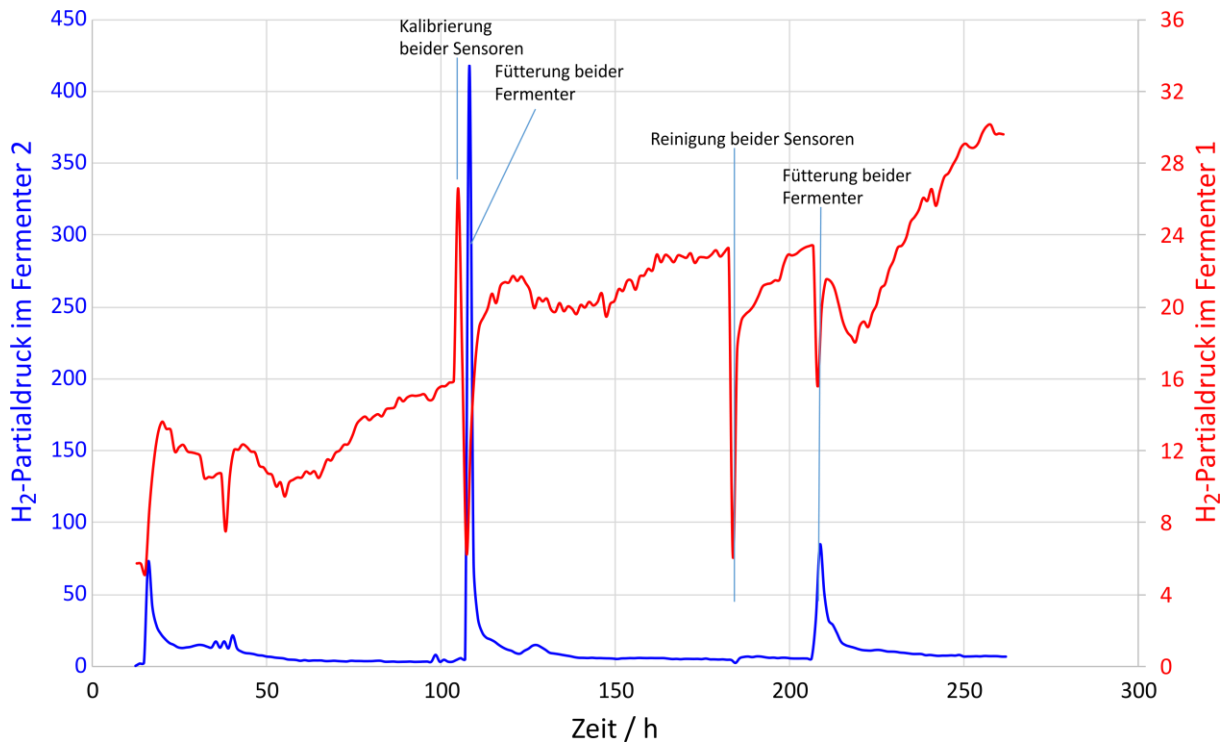


Abbildung 15 Verlauf des Gelöst-H₂-Partialdrucks in den beiden Fermentern des Partners BVT während der ersten Langzeiterprobung.

1.2.5. Arbeitspaket 5

Nach den finalen Verbesserungen am Messsystem im Arbeitspaket 4 wurde es erneut beim Projektpartner BVT in zwei Fermenter eingebaut, auch um dessen Eigenschaften bei der Direkteinleitung von Wasserstoff in einen Fermenter zu erproben. Dazu wurde reiner Wasserstoff mit dem Volumenstrom 0,5-1 ml/min für 1-4 h in die Fermenter eingeleitet und seine Partialdrücke im Gärmedium sowie im austretenden Biogas gemessen. Die in Abbildung 16 gezeigten zeitlichen Verläufe belegen den sprunghaften Anstieg des Wasserstoffpartialdrucks im Gärmedium nach Start der Wasserstoffeinleitung in den Fermenter. Deutlich zeitversetzt beginnt auch der Anstieg der Wasserstoffkonzentration im Biogas, die anzeigt, dass ein größerer Anteil des eingeleiteten Wasserstoffs nicht vom Gärmedium aufgenommen und von den Mikroben umgesetzt werden kann. Das Messsystem für gelösten Wasserstoff ist demnach sehr schnell in der Lage, diesen Zustand zu erkennen und erscheint damit geeignet, diese Direkteinleitung so zu regeln, dass möglichst wenig Wasserstoff im Biogas gefunden wird.

Durch die in den Arbeitspaketen 4 und 5 durchgeführten Langzeitmessungen konnte auch die Wirkungsweise der Inline-Kalibrierung erprobt werden. In Abbildung 17a und 17b sind zwei Ausschnitte aus der Langzeitmessung für eine der beiden Extraktionsvorrichtungen gezeigt, die einmal den Kalibriervorgang innerhalb einer Tagesmessreihe zeigen und andererseits den Kalibrierzyklus mit hoher zeitlicher Auflösung.

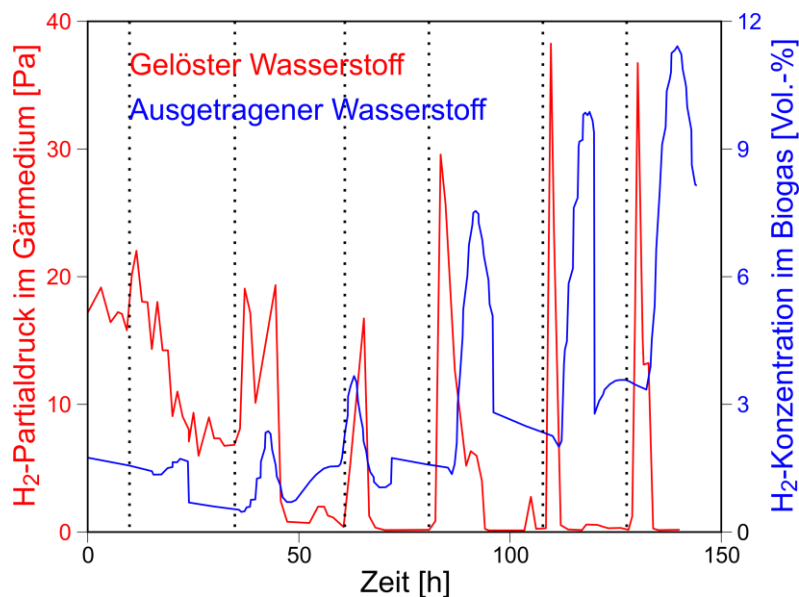


Abbildung 16 Verlauf des Gelöst-H₂-Partialdrucks und der H₂-Konzentration im Biogas in einem Fermenter nach Einleitung von reinem Wasserstoff in das Gärmedium, Start der Einleitung für 1 ... 4 h erkennbar an den punktierten Linien.

Dabei wird ersichtlich, dass sich das Verhalten des MOX-GS in der Extraktionsvorrichtung nach etwa 5 Messzyklen wieder stabilisiert hat. Zudem wird während der Einleitung des Kalibrier gases in die Messkammer über etwa 15 min ein stabiles und präzise auswertbares Signal-Niveau erreicht. Durch mehrere Kalibrierzyklen über mehr als 100 Tage Messdauer konnte die Entwicklung der Sensitivität der eingesetzten MOX-Sensoren dokumentiert werden, wie in Abbildung 17c gezeigt ist. Die Verläufe bestätigen, dass sich die Sensitivität bei beiden Sensoren gleichartig leicht verringert, wobei auch Schwankungen sichtbar werden. Da diese bei beiden Sensoren nach 20 Tagen gleichartig erfolgen, könnten auch Einflüsse des Kalibrier gases, insbesondere der Befeuchtung zu diesem Signalverlauf beigetragen haben. Insgesamt bestätigt dieses Ergebnis jedoch, dass mit diesem Messsystem erstmals eine zuverlässige Langzeitmessung des gelösten Wasserstoffs über mehr als 100 Tage in realen Biogasmedien nachgewiesen werden konnte.

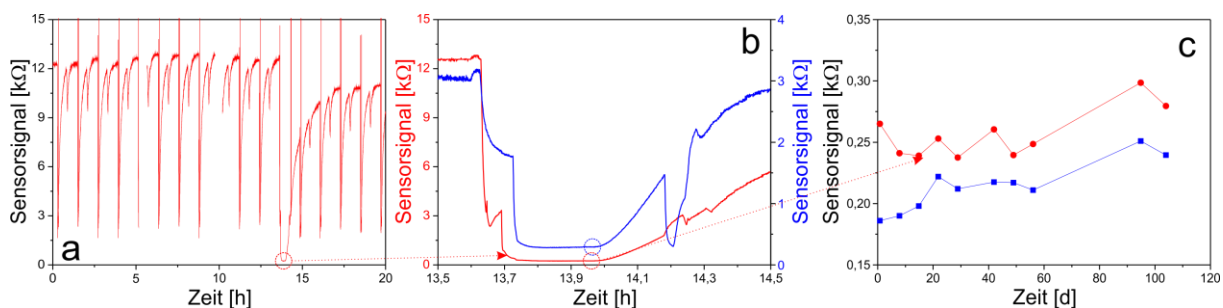


Abbildung 17 Signalverlauf des MOX-GS in einer Extraktionsvorrichtung bei Kalibrierzyklen: a) Tagesverlauf mit Kalibrierzyklus bei $t = 14$ h, b) Signalverlauf während des Zyklus, c) Verlauf der Signalminima bei allen Inlinekalibrierungen während der Langzeitmessung im Arbeitspaket 5.

