

Abschlussbericht

ZE: Schmack Biogas GmbH Förderkennzeichen: 22014008

Vorhabensbezeichnung: Das Redoxpotential in Biogasanlagen: Messbare Regelgröße zur Beurteilung des Fermenterzustandes und Beeinflussung des Biogasprozesses durch gezielte Veränderung des Redoxwertes

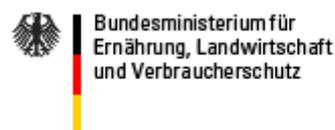
Laufzeit des Vorhabens: 01.12.2008 bis 31.08.2010
Berichtszeitraum: 01.12.2008 bis 31.08.2010

Projektdurchführung: Dr. Monika Reuter, Sabine Diller, Hans Winter, Eva Sonnleitner, Kerstin Roth

Projektdurchführung



Gefördert durch die



Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des *Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz* unter dem Förderkennzeichen 22014008 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

1	Inhaltsverzeichnis	
1	Inhaltsverzeichnis	2
2	Begriffe und Formelzeichen	4
3	Einleitung	5
3.1	Biogas als wichtige Energiequelle der Zukunft	5
3.2	Das Redoxpotential in Biogasanlagen: Beurteilung des Fermenterzustandes und Beeinflussung des Biogasprozesses (Projektziele und Arbeitspakete).....	6
4	Material und Methoden.....	7
4.1	Beschreibung der verwendeten Laborfermenter und Komponenten	7
4.1.1	Laborfermenter 150l- und 250l-Maßstab	7
4.1.2	Laborfermenter im 5l-Maßstab.....	7
4.1.3	Praxis-Fermenter im 30m ³ -Maßstab.....	9
4.1.4	Messung der Gasqualität.....	9
4.1.5	Inokulum der Versuchsfermenter.....	9
4.2	Verwendete Inputmaterialien und deren Aufschluss	10
4.3	Sekundäre gemessene Größen und Annahmen.....	11
4.3.1	Raumbelastung	11
4.3.2	Verweilzeit	11
4.4	Analysenmethoden.....	12
4.4.1	Chemisch-physikalische Analytik.....	12
4.4.2	Redoxpotentialmessungen	13
5	Ergebnisse	14
5.1	Literaturrecherche (Arbeitspaket 1).....	14
5.2	Untersuchung der Einsatzstoffe (Arbeitspaket 2).....	16
5.3	Aufbau der Technikumsfermenter (Arbeitspaket 3)	17
5.4	Ergebnisse der Technikumsversuche	17
5.4.1	Test der Redoxmeßgeräte (Arbeitspaket 4.1.).....	17
5.4.2	Test des Oxidationsmittels (Arbeitspaket 4.2.).....	21
5.4.3	Test der Reduktionsmittel (Arbeitspaket 4.3.).....	24
5.4.3.1	Einsatz von Ca-L-Ascorbat und Ascorbinsäure.....	24
5.4.3.2	Einsatz von Lecithin.....	30
5.4.3.3	Einsatz von Natriumsulfid	33
5.4.4	Heilungsversuche (Arbeitspaket 4.4).....	36
5.4.5	Praxisversuch (Arbeitspaket 5)	39
6	Diskussion der Ergebnisse.....	41
7	Übertragung in die Praxis.....	45
8	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	45
9	Erreichung der Projektziele im Vorhaben.....	45

10	Verwertungsplan	46
10.1	Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen.....	46
10.2	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten	47
10.3	Wissenschaftliche und/ oder technische Erfolgsaussichten.....	47
10.4	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	47
11	Zusammenfassung und Ausblick	48
12	Anhang	48
12.1	Literaturverzeichnis	48
12.2	Abbildungsverzeichnis	49
12.3	Tabellenverzeichnis	52
12.4	Formelverzeichnis	52

2 Begriffe und Formelzeichen

OS	Original-Substanz		
H ₂ O	Wasser		
pH-Wert	gemessener pH-Wert		
RB	Raumbelastung des Fermenters	in	$\frac{\text{kg oTS}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}$
V _{Fermenter}	Netto- und Bezugsvolumen des Versuchsfermenters	in	Liter
T	gemessene Temperatur des Fermenterinhalt	in	° C
HRT	Verweilzeit (engl. <i>hydraulic retention time</i>)	in	Tagen
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute	in	$\frac{\text{NI Gas}}{I_{\text{Fermenter}} \cdot \text{d}}$