1.3. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Projektzielen

Der Vergleich der Projektergebnisse mit den Projektzielen zeigt, dass alle wesentlichen technischen Zielkriterien für das Messsystem für den gelösten Wasserstoff erreicht wurden. Besonders hervorzuheben ist die hervorragende Langzeitstabilität von mehr als 6 Monaten, mit der dieser Prototyp alle

bislang vorgestellten Versuchsmuster zur Messung gelöster Gase in Biogasmedien bei Weitem übertrifft.

Lediglich Teile der Praxiserprobung dieses Prototyps konnten nicht wie geplant durchgeführt werden. Die dafür vorliegenden Gründe lagen z.T. außerhalb der Gestaltungsmöglichkeiten der Projektpartner.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die aus Sicht der Projektbearbeitung wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind in Tabelle 5 mit entsprechenden Verwendungen und Begründungen aufgeführt. Alle weiteren Halbzeuge, Rohmaterialien und Bauelemente wurden für die Versuchsaufbauten und Versuchsmuster verwendet.

Tabelle 5: wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.

Nr.	Bezeichnung	Begründung
1	Magnetventile Staiger	Diese Magnetventile sind in Abbildung xx dargestellt und gehören zur Fluidikeinheit der Extraktionsvorrichtung.
2	3D Druckmaterial	Dieses Material wurde für wichtige Funktionsbauteile der Extraktionsvorrichtung benötigt.
3	Helium	Das Gas wurde für Dichtheitstests an den Extraktionsvorrichtungen verwendet.
4	Prüfgas Wasserstoff	Dieses Gas diente zur Kalibrierung des Messsystems.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Wie in Abschnitt II.1 aufgezeigt, wurden alle Arbeiten und finanziellen Mittel entsprechend den Arbeitspaketen und den im Verlauf des Projektes erhaltenen Ergebnissen ausgerichtet. Die geleistete Arbeit war aus Sicht des Standes der Technik und der Anforderungen einer modernen erneuerbaren Energiewirtschaft notwendig. Die finanziellen Mittel wurden ökonomisch und zielführend eingesetzt. Die neuen Erkenntnisse und technischen Lösungen werden, wie im folgenden Abschnitt geschildert, auch auf anderen Gebieten zu Fortschritten führen und demonstrieren die Angemessenheit der geleisteten Arbeit.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Vor dem Hintergrund der Energiewende und der aufstrebenden Branche der regenerativen Energien ist zu erwarten, dass künftig der Bedarf an neuartigen Sensoren und komplexen Systemen zur Überwachung von Biogasprozessen steigen wird und sich mit deren Fertigung erhebliche Umsätze erzielen lassen. Darauf beruht die sehr positive Einschätzung zu den wirtschaftlichen Erfolgsaussichten des Vorhabens. Im Ergebnis des Teilvorhabens des KSI Meinsberg liegt ein hochselektives und stabiles Messsystem für gelösten Wasserstoff vor, das bei hoher Langzeitstabilität eine bisher unerreicht niedrige Messgrenze $p(\text{H}_2)_{\text{gel.}} < 0,3 \text{ Pa}$ aufweist und deutlich kostengünstiger angeboten werden kann als bisher entwickelte Systeme. Dieser Aspekt ist für den wirtschaftlichen Praxiseinsatz besonders wichtig. Bisher sind derartige Messsysteme kommerziell nicht verfügbar.

Dieses Ergebnis bildet die Grundlage für darauf aufbauende weitere Forschungsvorhaben des KSI Meinsberg mit maßgeblicher industrieller Beteiligung. U.a. wurde ein solches Vorhaben bereits während der Projektlaufzeit begonnen. Dabei geht es um die Überwachung von Schadstoffen in der Stallluft von Anlagen zur Schweinemast. Dort ist vorgesehen, das hier entwickelte Konzept der Inline-Kalibrierung und selektiven Analytzuführung weiter zu nutzen.

Voraussetzung für weitere wirtschaftliche Nutzung der Projektergebnisse ist die weitere enge Zusammenarbeit mit den Projektpartnern und den Anwendern. Es ist vorgesehen, dass nach Abschluss der

noch notwendigen Produktentwicklungsarbeiten ein Hersteller und Vermarkter gefunden wird, wobei weiterhin von einem Bedarf von mindestens 20 – 50 Einheiten pro Jahr ausgegangen wird.

Aus Sicht des KSI Meinsberg werden die im Vorhaben erzielten Ergebnisse zu neuen feldtauglichen Analysesystemen führen, die auch an anderen Stellen der sich dynamisch weiter entwickelnden Biogaswirtschaft und darüber hinaus auch in anderen biotechnologischen Prozessen vorteilhaft eingesetzt werden können. Durch die Entwicklung der im Bericht beschriebenen hochmodernen Funktionselemente zur Gelöst-Wasserstoff-Überwachung in verschiedenen Gärmedien können die in Fermentern ablaufenden Prozesse nicht nur kontrolliert, sondern auch erforscht und optimiert werden. Zudem wird die Prozesssicherheit grundlegend verbessert so dass auch zukünftige von neuen Substraten ausgehende Herausforderungen umsetzbar erscheinen.

Der wissenschaftliche Stellenwert des abgeschlossenen Vorhabens für das KSI Meinsberg besteht auch in einer Bereicherung des Spektrums an Gassensoren für eine Vielzahl von Anwendungen und der Kooperation mit den Partnern im Verbund. Durch deren Interdisziplinarität haben sich bereits im Verlauf des Vorhabens mehrere Ansätze für neue Entwicklungen und Kooperationen auf dem Gebiet der Biogassensorik ergeben. Einer dieser Ansätze ist auf die Entwicklung von Gelöstgas-Sensoren für andere Analyte gerichtet.

Darüber hinaus werden sich kurz- und mittelfristig Vorteile bei der Akquise und Umsetzung von weiteren Forschungsprojekten und -aufträgen im Bereich der Sensorik für biotechnologische Prozesse ergeben. Zudem wurde aus den Ergebnissen des Vorhabens ein Patent angemeldet (siehe Abschnitt 6).

Die im Vorhaben erzielten Ergebnisse wurden und werden in nationalen und internationalen einschlägigen Fachzeitschriften veröffentlicht, auf Fachmessen und Tagungen von Forschungs-gesellschaften vorgestellt sowie in die universitäre Lehre einbezogen und damit einem breiten Kreis von Interessenten und potentiellen Anwendern zugänglich gemacht. Die Überführung der aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnisse in die Lehre an der Fakultät Chemie und Lebensmittelchemie der Technischen Universität Dresden soll die studentische Ausbildung kurz- und mittelfristig an die aktuellen Anforderungen im Hinblick auf die Energiewende anpassen.

5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Der während der Durchführung des Vorhabens publizierte Fortschritt auf dem Gebiet der Gassensoren für die Messung von Wasserstoff bzw. von Verunreinigungen in Wasserstoff ist derart umfangreich, dass er hier nicht ansatzweise dargestellt werden kann. Die Autoren des Berichtes beschränken sich deshalb auf die Darstellung des Fortschrittes auf dem Gebiet der Gelöstgasmessung an biotechnologischen Prozessen. Eine Übersicht über diese neuen Entwicklungen ist in [6] gegeben. Sie zeigt, dass es weltweit bisher keine Ansätze gibt, gelöste Gase derart prozessnah zu analysieren, wie das bei der hier vorgestellten Entwicklung der Fall ist. In [7] ist eine Beispielmessung mit einem amperometrischen Gelöstgassensor beschrieben, dessen Einsatzdauer nur wenige Wochen beträgt.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6

Fachlich interessierten Stellen in der Bundesrepublik und im Ausland wurden die Ergebnisse durch die unten aufgeführten Vorträge und Poster auf Fachkongressen zugänglich gemacht. Weiterhin ist eine gemeinsame Veröffentlichung der Partner in der Fachzeitschrift „Journal of Environmental Chemical Engineering“ vorgesehen. Im Teilvorhaben des KSI wurde zudem ein Patent zur Grundkonstruktion und zum Verfahren des im Abschnitt 1 beschriebenen Messsystems angemeldet, das am Ende der folgenden Liste aufgeführt ist.

- J. Zosel, P. Zimmermann, M. Schelter, A. Klockow, R. R. Retamal Marín, M. Mertig, Inline-Sensor für gelöste Gase in Biogasmedien. DECHEMA Virtual Talks: Trends zur Mess- und Regelungstechnik in der Biotechnologie, 28.10.2021, Online-Vortrag.

- R. R. Retamal Marín, M. Mertig, J. Zosel, Development and testing of a measuring system for dissolved gases in biogas plants. 5th European Conference on Process Analytics and Control Technology, 15.-17.11.2021 Online-Poster.
- E. Janesch, R. R. Retamal Marín, P. Haider, M. Mertig, P. Neubauer, A. Lemoine, J. Zosel, S. Junne, Zweistufige Verfahrensführung zur Flexibilisierung der Biogasproduktion. 10. Statuskonferenz BIOENERGIE, 29./30.11.2021, Online-Vortrag.
- E. Janesch, J. Zosel, S. Junne, R. R. Retamal Marín, P. Haider, P. Neubauer, Flexible biogas production through phase separation: potential of dissolved hydrogen monitoring for improved process operation. VI. CMP International Conference on Monitoring and Control of Anaerobic Digestion Processes, 22./23.03.2023 Leipzig, Tandem-Vortrag.
- J. Zosel, R. R. Retamal Marín, E. Janesch, P. Neubauer, S. Junne, M. Mertig, Measurement of Dissolved Hydrogen in Biogas Fermentation Media. SMSI Sensor and Measurement Science International, 8.-11.05.2023, Nürnberg, Vortrag, DOI 10.5162/SMSI2023/A5.1.
- E. Janesch, R. R. Retamal Marín, P. Neubauer, J. Zosel, S. Junne, Messung von gelöstem Wasserstoff zur Flexibilisierung der Biogasproduktion. 16. Doktorandenseminar, Potsdam – Germany, 2022, inkl. Gewinn des Vortragspreises Platz 1 beim 16. Doktorandenseminar 2022.
- E. Janesch, R. R. Retamal Marín, P. Neubauer, J. Zosel, S. Junne, Flexibilization of two-Phase Digestion through Monitoring of dissolved Hydrogen; 7th International BioProScale Symposium, Berlin – Germany, 2022, Poster.
- E. Janesch, R. R. Retamal Marín, W. Oelßner, J. Zosel, P. Neubauer, S. Junne, Flexibilization of two-Phase Digestion under Dynamic Process Conditions through Monitoring of dissolved Hydrogen; (Bio)Process Engineering - a Key to Sustainable Development, Aachen – Germany, 2022, Poster.
- R. R. Retamal Marín, J. Zosel, M. Weber, W. Oelßner, M. Mertig, Vorrichtung und Verfahren zur Extraktion, Detektion und Echtzeitanalyse gelöster flüchtiger Komponenten aus flüssigen ein- oder mehrphasigen Medien, DE Patent 10 2022 001 445.9, 26.04.2022.

III. Literaturverzeichnis

- [1] A. G. Pauss, M. Perrier, S. R. Guiot, Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes: Inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process. *Appl. Environ. Microb.* **56** (1990) 1636-1644.
- [2] E. Kempe, Probe means for sampling volatile components from liquids or gases, US Patent 4,821,585 (1985).
- [3] J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, Entwicklung eines Wasserstoff-Sensors für die Flüssigphase von Biogasanlagen. *Gülzower Fachgespräche*. Bd. 27: Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2008) 58-71.
- [4] M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, M. Mertig, A novel method for measuring dissolved gases in liquids. *Sensors and Actuators B: Chemical* **193** (2014) 113– 120.
- [5] Schelter M, Zosel J, Oelßner W, Guth U, M. Mertig, Verfahren zur selektiven Bestimmung redoxaktiver Gase in Gasgemischen mit einem Festelektrolytsensor, DE Patent 10 2015 008 638.3, 03.07.2015.
- [6] F. Boshagh, K. Rostami, A review of measurement methods of biological hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **45** (2020) 24424-24452.
- [7] D. Platošova, J. Rusin, J. Platoš, K. Smutna, R. Buryjan, Case Study of Anaerobic Digestion Process Stability Detected by Dissolved Hydrogen Concentration. *Processes* **9** (2021) 106.

Meinsberg, den 31.07.2023

Dr. Jens Zosel
Teilprojektleiter

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Schlussbericht zum Projekt: ProPhaSep - Flexibilisierung der Biogasproduktion durch Prozessphasenseparation und Dünnschlammrezirkulation	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Pierre Haider	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2022
	6. Veröffentlichungsdatum 11.10.2023
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) FWE GmbH, Wölsauer Straße 20, D-95615 Marktredwitz Partner: Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 156, D-10623 Berlin Fachgebiet Bioverfahrenstechnik, Ackerstraße 76, D-13355 Berlin Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg e.V., Kurt-Schwabe Straße 4, D-04736 Waldheim	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03EI5409C
	11. Seitenzahl 18
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz 11019 Berlin	13. Literaturangaben 3
	14. Tabellen 1
	15. Abbildungen 7
16. Zusätzliche Angaben Zusätzlich veröffentlicht auf den Seiten des Förderprogramms "Energetische Biomassenutzung", Projektbeschreibung „ProPhaSep“	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Der Zubau von Biogasanlagen nahm in den letzten Jahren in Deutschland ab, weshalb vor allem eine Flexibilisierung von Bestandsanlagen an Bedeutung gewinnt. Dafür wird häufig der Zubau einer Hydrolysestufe empfohlen. Ein Weg zur Verbesserung der Hydrolyse kann die Phasentrennung in Rührkesselanlagen sein. In der Biogasproduktion gibt es nur wenige Untersuchungen bezüglich einer Phasentrennung mit Dünnschlammrezirkulation. Zur Messung von gelösten Gasen in der Biogasproduktion fehlen bisher die technischen Möglichkeiten einer robusten, langzeitstabilen und gleichzeitig preisgünstigen Messtechnik. Im Rahmen des Projekts soll eine Flexibilisierung des Anlagenbetriebs hinsichtlich der Substrateinspeisung, der Energieerzeugung und der Nutzung von Seitenprodukten soll über eine stärkere Trennung der Prozessphasen in Kombination mit einer Dünnschlammrezirkulation innerhalb der in Bestandsanlagen vorherrschenden Konfiguration von Rührkesselreaktoren erfolgen. Laborversuche zur Phasentrennung mit Dünnschlammrückführung wurden gemeinsam mit dem Partner TU Berlin in einer speziell konzipierten zweistufigen Laborfermenteranlage zur Biogaserzeugung durchgeführt. Anschließend wurde zu Demonstrationszwecken ein Schneckenpresseseparator im Labormaßstab mit halbautomatischem Betrieb konzipiert und gebaut. Mehrere Siebrohre zur Abtrennung der flüssigen Fraktion von der Suspension wurden getestet und die Wirkung des Konzepts durch Messungen belegt. Des Weiteren wurde gemeinsam mit der TU Berlin eine ökonomische Bewertung des zweiphasigen Betriebskonzepts durchgeführt, um eine Strategie für die Umsetzung im industriellen Maßstab zu erarbeiten.	
19. Schlagwörter Biogasproduktion, Flexibilisierung, Phasenseparation, Dünnschlammrezirkulation, Gelöstwasserstoffmessung	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) final report
3. title Final report for the project: ProPhaSep – Flexibilization of the biogas production through phase separation and thin-slurry recirculation	
4. author(s) (family name, first name(s)) Pierre Haider	5. end of project 31st of December 2022
	6. publication date 11th of October 2023
	7. form of publication final report
8. performing organization(s) FWE GmbH, Wölsauer Straße 20, D-95615 Marktredwitz Partner: Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 156, D-10623 Berlin Fachgebiet Bioverfahrenstechnik, Ackerstraße 76, D-13355 Berlin Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg e.V., Kurt-Schwabe Straße 4, D-04736 Waldheim	9. originator's report no.
	10. reference no. 03EI5409C
	11. no. of pages 18
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz 11019 Berlin	13. no. of references 3
	14. no. of tables 1
	15. no. of figures 7
16. supplementary notes Publication additionally published on the web pages of the framework program "Biomass energy use", project description „ProPhaSep“	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract <p>The construction of new biogas plants has decreased in Germany in recent years. Thus, it is important to improve the flexibilization of existing plants. The addition of a hydrolysis stage is often recommended in this case. One way to improve hydrolysis can be phase separation in stirred tank systems.</p> <p>There are only a few investigations regarding phase separation in combination with thin sludge recirculation in anaerobic digestion applications. To measure dissolved gases in biogas media, the technical possibilities of a robust, long-term stable and at the same time cost-effective measuring technology have so far been lacking.</p> <p>During the ProPhaSep project, plant operation shall be made more flexible with regard to substrates, energy generation and the production of value-added by-products. This can be achieved by means of phase separation in combination with thin-slurry recirculation within the configuration of predominant stirred tank reactors.</p> <p>Laboratory tests on phase separation with thin sludge recirculation were carried out together with the partner TU Berlin in a specially designed two-stage laboratory fermenter system for biogas production. Then, for demonstration purposes, a lab-scale screwpress separator with half-automated operation was designed and constructed. Several sieve tubes for separation of the liquid fraction from the suspension were tested and the validity of the concept proven by measurements. Furthermore, an economic evaluation of the two-phase operational concept was conducted together with TU Berlin in order to set up a strategy for the implementation of the concept in industrial scale.</p>	
19. keywords Biogas production, flexibilization, phase separation, thin-slurry recirculation, dissolved hydrogen measurement	
20. publisher	21. price