3 Einleitung

3.1 Biogas als wichtige Energiequelle der Zukunft

Die Technologie Biogas steckt nach wie vor in der Entwicklungs- und Optimierungsphase: Das Zusammenspiel der weitgehend unbekannt, nur vage charakterisierten Mikroorganismen im „Black Box“ Prozess wird noch immer nur in groben Rahmenbedingungen gesteuert: So wird beispielsweise die Temperatur, je nach gewünschtem Betriebsbereich, möglichst konstant gehalten. Die Versorgung der Mikroorganismen mit frischer Kohlenstoffquelle und mit Mikro- und Makronährstoffen erfolgt, je nach Anlagentyp und Hersteller, durch eine mehr oder weniger gesteuerte Durchmischung. So gibt es beispielsweise Reaktoren welche mit Hilfe von Rührtechnik annähernd ideal durchmischt sind; andere Hersteller setzen auf nicht durchmischte Verfahren: die Mikroorganismen werden durch Perkolation mit frischem Material in Verbindung gebracht und in feuchtem Milieu gehalten. Auch bezüglich der Spurenelementversorgung gibt es Forschungsbedarf; je nach Einsatzstoff kann es zu Mangelerscheinungen kommen, die den Biogasprozess in der Effizienz beeinträchtigen oder ganz zum Erliegen bringen können.

Idealerweise wird eine Biogasanlage stets am Betriebsoptimum gefahren. Ein Unterlastbetrieb ist unerwünscht, da die maximal möglichen Strom- und Wärmeerlöse erwirtschaftet werden sollen, wobei aber die Überfütterung genauso vermieden werden muss, da dies unter Umständen eine Versäuerung zur Folge hat und eine langwierige Erholungsphase oder sogar eine kostenintensive Neubefüllung nach sich ziehen kann. Für eine stabile Prozessführung ist die Überwachung des Gärprozesses nötig und es hat sich für den laufenden Betrieb einer Biogasanlage auch eine Vielzahl von Parametern etabliert, welche zum Großteil chemisch analytisch und offline gemessen werden. Der Nachweis von kurzkettigen, flüchtigen Fettsäuren, die Veränderung des Trockensubstanzgehaltes (TS) und/oder des organischen Trockensubstanzgehaltes (oTS), des pH-Wertes oder die Veränderung der Zusammensetzung des entstehenden Biogases werden in gängiger Praxis als Anhaltspunkt für die Vollständigkeit und Effizienz des anaeroben Abbaus verwendet.

Diese Parameter stellen hinsichtlich der Analytik der Biozönose allerdings nur Summenparameter dar, welche oft nur mit zeitlicher Verzögerung und indirekt über die Veränderung der Futtermenge und -art zu beeinflussen sind. Andere chemische oder biochemische Messparameter, welche bereits online gemessen werden können und eine direkte Beeinflussung dieser Parameter möglich ist, sind selten. Zum Teil wird beispielsweise der pH-Wert schon online im Fermenter gemessen und durch Zugabe von puffernden Substanzen ein Eingriff in die Stoffwechselprozesse vorgenommen.

Für den anaeroben Prozess der Biogasentstehung ist noch ein weiterer Parameter von zentraler Bedeutung: das Redoxpotential. Das Redoxpotential eines Fermenters ist ein Maß für die Oxidier- bzw. Reduktionsfähigkeit der Inhaltsstoffe. Die Biogasproduktion läuft nur im anaeroben Milieu effektiv ab; das Redoxpotential muss kleiner als -300mV sein. Anhand der Veränderung des Redoxpotentials können sich anbahnende Störungen im Biogasprozess erkannt werden. Dies liegt daran, dass vor allem die methanogenen Mikroorganismen strikte Anaerobier sind und nur bei stark elektronegativem Redoxpotential ihren Stoffwechsel betreiben können.

Die Beeinflussung des Redoxpotentials im Reaktor durch Oxidations- oder Reduktionsmittel stellt somit eine Möglichkeit zum direkten Eingriff in den Stoffwechsel des Biogasreaktors dar.