Endbericht

Zuwendungsempfänger:
FWE GmbH

Zusammen mit:
Technische Universität Berlin (TUB)
Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V.
Meinsberg (KSI)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

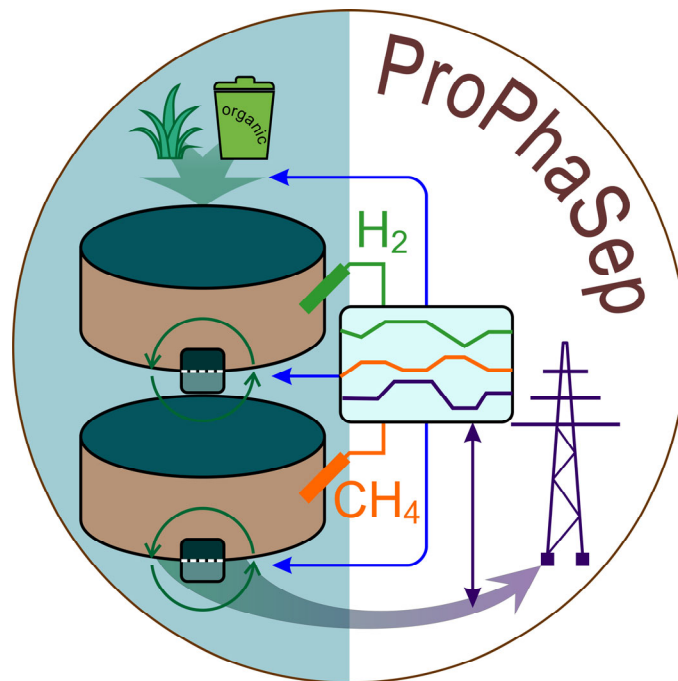
Förderkennzeichen: 03EI5409C

Vorhabenbezeichnung:
Verbundvorhaben: ProPhaSep – Flexibilisierung der Biogasproduktion durch
Prozessphasenseparation und Dünnschlammrezirkulation

Laufzeit des Vorhabens:
01.07.2020 – 31.12.2022

Berichtszeitraum:
01.07.2020 bis 31.12.2022

Die Verantwortung für die Inhalte dieses Berichts liegt bei den Autoren.



Marktredwitz, den 11.10.2023

Pierre Haider, Geschäftsführer

Teil I – Kurzbericht

1. Aufgabenstellung und Anknüpfung an den Stand der Technik

Partner-spezifischen Ziele im Projektverbund

Die angestrebte Flexibilisierung des Anlagenbetriebs hinsichtlich der Substrateinspeisung, der Energieerzeugung und der Nutzung von Seitenprodukten sollte über eine stärkere Trennung der Prozessphasen innerhalb der in Bestandsanlagen vorherrschenden Konfiguration von Rührkesselreaktoren erfolgen. Dazu sollte zunächst eine zweistufigen Laboranlage an der TU Berlin aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Beiden Fermentern wurde eine Dünnschlammrezirkulation hinzugefügt, um die Stabilisierung der jeweiligen Phasen unter dynamischer Zufütterung von Substrat zu gewährleisten. Der Biogasprozess sollte durch unterschiedliche Betriebsbedingungen in beiden Fermentern getrennt optimierbar sein, die Robustheit gegenüber schwierig zu hydrolysierenden Substraten erhöht werden und die Biogasproduktion (durch die gezielte Beschickung des 2. Reaktors) flexibilisiert werden. Mithilfe einer neu entwickelten Gelöstwasserstoffmessung durch den Partner KSI Meinsberg sollte der Wasserstoffeintrag in die Methanstufe (extern und aus Fermenter 1) optimiert werden, wofür bisher die technischen Möglichkeiten fehlten.

Arbeitsschwerpunkte

Die Firma FWE GmbH sollte den Laboraufbau konzeptionell begleiten, die Substratfütterungsszenarien zusammen mit der TU Berlin entwerfen und die Dünnschlammrezirkulation entwerfen sowie integrieren. Letzteres erfolgte mittels einer halbautomatischen Pressschnecke, um Dünnschlamm vom Dickschlamm zu trennen. Durch die Verfahrensführung war eine Reaktionstrennung des Biogasprozesses möglich, bei der die hydrolytische und acidogene Phase im ersten Fermenter stattfindet und die Acetogenese und Methanogenese in dem zweiten Fermenter. Die Einhaltung der Phasentrennung erfolgte über eine pH-Wert-Regelung beim Partner TU Berlin. Eine vom Projektpartner KSI Meinsberg entwickelte Messsonde zur Detektion von gelöstem Wasserstoff wurde in beiden Fermentern erstmals eingesetzt, getestet und iterativ optimiert. Die gemessenen Parameter wurden hinsichtlich der Prozesssensitivität hin evaluiert. Eine ökologische und ökonomische Abschätzung wurde anhand der Daten aus den Laborfermentern und realen Maßstäben durchgeführt. Konkret sollte die Nutzung von Reststoffen (in diesem Fall Stallstroh) in dem hier vorgeschlagenen Konzept der Phasentrennung und Dünnschlammrezirkulation bewertet werden.

Stand der Technik

Der Zubau an Biogasanlagen in Deutschland erfuhr aufgrund von Flächen- und Rohstoffverfügbarkeit sowie marktpolitischen Rahmenbedingungen eine Abschwächung. Maßnahmen zur Steigerung der Effizienz und der Flexibilisierung und die Suche nach alternativen Rohstoffen gewinnt zeitgleich an Bedeutung, um eine bessere Integration in Reststoffströme zu erzielen. Auch die Erhöhung des Methangehaltes durch Wasserstoffeinspeisung ist von Interesse, u.a. wenn Biomethan gewonnen werden soll und zur Nutzung von Überschussstrom von fluktuierenden Energiequellen.

Für eine Flexibilisierung des Biogasprozesses hinsichtlich der Substratnutzung wird häufig der Zubau einer Hydrolysestufe empfohlen. Die Vorbehandlung in der Hydrolysestufe kann thermisch, chemisch oder biologisch (mikrobiell) erfolgen. Eine Aufkonzentrierung von hydrolytischen Mikroorganismen kann die Hydrolyseleistung verbessern. Ein Weg zur Aufkonzentrierung kann die Phasentrennung und teilweise Rückführung der Mikroorganismen am Ausgang der ersten, hydrolytischen Stufe in zweistufigen Anlagen sein. In der Biogasproduktion gibt es nur wenige Untersuchungen bezüglich einer Phasentrennung mit Dünnschlammrezirkulation. Durch die hier vorgestellte Verfahrensführung sollen die Prozessbedingungen daher jeweils so untersucht werden, dass Handlungsempfehlungen bezüglich der technischen Ausstattung, aber auch der Verfahrensführung abgeleitet werden können. Gerade für kleinere Durchsatzmengen sind marktübliche Systeme oft überdimensioniert und daher in den Anschaffungskosten als auch bei den Betriebskosten durch entsprechend hohen Eigenstromanteil nachteilig. Zudem ist der Verschleiß an den Siebeinheiten marktüblicher Systeme signifikant, speziell bei hohem Anteil mineralischer Struktur im zugeführten Fermenterschläm (Dickschlamm) führt die

Reibung zwischen der Press-Schnecke und dem Siebkorb herkömmlicher Systeme zu abrasiven Schäden in kurzen Zeitintervallen und dadurch zu gesteigerten Wartungskosten und Stillstandzeiten.

2. Ablauf des Vorhabens

Zunächst wurde die zweistufige Labor-Biogasanlage an der TU Berlin konzipiert und aufgebaut. Als Substrat kam zunächst Ganzpflanzenmaissilage als Referenz zum Einsatz. Anschließend wurde an beiden Fermentern eine Dünnschlammrezirkulation installiert, um die mikrobiellen Konsortien zu stabilisieren und die Robustheit des Systems z.B. gegenüber dem Einsatz schwerer vergärbare biogener Reststoffen zu erhöhen. Dazu wurde zunächst vom Partner TU Berlin eine Pressschnecke in verschiedenen Ausführungen und nach Beratung mit FWE konzipiert und im 3D-Druck-Verfahren angefertigt und getestet. Die Ergebnisse wurden dann zur Konzeption der halbautomatischen Version genutzt. In Absprache mit dem Partner TU Berlin wurde nach einer ersten Prozessstabilisierung dynamische Betriebsbedingungen hinsichtlich des Fütterungsprofils getestet, darunter eine Variation der Substratzusammensetzung zugunsten biogener Reststoffe mit höherem Stallstrohanteil, wechselnden Beladungs- und Dünnschlammrezirkulationsraten. Neben konventioneller *on-line* Analytik wurde in den Laboren der TU Berlin die mikrobiologische Aktivität *off-line* durch Metabolitkonzentrationen in der Flüssigphase, Trockensubstanz-Gehalten, des chemischen Sauerstoffbedarfs (COD), der Zellviabilität und -vitalität und anderer Methoden untersucht. Anhand dieser Daten wurden zusammen mit dem Partner TU Berlin ökonomische Betrachtungen vorgenommen. Dazu wurde auch der Einsatz einer mikrobiellen Hydrolysestufe an einer industriellen Anlage geplant und Stoffströme abgeschätzt.

3. Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Das beim Partner TU Berlin in Betrieb genommene und anschließend über den Projektzeitraum genutzte Fermentersystem hat sich dank der Phasenseparation und Dünnschlammrezirkulation als sehr robust und effizient gegenüber dynamischen Prozessbedingungen erwiesen und ermöglichte eine Flexibilisierung der Methanproduktion. Die maximale Fluktuation (min./max. Werte) des produzierten Methans betrug dabei ausgehend vom Mittelwert $\pm 20\%$, d.h. die Methanproduktion konnte so innerhalb eines Tages um bis zu 40% gesteigert oder gedrosselt werden, mithilfe der Variation der Dünnschlammrezirkulation und des säurereichen Effluents. Die Methangehalte über 50% (v/v) zeigen die Machbarkeit auch bei einer Co-Fütterung von Stallstroh bei den hier angewendeten Beladungsraten. Das entwickelte System zur Dünnschlammabtrennung und Rückführung wurde erfolgreich für die hier genutzten Rohstoffe eingesetzt und erlaubt durch seine Konstruktion eine Variation der Sieblochbreite und Häufigkeit, so dass ein Gradienten-basiertes Verfahren eingesetzt werden kann.

Eine ökonomische Machbarkeitsanalyse für die Vorschaltung einer mikrobiellen Hydrolyse an Anlagen zur Vergärung biogener Reststoffe wurde zusammen mit dem Partner TU Berlin durchgeführt. Dabei wurden insbesondere eigene Kostenschätzungen zur Genehmigungsplanung, zum Bau und der Inbetriebnahme durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen einen Mehrwert unter verschiedenen Szenarien, nämlich wenn entweder die Substratflexibilität durch die Maßnahme erhöht und/oder die Raum-Zeit-Ausbeute an verwertbaren Stoffen gesteigert werden kann (gasförmig und gelöst in der Suspension).

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und Darstellung der erzielten Ergebnisse im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Der Arbeitsplan von FWE ist in Tab. 1 dargestellt. Im Folgenden werden die Arbeitspakete und die daraus erzielten Ergebnisse einzeln beschrieben.

Tab. 1: Arbeitsplan FWE GmbH

Arbeitspaket	1. Halbj.	2. Halbj.	3. Halbj.	4. Halbj.	5. Halbj.	6. Halbj.
FWE-1: Auslegung der Dünnschlammrezirkulation der Laboranlage, spätere Modifikation des technischen Maßstabs am KSI [1 PM]						
FWE-2: Substratauswahl für Versuche [1 PM]						
FWE-3: Integration eines Prozessleitsystems für die Regelung der Dünnschlammrezirkulation [2,5 PM]						
FWE-4: Unterstützung bei der ökonomische Analyse [0,5 PM]						

Die Meilensteine 1 (Extraktionsvorrichtung des Messsystems ist einsatzbereit) sowie 2 (stabile Phasentrennung im Modellprozess) wurden erreicht und vom Koordinator (TU Berlin) dokumentiert.

Die Firma FWE GmbH war an den folgenden Arbeiten gemäß des gemeinschaftlichen Arbeitsplanes beteiligt:

FWE 1: Auslegung der Dünnschlammrezirkulation der Laboranlage, spätere Modifikation des technischen Maßstabs am KSI [1 PM]

Es wurde zunächst zusammen mit der TU Berlin eine Pressschneckenseparation zur Integration in das dortige Laborsystem (Abb. 1) entwickelt.

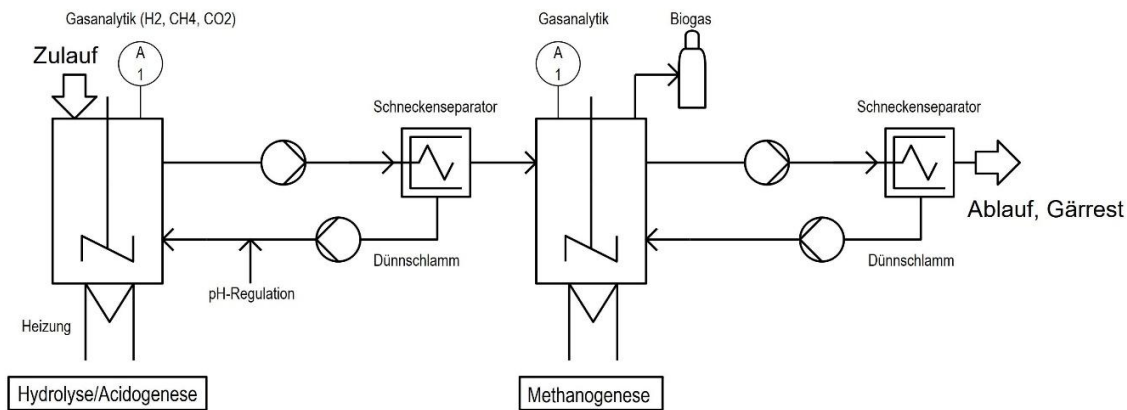


Abb. 1: Schema des Gesamtaufbaus des Versuchsstandes in den Laboren der TU Berlin.

Dazu wurde anhand eigener Expertise und Vorarbeiten ein maßstabsverkleinertes Modell für den 3D-Druck vorbereitet (Abb. 2) und zusammen mit anderen, vom Partner TU Berlin ausgewählten Konstruktionen im Labormaßstab getestet (siehe hierzu die Beschreibung des Arbeitspaketes TUB-BVT 1 im Schlussbericht des Partners TU Berlin).



Abb. 2: 3-D Druck Kolbenpressschnecke mit austauschbaren Sieblochplatten.

FWE-2: Substratauswahl für Versuche [1 PM]

Zusammen mit dem Partner TU Berlin erfolgte in Absprache mit allen Partnern eine Auswahl des Substrates. Die Auswahl wurde auch anhand der apparativen Auslegung getroffen. Zunächst sollte Mais-

GPS als Referenzsubstrat benutzt werden. Anschließend sollte Stallstroh (mind. 50%) genutzt werden. Hierfür wurden vom Partner FWE erste Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen durchgeführt. Die Substratauswahl richtete sich nach aktuellen Bedürfnissen in der praktischen Anwendung im eigenen Kundenkreis, der eventuelle Vorteile der ersten Stufe (bei hohen Lignozellulose-Anteilen des Substrates) ausnutzen möchte. Hier wird eine fallweise Überführung in den Praxismaßstab nach Projektende als wahrscheinlich betrachtet.

FWE-3: Integration eines Prozessleitsystems für die Regelung der Dünnschlammrezirkulation [2,5 PM]

Beim Partner TU Berlin wurde der Einfluss der Dünnschlammrezirkulation auf die Prozesscharakteristik untersucht. Die Rezirkulation sollte zu einer Prozessstabilisierung führen, indem sie den Rückhalt der in der Flüssigphase frei beweglichen Mikroorganismen in den Reaktoren unterstützt. Eine Rezirkulation von 100 % des Zulaufvolumenstroms (Beispiel: 300 mL Fütterung, 600 mL Ernte → Abtrennung von 300 mL Dünnschlamm → Rückführung des Dünnschlammes) hatte sich im Versuchsablauf bezüglich der Gasproduktion und -zusammensetzung als geeignet herausgestellt. Sie wurde als ideale Dünnschlammrezirkulationsmenge ausgewählt. Die Gasproduktion des methanogenen Reaktors mit Rezirkulation ist in Abbildung 3 dargestellt.