3.2 Das Redoxpotential in Biogasanlagen: Beurteilung des Fermenterzustandes und Beeinflussung des Biogasprozesses (Projektziele und Arbeitspakete)

In diesem Projekt sollten folgende Projektziele erreicht werden:

1. Ermittlung des Einflusses des Redoxpotentials auf den anaeroben Gärprozess und die nachgeschalteten Nutzungs- und Verwertungsmöglichkeiten als Analyseparameter
2. Beeinflussung des Redoxpotentials durch Zugabe von Reduktions- und Oxidationsmitteln
3. Test von verschiedenen Geräten
4. Durchführung von Labor- und Praxisversuchen
5. Erhöhung der Stabilität und Leistungsfähigkeit der Biogasgewinnung

Die Ziele sollen in folgenden Arbeitspaketen erreicht werden:

1. Literaturrecherche
2. Untersuchung der Einsatzstoffe
3. Aufbau der Technikumsfermenter
4. Technikumsversuche
 - 4.1. Test der Redoxmessgeräte
 - 4.2. Test der Oxidationsmittel
 - 4.3. Test der Reduktionsmittel
 - 4.4. Heilungsversuch
5. Praxisversuch

4 Material und Methoden

4.1 Beschreibung der verwendeten Laborfermenter und Komponenten

4.1.1 Laborfermenter 150l- und 250l-Maßstab

Die für dieses Vorhaben verwendeten Laborfermenter stellen ein maßstäblich verkleinertes Modell (inkl. angepasster Rührtechnik, deren Antriebe und den Zu- bzw. Ablaufleitungen) der Fermentertypen „Euco“ und „Coccus“, aus der Produktpalette der Firma Schmack Biogas GmbH dar (Abb.1).



Abb. 1: Versuchsfermenter (hier in Plexiglas ausgeführt; auch baugleiche Modelle aus Edelstahl werden verwendet). Links: Technikumsfermenter Euco; Rechts: Technikumsfermenter Coccus.

Das Netto-Volumen des Behälters variiert je nach Beschickung (Tab. 1).

Tab. 1: Charakterisierung der Laborfermenter im 150l- bzw. 250l-Maßstab.

Parameter	Einheit		Fermenter Euco	Fermenter Coccus
Brutto-Volumen	in	L	170	270
Netto-Volumen	in	L	Ø 150	Ø 250

4.1.2 Laborfermenter im 5l-Maßstab

Für die Versuche werden außerdem Laborfermenter mit fünf Liter Volumen verwendet. Die Fermenter werden jeweils als einstufiger Reaktor betrieben. In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 2) sind die verwendeten Laborfermenter dargestellt.



Abb. 2: Versuchsfermenter 5l-Maßstab.

Die Temperatur wird durch den Thermostat eTRON T der Firma JUMO auf 40 °C geregelt. Gemessen wird die Temperatur durch ein Widerstandsthermometer (PT 100). Beheizt wird der Fermenter mit einer Rohrbegleitheizung, die um den Zylinderkörper des Fermenters gewickelt ist. Das gesamte System ist mit Wärmedämmmaterial isoliert. Das vertikale Rührwerk wurde eigens für die Fermenter konstruiert und führt bei Rührung dazu, dass der Gärrest vom Fermenterrand in die Mitte geschoben wird. Als Strombrecher dient das Hohlrohr, in dem das Widerstandsthermometer steckt. Der Elektromotor (SWM 65/85-4 A15), der den Rührer antreibt, stammt von der Firma Rotek/Hagenbrunn. Die Rührerdrehzahl beträgt circa 15 s^{-1} . Dieser Parameter ist nicht regelbar. Der Füllstand lässt sich nur durch den Überlauf, der über der fünf Liter Marke angebracht ist, kontrollieren (Tab. 2). Das erzeugte Gasvolumen wird von einem MilliGascounter® MGC-1 der Firma Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG /Bochum gemessen und durch Vergleichsmessungen mit Hilfe eines Eudiometers wird ein Fehler von 4% ermittelt. Proben für Gärrestanalysen können durch ein eingebautes Ablaufventil gezogen werden. Die Beschickung erfolgt einmal am Tag mit Maissilage über eine automatisierte Beschickung (Akkupresse von Irion GmbH) bzw. über ein Deckelloch, welches mit einem Gummistopfen außerhalb der kurzen Fütterzeit gasdicht verschlossen ist. Proben für Gärrestanalysen können über das Ablaufventil gezogen werden. Das Netto-Volumen des Behälters variiert je nach Beschickung (Tab. 2).