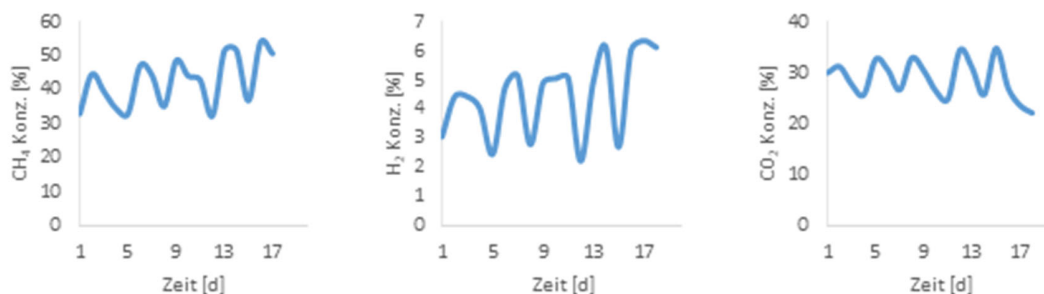


Abb. 3: Methan-, Kohlenstoffdioxid- und Wasserstoffkonzentration im Abgas der Reaktoren mit 100 % Dünnschlammrezirkulation.

Durch die Rezirkulation des Dünnschlammes in beiden Reaktoren konnten bei gleicher Substratzusammensetzung und Fütterungsrate um teilweise über 20 % höhere Methan- und Wasserstoffbildungsraten erreicht werden als ohne Rezirkulation (vgl. Endbericht des Partners TU Berlin). So konnten Methananteile von über 60 % und Wasserstoffanteile von über 6 % erzielt werden. Die Kohlenstoffdioxidkonzentration im Biogas betrug dabei zwischen 25 und 35 %. Der prognostizierte erhöhte Rückhalt der Mikroorganismen durch die Rezirkulation wirkte sich demzufolge positiv auf die Abgaskonzentration im Kopfraum der Fermenter aus. Um eine bessere Einbindung in das Gesamtsystem, auch bei späteren Versuchen in der Demonstrationsanlage beim Partner KSI Meinsberg, wurde daher eine entsprechende halbautomatische Abtrennung entworfen (Abb. 4) und zunächst als 3D-gedrucktes Modell im Labormaßstab appliziert. Es zeigten sich beim Praxiseinsatz verschiedene Mängel, vor allem hinsichtlich des Wegtriebs des Retentats und auftretender flüssigseitiger Blockierungen an einzelnen Bauteilen. Dies führte zu einer teilweisen Überarbeitung des Gerätedesigns und einer Anpassung der Betriebsführung, so dass die in Abb. 5 dargestellte Laboranlage zu weiteren Versuchen zur Verfügung gestellt wurde.

Im weiteren Verlauf wurden verschiedene Rohrsiebe auf die Trennleistung hin untersucht, wobei bei einem hälftigen Einsatz von Ganzpflanzenmaissilage und Stallstroh, geschnitten und gesiebt mit einer max. Kantenlänge von 10 mm und einem Trockensubstanzgehalt von 8% (w/w) die größte und bei Küchenabfällen bei einer Trockenmassekonzentration von 23 % (w/w) die kleinste applizierte Lochgröße das jeweils beste Resultat lieferte: im ersten Fall mit einer Konzentration von 2.5% (w/w) Trockensubstanz im Filtrat und im zweiten Fall mit einem Trockensubstanzgehalt von 18% (w/w) ebenfalls im Filtrat (Abb. 7). Die hier konstruierte Dünnschlammrezirkulation ist daher vor allem bei Vorliegen von ungelösten

Partikeln von größer 2 mm geeignet, eine entsprechende Trennleistung zu erzielen. Der max. Anpressdruck von 5 bar reicht dabei aus, die aufgeführte Trennleistung zu erzielen.

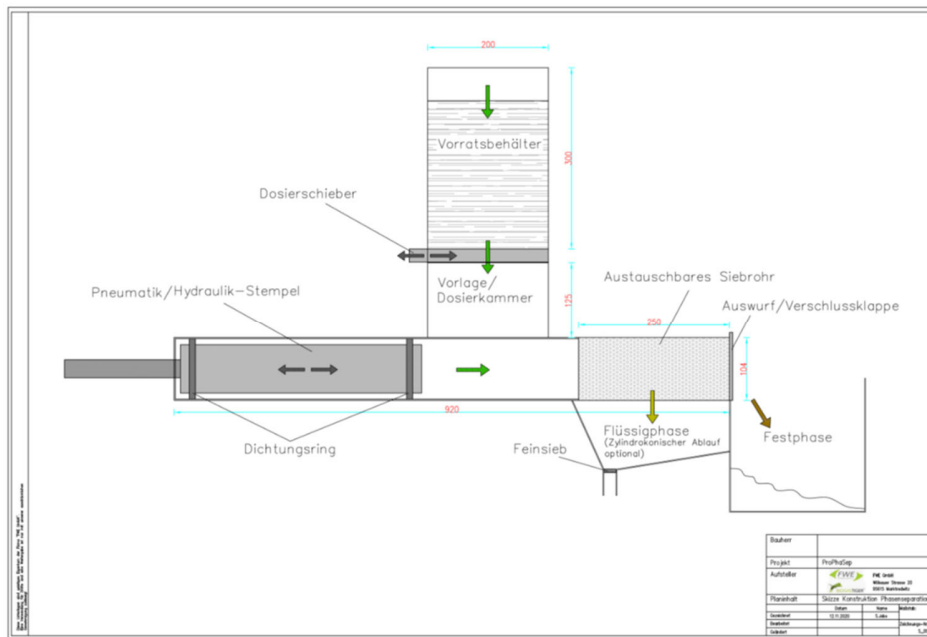


Abb. 4: Konstruktionszeichnung der Dünnschlammrezirkulation (Prototyp).

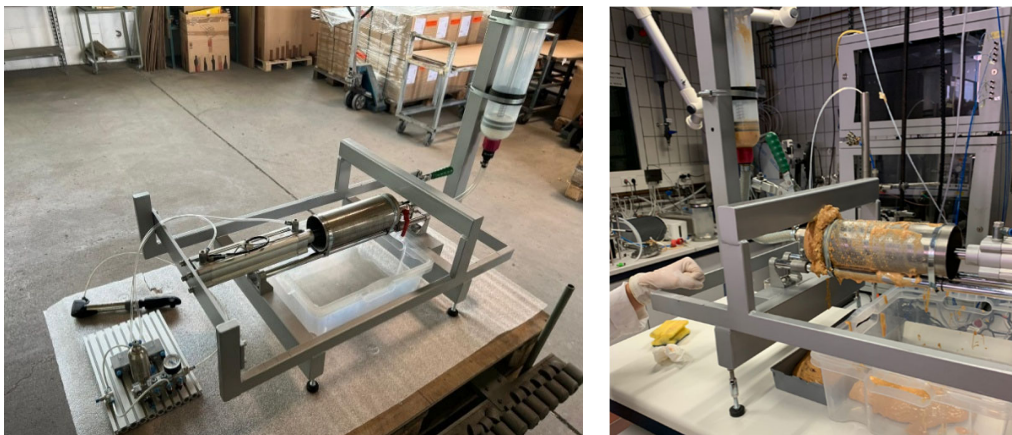


Abb. 5: Halbbautomatische Laboranlage zur Dünnschlammabtrennung; rechts – während des Probetriebs.



Abb. 6: Verschiedene Rohrsiebe zur Optimierung der Dünnschlammabtrennung mittels der in Abb. 5 dargestellten Laboranlage.



Abb. 7: links - Kulturbrühe aus Küchenresten mit einem Trockensubstanzgehalt von 23% (w/w); rechts - Filtrat nach Anwendung in der Pressschnecke.

Eine Integration in ein übergeordnetes Prozessleitsystem wurde bei der Planung und Auslegung berücksichtigt. Dabei wurde auch ein höherer Grad der Automatisierung bedacht, vor allem hinsichtlich der Wegführung des Retentats. Dabei diente als Referenz das Prozessleitsystem, welches bisher in Biogasanlagen von FWE eingesetzt wird. Hier werden generell Anlagenkomponenten in modulbauweise erstellt, welche jede für sich autark über HMI Bedienteile (Touchscreen) bedient werden können. Diese einzelnen Anlagenmodule werden dann in einer zentralen (übergeordneten) Steuerung zusammengeführt und in jeweiliger Abhängigkeit von bestimmten Prozessparametern geregelt. Dadurch wird der Automatisierungsgrad insgesamt erhöht, was wiederum zu Effizienzsteigerung und Reduzierung von Eigenstromanteil und geringerem Verschleiß führt.

FWE-4: Unterstützung bei der ökonomischen Analyse

Die Flexibilisierung der Biogasproduktion durch Phasenseparation und Dünnschlammrezirkulation schafft auf längere Sicht mehrere ökonomische Anreize für Anlagenbetreiber. Neben der Erhöhung der Methanausbeuten durch die Rezirkulation, lässt sich durch die zweistufige Verfahrensführung die Biogasproduktion Nachfrage-basiert anpassen. Das heißt, es lässt sich in Zeiten, in denen wenig Sonnen- und Windenergie zur Verfügung stehen, die Methanproduktion kurzfristig erhöhen, u.a. durch Erhöhung der Dünnschlammrezirkulation (vor allem in der ersten Stufe, in denen der hydrolytische Aufschluss dann intensiviert wird) und eine höhere Fütterungsfrequenz der Gasphase aus der hydrolytischen in die methanogene Stufe. Dadurch lässt sich zusätzlich konventionelle Primärenergie substituieren. Umgekehrt lässt sich Dank der Flexibilität die Methanproduktion im Sommer alleine über die Prozesssteuerung verringern, ohne dass der mikrobiologische Gärprozess zu sehr beeinträchtigt wird.