Tab. 2: Charakterisierung der Laborfermenter im 5l-Maßstab.

Parameter	Einheit		5l-Fermenter
Brutto-Volumen	in	L	6
Netto-Volumen	in	L	Ø 5

4.1.3 Praxis-Fermenter im 30m³-Maßstab

Zusätzlich zu den Technikumsanlagen werden Versuche an einer Praxis-Biogasanlage im 30m³-Maßstab durchgeführt. Der Reaktor wird mit Maissilage betrieben. Prozessstörungen im Betrieb werden genutzt, um die Wirksamkeit der Einflussnahme auf das Redoxpotential zur Prozessstabilisierung zu untersuchen und zu beschreiben (Abb. 3).



Abb. 3: 30m³-Reaktor mit Dosiereinheit im Vordergrund.

Das Netto-Volumen des Behälters variiert je nach Beschickung (Tab. 3).

Tab. 3: Charakterisierung des Praxis-Fermenters im 30m³-Maßstab.

Parameter	Einheit		30m ³ - Fermenter
Brutto-Volumen	in	m ³	50
Netto-Volumen	in	m ³	Ø 30

4.1.4 Messung der Gasqualität

Für die Gasanalyse wird das Gas in Gas auffangbeutel der Firma Tesseraux Spezialverpackungen GmbH/Bürrstadt gespeichert. Die Gasanalyse erfolgt über ein Messgerät der Firma AWITE Bioenergie GmbH/Langenbach.

4.1.5 Inokulum der Versuchsfermenter

Zur Befüllung der Reaktoren wird Fermentermaterial aus dem Nachgärbehälter einer Biogasanlage am Standort Schwandorf genutzt. Diese wird maßgeblich mit nachwachsenden Rohstoffen wie z.B. Mais-, Gras- oder Ganzpflanzensilage beschickt. Die chemische Analyse des Impfschlammes bringt folgende Ergebnisse (Tab.4):

Tab. 4: Charakterisierung des Inokulums für die Fermenter.

Parameter	Einheit		Inokulum
TS	in	% OS	8,27
GR	in	% OS	1,66
oTS	in	% OS	6,61
pH	in	-/-	7,72
Essigsäureäquivalent	in	mg/kg OS	543
Essigsäure	in	mg/kg OS	543
Propionsäure	in	mg/kg OS	< 50 *
iso-Buttersäure	in	mg/kg OS	< 50 *
Buttersäure	in	mg/kg OS	< 50 *
iso-Valeriansäure	in	mg/kg OS	< 50 *
Valeriansäure	in	mg/kg OS	< 50 *

* Messgröße unterhalb Nachweisgrenze des Gaschromatographen

4.2 Verwendete Inputmaterialien und deren Aufschluss

Die Durchführung der kontinuierlichen Versuche erfolgt mit Maissilage. Die Charakterisierung der durchschnittlichen Maissilage ist in Tabelle 5 angegeben.

Parameter	Einheit		Maissilage
TS	in	% OS	33,53
GR	in	% OS	1,41
oTS	in	% OS	32,13
pH	in	-/-	3,62

Tab. 5: Charakterisierung der Maissilage.

Der Aufschluss der verschiedenen Einsatzstoffe wird mit Hilfe einer Haushaltspresse durchgeführt (Abb. 4). Im daraus erzeugten Saft wird das Redoxpotential gemessen.

**Abb. 4:** Haushaltsbeerenpresse.

4.3 Sekundäre gemessene Größen und Annahmen

4.3.1 Raumbelastung

Die Raumbelastung definiert die Menge an pro Tag zugeführter Organik pro Kubikmeter Fermentervolumen und berechnet sich nach folgender Formel 1:

$$RB = \frac{\dot{m}}{\left(\frac{V_{\text{Fermenter}}}{1000} \right)}$$

Mit	\dot{m}	zudosierte organische Masse in kg/d
	RB	Raumbelastung in kg oTS/m ³ *d
	$V_{\text{Fermenter}}$	Netto-Volumen des Versuchsfermenters in Liter

Formel 1: Berechnung der Raumbelastung

4.3.2 Verweilzeit

Die Verweilzeit kennzeichnet die Aufenthaltszeit des Gärgutes im Reaktor und wird nach folgender Formel 2 berechnet:

$$HRT = \frac{V_{\text{Fermenter}}}{\dot{V}_{\text{Beschickung}}}$$

Mit	HRT	Verweilzeit in d
	$V_{\text{Fermenter}}$	Netto-Volumen des Versuchsfermenters in Liter
	$\dot{V}_{\text{Beschickung}}$	zudosierte Substratmenge in l/d

Formel 2: Berechnung der Verweilzeit

4.4 Analysenmethoden

4.4.1 Chemisch-physikalische Analytik

Sämtliche für dieses Projekt angewandte Untersuchungsmethoden erfolgen, wie in nachfolgender Übersicht angeführt (Tab. 6), in Anlehnung an bestehende DIN-Vorschriften (wenn nicht explizit anders angegeben).

Parameter	Einheit		DIN bzw. Verfahren	rel. Messfehler [in %]	
TS	in	% OS	EN 12880 (S 2a)	±	2,98
GR	in	% OS	EN 12879 (S 3a)	±	3,20
oTS	in	% OS	EN 12879 (S 3a)	±	3,72
pH	in	-/-	EN 12176 (S 5)	±	1,36
CSB	in	mg/l	38414, Teil 9	±	9,80
N _{ges.}	in	kg/t OS	38406 E 5	±	3,38
NH ₄ -N	in	kg/t OS	38406 - E 5	±	0,08
P ₂ O ₅	in	kg/t OS	EN ISO 11885 (E 22)	±	8,88
K ₂ O	in	kg/t OS	EN ISO 11886	±	9,09
S _{ges.}	in	% OS	EN ISO 11885 (E 22)	±	7,52
Essigsäureäquivalent	in	mg/kg OS	akkr. Hausverfahren		
Essigsäure	in	mg/kg OS	akkr. Hausverfahren	±	8,03
Propionsäure	in	mg/kg OS	akkr. Hausverfahren	±	8,04
iso-Buttersäure	in	mg/kg OS	akkr. Hausverfahren	±	7,99
Buttersäure	in	mg/kg OS	akkr. Hausverfahren	±	8,07
iso-Valeriansäure	in	mg/kg OS	akkr. Hausverfahren	±	8,16
Valeriansäure	in	mg/kg OS	akkr. Hausverfahren	±	8,34
CHN - C	in	% OS	ISO 13878	±	3,38
CHN - H	in	% OS	ISO 13878	±	3,38
CHN - N	in	% OS	ISO 13878	±	3,38
Gasertrag	in	NI	DIN 38414 - S 8		
CH ₄	in	Vol.%	AWITE-Gasmeßgerät	±	1,00
O ₂	in	Vol.%	AWITE-Gasmeßgerät	±	2,00
H ₂ S	in	ppm	AWITE-Gasmeßgerät	±	3,00
H ₂	in	ppm	AWITE-Gasmeßgerät	±	3,00
prod. Gas-Volumen	in	l	Milligascounter	±	4,0
Gastemperatur	in	°C	Thermometer	±	2,00
Umgebungstemperatur	in	°C	Thermometer	±	2,00
Luftdruck	in	mbar	Barometer	±	2,50

Tab. 6: Charakterisierung der Untersuchungsmethoden

4.4.2 Redoxpotentialmessungen

Für die Messung des Redoxpotentials werden vier verschiedene Redoxmessgeräte verwendet:

1) Ein Messgerät der Firma Hach Lange, welches speziell für den Einsatz in Biogasanlagen konzipiert wurde. Der SC100 Universal Controller, mit Profibus DP und Netzkabel wird mit einer pH/Redox digitale Differential-Redox-Sonde betrieben und kann in den Fermenter zur Online-Messung eingebaut werden.

2) Ein Messgerät der Firma Mettler-Toledo, das ebenfalls für den Einbau direkt in den Reaktor vorbereitet ist. Es handelt sich dabei um das Modell M300 Multi 2-Kanal 1/2 DIN mit einer InPro4250SG/120/Pt1000ISM pH/Redox-Einstabmesskette.

3) Ein Messgerät der Firma E+H, welches zum direkten Einbau in die Biogasanlage geeignet ist. Die Einbauvorrichtung Cleanfit W CPA450 wird direkt in das Rohrleitungssystem der Biogasanlage verbaut, um mit nur einer Elektrode (Orbisint CPS12) das Material aller Fermentereinheiten erfassen zu können.