Zur Untersuchung des ökonomischen Einflusses der Dünnschlammrezirkulation auf den Biogasprozess wurden erste Kalkulationen des Partners TU Berlin durchgeführt. Methan besitzt einen Energiegehalt von ca. 10 kWh/m³. Bei Nutzung in einem Kraft-Wärme-Kopplungs(KWK)-Aggregat entstehen daraus je nach Verstromungsanlage etwa 4 kWh elektrische Energie. Ohne Rezirkulation erzeugten die Laborreaktoren Biogas mit einem Methangehalt von ca. 45 %. Ausgehend von einem Kubikmeter erzeugtem Gas ließen sich daraus 4 kWh Gesamt- und 1,8 kWh elektrische Energie gewinnen. Mithilfe der Dünnschlammrezirkulation konnte der Methangehalt in den Laborreaktoren der TU Berlin auf bis zu 65 % angehoben werden, woraus sich 6,5 kWh Gesamtenergie und 2,6 kWh elektrische Energie pro erzeugtem Kubikmeter ergeben. Weiterhin wurde zusammen mit dem Partner TU Berlin ein Rechenbeispiel zum

ökonomischen Einfluss der Dünnschlammrezirkulation auf Grundlage dieser Ergebnisse entwickelt, wobei ähnlich große Erhöhungen des Methangehalts im Biogas aufgrund der Dünnschlammrezirkulation in großtechnischen Biogasanlagen unrealistisch sind. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass mit dieser Maßnahme eine ähnliche Flexibilität der Methansynthese im industriellen Maßstab erzielt werden kann.

Als Beispiel wird eine Biogasanlage mit einer elektrischen Leistung von 500 kW betrachtet. Zur Separation soll ein Schneckenseparator für eine Kulturbrühe von 100 000 m³ pro Jahr zum Einsatz kommen. Die Leistung des mechanischen Separators beträgt ca. 22 kW. Zusätzliche Pumpen zur Förderung des Schlammes benötigen für dieses Beispiel eine elektrische Leistung von 18 kW, so dass sich in Summe 40 kW an zusätzlich benötigter Leistung ergeben. Als Investitionskosten werden 330 000 € angenommen. Bei 44 % an zusätzlich bedarfsgerecht erzeugter elektrischer Energie durch den erhöhten Methangehalt im Biogas steigt die verfügbare elektrische Leistung der Biogasanlage auf 720 kW. Bei 6000 Volllaststunden pro Jahr erzeugt die Anlage unter Berücksichtigung der vom Separator und den Pumpen benötigten Leistung 1.080.000 kWh an zusätzlicher bedarfsgerechter elektrischer Energie pro Jahr. Bei einer defensiv kalkulierten Einspeisevergütung von 17 ct/kWh erwirtschaftet die Biogasanlage dementsprechend zusätzlich ca. 183 000 € pro Jahr. Folglich beträgt die Amortisationszeit für die Investitionen in den Schneckenseparator und die zusätzlichen Pumpen in diesem Rechenbeispiel ca. 2 Jahre. Bei Nutzung einer Anlage zur KWK wird darüber hinaus zusätzliche Wärme bereitgestellt, die bei diesem vereinfachten Vergleich nicht näher betrachtet wurde.

Eigene Kalkulationen unter Berücksichtigung von Wasserstoffbereitstellung aus der hydrolytischen Stufe und Vermarktung des erzeugten biogenen Wasserstoffs bei 6 EUR/kg zeigen bei einer Biogasanlage mit einer angenommenen Dimension von 25.000 Tonnen Füttermenge pro Jahr ein Zusatzinvest von ca. 850.000 EUR und eine Amortisation von 4 Jahren.

Markteinführungsanalyse

Es wird hier lediglich auf die Prozess-technischen Komponenten eingegangen und hinsichtlich der Messtechnik auf die Berichte der Partner verwiesen.

Die hier beschriebene Phasentrennung mit Dünnschlammrezirkulation wird nicht in jedem Fall aus prozesstechnischer Hinsicht sinnvoll und aus ökonomischer Sicht tragbar sein, jedoch wird postuliert, dass sich für eine ganze Reihe von Anlagen sinnvolle und wirtschaftliche Optimierungsperspektiven ergeben. Im industriellen Maßstab werden die Investitionen in Messtechnik und Sensorik auf ca. 5 T€ und die der Verrohrung und Pumpen auf ca. 10 T€ abgeschätzt. Das neue Nachgärlager wird in einem Betonbett ausgeführt, es muss keine gasdichte Abdeckung installiert werden, da durch die Dünnschlammrezirkulation die Spezifikationen des Ausgangsstromes genau eingestellt werden können. Schätzungen zufolge bedarf es einer Investition von ca. 5 T€ für das Betonbecken. Dabei können durch FWE im Bereich der Geräte- und Prozessentwicklung passgenaue Lösungen für unterschiedliche Betriebsweisen und Anlagen Ausführungen entwickelt werden, um eine entsprechende Marktdurchdringung zu erreichen. Für die flexible Bereitstellung von elektrischer und thermischer Energie werden Gasspeicher und weitere Blockheizkraftwerke installiert. Die Kosten für den Zubau von Gasspeichern sind abhängig von der Speichergröße und betragen für externe Speicher (also Gasspeicher außerhalb des Biogasreaktors) ca. 30 bis 22 €/m³ ab dem Volumen von 2000 m³. Durch das vorgeschlagene Anlagenkonzept können diese Kosten eingespart werden, die sogenannte Überbauung mit BHKWs, welche eine höhere (z.B. 4fache) Spitzenlast ermöglicht, ist weiterhin notwendig. In Bezug auf die Dünnschlammrezirkulation soll ein Folgeprojekt eine Maßstabsvergrößerung zur Darstellung der kommerziellen Machbarkeit durchgeführt werden. FWE verfügt über Zugang zu allen relevanten Know-how sowie Schlüsselpersonen, Ausrüstungen und Ressourcen, um die hier vorgeschlagene Umrüstung von Biogasanlagen durchzuführen.

II. 2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigste Position war die Ausstattung mit Personalmitteln zur Durchführung der zuvor beschriebenen Arbeiten. Weitere Mittel wurden zur Errichtung des Prototypen zur Dünnschlammrezirkulation verwendet.

II. 3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Durchführung der Arbeitspakete war auch aus heutiger Sicht notwendig, um die ursprünglich genannten Ziele im Projektverbund zu erreichen. Die erzielten Ergebnisse werden als vielversprechend für den Einsatz an einer Demonstrationsanlage gesehen, die Bedingungen im Praxismaßstab abbildet.

II.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Die hier erzielten Ergebnisse zeigen Möglichkeiten für Biogasanlagenbetreiber sowie -erbauer auf, die Integration von lignozellulose-haltigen Rest- und Abfallstoffen bei flexibler Fahrweise zu erleichtern und die Produktbildung zu flexibilisieren. Biogasanlagenbetreiber, aber auch Erzeuger von biotechnologisch erzeugten Grundchemikalien können von der Integration günstiger biogener Reststoffe profitieren.

Die hier gezeigte Prozessführung lässt sich vergleichsweise leicht und kostengünstig durch Umbau von Bestandsanlagenenergie umsetzen.

II.5 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

In einem Review-Artikel der TU Berlin aus dem Jahr 2021 wurde der Stand der Technik auf dem Gebiet der zweiphasigen Prozessführung in mikrobiellen anaeroben Gärverfahren dargestellt [1]. Im Jahr 2022 erfolgten zwei weitere, umfangreiche Zusammenfassungen des Standes der Technik und Forschung auf dem Gebiet der zweistufigen Prozessführung [2,3]. Keine der darin zitierten Arbeiten und weiterhin auch keine sonstigen Ergebnisveröffentlichungen sind uns als Konsortium bekannt, die einen identischen Ansatz wie den hier beschriebenen gewählt haben und damit von großer Relevanz wären. Die zahlreichen Arbeiten, die sich generell mit der zweistufigen Prozessführung beschäftigen, zeigen durchweg die hohe Bedeutung für eine Flexibilisierung und Perspektiven für die Nutzung biogener Reststoffe auf. Das hier behandelte Thema kann daher als nach wie vor sehr relevant betrachtet werden. Hinsichtlich des Nutzens bei der Verwertung von biogenen Reststoffen besteht weltweit enormes Potenzial zur Erweiterung und zur Effizienzsteigerung bestehender Biogasanlagen und einer strategischen Einbindung in die Infrastruktur im Transportsektor durch Nutzung von biogenem Wasserstoff. Bei Fachkonferenzen in USA und Südamerika hat sich großes Interesse bei den nationalen Verbänden und Betreibern von Biogasanlagen sowie bei Energieversorgern eingestellt.

II.6 Veröffentlichung der Ergebnisse

Aufgrund des geringen Arbeitsanteils von FWE wird an der Stelle auf Veröffentlichungen der Partner TU Berlin und KSI Meinsberg verwiesen. Die Ergebnisdarstellung wurde innerhalb der Projekttreffen diskutiert und die Veröffentlichung von im Projekt erzielten Daten entsprechend erörtert.

Folgende Ergebnispräsentationen erfolgten gemeinschaftlich:

- *Vorträge auf wissenschaftlichen Fachtagungen*

Eike Janesch, Rodrigo Retamal Marín, Pierre Haider, Michael Mertig, Peter Neubauer, Anja Lemoine, Jens Zosel, Stefan Junne; Zweistufige Verfahrensführung zur Flexibilisierung der Biogasproduktion. 10. Statuskonferenz BIOENERGIE, Online-Vortrag, 2021

Eike Janesch, Jens Zosel, Rodrigo Retamal Marín, Pierre Haider, Peter Neubauer, Stefan Junne; Flexible biogas production through phase separation: potential of dissolved hydrogen monitoring for improved process operation; VI. International Conference on Monitoring and Control of Anaerobic Digestion Processes, Leipzig, 2023

Eike Janesch, Jens Zosel, Rodrigo Retamal Marín, Pierre Haider, Peter Neubauer, Stefan Junne Flexible biogas production through phase separation and dissolved hydrogen monitoring, 14th European Congress of Chemical Engineering and 7th European Congress of Applied Biotechnology, Berlin, 2023

Eike Janesch, Jens Zosel, Rodrigo Retamal Marín, Anja Lemoine, Pierre Haider, Peter Neubauer, Michael Mertig, Stefan Junne; Flexibilisierung der Substratnutzung und Biogasproduktion durch Phasenseparation mit Gelöst-Wasserstoffmessung. Statuskonferenz Bioenergie, Leipzig, 2023

Literatur

- [1] E. Janesch, J. Pereira, P. Neubauer, S. Junne, Phase Separation in Anaerobic Digestion: A Potential for Easier Process Combination? Front. Chem. Eng. 3 (2021), 711971. <https://doi.org/10.3389/fceng.2021.711971>.
- [2] E. Holl, J. Steinbrenner, W. Merkle, J. Krümpel, S. Lansing, U. Baier, H. Oechsner, A. Lemmer, Two-stage anaerobic digestion: State of technology and perspective roles in future energy systems, Biores. Technol. 360 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127633>
- [3] S. Dangol, A. Ghimire, S. Tuladhar et al., Biohythane and organic acid production from food waste by two-stage anaerobic digestion: a review within biorefinery framework. Int. J. Environ. Sci. Technol. 19, 12791–12824 (2022). <https://doi.org/10.1007/s13762-022-03937-y>

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Schlussbericht zum Projekt: ProPhaSep - Flexibilisierung der Biogasproduktion durch Prozessphasenseparation und Dünnschlammrezirkulation		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Prof. Dr. Peter Neubauer Prof. Dr.-Ing. Stefan Junne M.Sc. Eike Janesch	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2022	
	6. Veröffentlichungsdatum 20.08.2023	
	7. Form der Publikation Document Control Sheet	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Technische Universität Berlin - Fakultät III - Prozesswissenschaften - Institut für Biotechnologie - Fachgebiet Bioverfahrenstechnik	9. Ber.-Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen 03EI5409A	
	11. Seitenzahl 35	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) BMWK	13. Literaturangaben 3	
	14. Tabellen 1	
	15. Abbildungen 34	
16. DOI (Digital Object Identifier)		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Zusätzlich veröffentlicht auf den Seiten des Förderprogramms "Energetische Biomassenutzung", Projektbeschreibung „ProPhaSep“		
18. Kurzfassung Im Rahmen des Projekts sollte eine Flexibilisierung des Anlagenbetriebs hinsichtlich der Substrateinspeisung, der Energieerzeugung und der Nutzung von Seitenprodukten soll über eine stärkere Trennung der Prozessphasen in Kombination mit einer Dünnschlammrezirkulation innerhalb der in Bestandsanlagen vorherrschenden Konfiguration von Rührkesselreaktoren erfolgen. An der TUB fanden Laboruntersuchungen zur Phasentrennung mit Dünnschlammrezirkulation an einer eigens designten zweistufigen Laborfermenter-Anlage statt. Sie wurde unter dynamischen Betriebsbedingungen bezüglich ihrer Robustheit und Performance untersucht. Ein vom Projektpartner KSI Meinsberg entwickeltes Messsystem zur Detektion von gelöstem Wasserstoff wurde in beiden Fermentern ausgiebig getestet und eingesetzt. Dadurch konnte über den normalen Betrieb der Fermenter hinaus die Einleitung von Wasserstoffgas in die Methanstufe überwacht und optimiert werden. Die säurebildenden Mikroorganismen produzierten in der ersten Phase bis zu 10 g/L kurzkettige Carboxylsäuren bei Einsatz von Maissilage und Stallstroh als Substrat (50/50 m/m-%). In der zweiten Stufe erfolgte anschließend eine vollständige Umwandlung der Carboxylsäuren im Effluent des ersten Fermenters in Biogas (300 mL/gCOD) mit einem Methananteil von bis zu 65 %. Das Fermentersystem hat sich dank der Phasenseparation und Dünnschlammrezirkulation als sehr robust und effizient gegenüber dynamischen Prozessbedingungen erwiesen, und ermöglichte eine Flexibilisierung der Methanproduktion. Mit dem Messsystem vom KSI Meinsberg wurde neben dem Wasserstoffeintrag aus dem ersten in den zweiten Fermenter wurde die externe Zugabe von Wasserstoffgas erfolgreich in der Flüssigphase detektiert. Die Sensoren wiesen dabei eine gute Langzeitstabilität auf. Insgesamt konnte so ein System entwickelt werden, dass trotz dynamischer Fahrweise eine für anaerobe Gärprozesse übliche Prozessstabilität und Kontrollierbarkeit aufweist.		
19. Schlagwörter Biogasproduktion, Flexibilisierung, Phasenseparation, Dünnschlammrezirkulation, Gelöstwasserstoffmessung		
20. Verlag	21. Preis	

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 2070969-3

Document control sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Veröffentlichung (Publikation)	
3. title Final report for the project: ProPhaSep – Flexibilization of the biogas production through phase separation and thin-slurry recirculation		
4. author(s) (family name, first name(s)) Prof. Dr. Peter Neubauer assoz. Prof. Dr.-Ing. Stefan Junne M.Sc. Eike Janesch	5. end of project 31.12.2022	
	6. publication date 20.08.2023	
	7. form of publication Document Control Sheet	
8. performing organization(s) name, address Technische Universität Berlin - Fakultät III - Prozesswissenschaften - Institut für Biotechnologie - Fachgebiet Bioverfahrenstechnik	9. originators report no.	
	10. reference no. 03EI5409A	
	11. no. of pages 35	
12. sponsoring agency (name, address) BMWK	13. no. of references 3	
	14. no. of tables 1	
	15. no. of figures 34	
16. DOI (Digital Object Identifier)		
17. presented at (title, place, date) Publication additionally published on the web pages of the framework program "Biomass energy use", project description „ProPhaSep“		
18. abstract Within the scope of the project, a more flexible plant operation with regard to substrate feed, energy generation and the use of side products is to be achieved by a stronger separation of the process phases in combination with a thin sludge recirculation within the configuration of stirred tank reactors prevailing in existing plants. Laboratory tests on phase separation with thin sludge recirculation were carried out at the TUB on a specially designed two-stage laboratory fermenter plant. It was investigated under dynamic operating conditions with regard to its robustness and performance. A measuring system developed by the project partner KSI Meinsberg for the detection of dissolved hydrogen was extensively tested and used in both digesters. This allowed monitoring and optimization of the introduction of hydrogen gas into the methane stage beyond the normal operation of the digesters. In the first stage, the acid-producing microorganisms produced up to 10 g/L of short-chain carboxylic acids when maize silage and barn straw were used as substrate (50/50 m/m-%). In the second stage, complete conversion of the carboxylic acids in the effluent of the first digester into biogas (300 mL/gCOD) with a methane content of up to 65% was then carried out. The fermenter system proved to be very robust and efficient to dynamic process conditions, thanks to phase separation and thin slurry recirculation, and allowed flexibility of the process.		
19. keywords Biogas production, flexibilization, phase separation, thin-slurry recirculation, dissolved hydrogen measurement		
20. publisher	21. price	

Nicht änderbare Endfassung mit der Kennung 2071001-3