4) Das Messgerät 330i der Firma WTW wird mit der Einstabmesselektrode Sentix 41-3M verwendet.

Meßsystem 1 wird in einen 250l-Technikumsfermenter eingebaut, Meßsystem 2 und 3 werden in eine Praxisbiogasanlage eingebaut. Meßsystem 3 wird zusätzlich auch in einen 150l-Laborfermenter eingebaut. Die übrigen Messungen werden jeweils an frisch entnommenen Proben mit dem Labor-Redoxmessgerät von WTW (Gerät 4) durchgeführt.

5 Ergebnisse

5.1 Literaturrecherche (Arbeitspaket 1)

Chemische Reaktionen setzen sich häufig aus zwei oder mehreren Teilreaktionen zusammen. Elektronen werden dabei von einer auf eine andere chemische Verbindung übertragen. Diese Elektronenübertragung wird in der Reduktionsreaktion und in der Oxidationsreaktion dargestellt. Stoffe können folglich Elektronen aufnehmen (= reduzieren) oder Elektronen abgeben (= oxidieren) [4].

In wässrigen Lösungen wird dieser Elektronenübergang mit Hilfe der Redoxspannung sichtbar gemacht. Redoxmessungen werden überall dort eingesetzt, wo der Ablauf chemischer Reaktionen messtechnisch verfolgt werden soll. Die Messung von Redoxpotentialen wird beispielsweise zur Kontrolle der Dentrifikation im Abwasser durchgeführt (Redox-Knickpunktbestimmung), bei der Überwachung der Desinfektionswirkung von Reinigungsmitteln oder für die Entgiftung von Galvanikbädern.

Am anaeroben Prozess der Biogaserzeugung sind besonders in der Methanogenese, dem letzten Schritt der Biogasgewinnung, Mikroorganismen beteiligt, welche zu den strikten Anaerobiern gerechnet werden. Die methanogenen Mikroorganismen brauchen eine reduzierte Umgebung für ihr Wachstum und für die Methanogenese [5]. In verschiedenen Studien konnte gezeigt werden, dass die Methanogenen sensitiv vor allem gegenüber Sauerstoff sind [6]. Vermutlich werden die Mikroorganismen durch Sauerstoff getötet, weil sie einige Produkte des Sauerstoff-Stoffwechsels nicht entgiften können. Bei der Reduktion von Sauerstoff entstehen zahlreiche toxische Produkte wie Wasserstoffperoxid, Superoxid, Stickoxid, hyperchloriger Säure und Hydroxylradikale. Aerobe Mikroorganismen besitzen Enzyme, die diese toxischen Sauerstoffprodukte abbauen können, bei anaeroben Mikroorganismen scheinen alle oder einige dieser Enzyme zu fehlen [7]. Der oxidative Schaden richtet sich sowohl gegen DNA als auch gegen Lipide und Proteine. Einhergehend mit dieser möglichen Einschränkung des Wachstums durch Sauerstoff kann parallel dazu auch das Redoxpotential Ursache für reduzierte Wachstums- und Stoffwechselraten sein [6].

Für eine Reinkultur eines methanogenen Mikroorganismus, *Methanobacterium thermoautotrophicus*, wurde gezeigt, dass die Methanbildungsrate bei elektropositiveren Redoxwerten als -370mV stark zurückgeht [8].

Zur Kultivierung anaerober Mikroorganismen werden Medien zum einen mit Stickstoff oder anderen Sauerstoff-freien Gasen durchgast, um den Luftsauerstoff im Medium zu verdrängen. Werden strikt anaerobe Mikroorganismen kultiviert, kann es nötig sein, dass auch noch der gelöste Restsauerstoff ausgetrieben wird. Dies wird nach Stand der

Technik üblicherweise mit Natriumsulfid, mit Cystein oder Thioglycolat bewerkstelligt. Für Mikroorganismen, im Speziellen bei Mikroorganismen aus dem Verdauungstrakt, wie z.B. *Bacteroides amylophilus*, *B. ruminicola*, *Eubacterium ruminatum* und *Selenomonas ruminantium*, welche auf Schwefel besonders sensitiv reagieren, konnte Titan(III)citrat als mögliches Reduktionsmittel ermittelt werden [9].

Im Biogasprozess stellt sich das anaerobe Milieu nach Verschluss des Fermenters selbstständig ein. Die Mikroorganismen der ersten Abbaustufen, meist fakultativ anaerob, verbrauchen durch Atmung den Restsauerstoff und stellen stark reduzierende Substanzen wie z.B. H_2 und H_2S zur Verfügung. Das Redoxpotential wird elektronegativer und die strikt anaeroben Mikroorganismen können ihren Stoffwechsel betreiben. Im anaeroben Prozess werden daher, bei Messung eines Anstieges im Redoxpotential Probleme bei der Biogasentstehung erwartet, welche möglicherweise durch Zusatz von reduzierenden Agenzien ausgeglichen werden könnten.

In der Lebensmitteltechnik sind Antioxidantien bekannt, welche vor allem in der humanen Ernährung eingesetzt werden. Dort wirken die Antioxidantien vor allem als Radikalfänger, da die obengenannten Produkte aus dem Sauerstoff-Stoffwechsel auch für humane Zellen toxisch sein können. Als Antioxidans wird in der Lebensmitteltechnologie z.B. Ascorbinsäure (=Vitamin C), und dessen Derivate eingesetzt (Abb. 5).

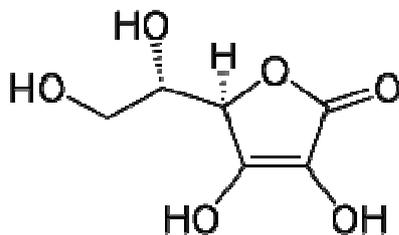


Abb. 5: Strukturformel der Ascorbinsäure

Des Weiteren bedient man sich in der Ernährung oft Carotinoiden, Flavonoiden oder Phosphatidylcholinen wie z.B. Lecithin [10]. Neben diesen organischen Oxidations- und Reduktionsmitteln, lässt sich das Redoxpotential auch mit anorganischen Mitteln verändern.

In unten stehender Tabelle (Tab. 7) sind einige organische und anorganische Substanzen zusammen mit dem aktuellen Kilogramm-Preis (August 2010) aufgeführt, welche sich aufgrund ökonomischer Betrachtungen für den Einsatz im Biogasprozess möglicherweise eignen könnten.

Tab. 7: Oxidations- und Reduktionsmittel mit Preisen

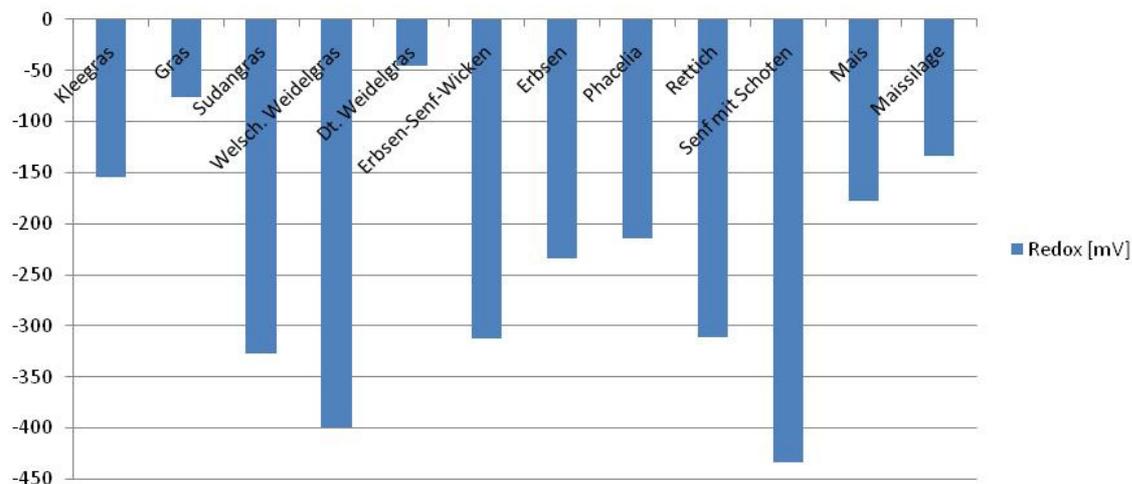
Zusatzstoff	€/kg
Oxidationsmittel/Oxidantien	
Braunstein (Mangan(VI)-oxid)	95,60
Calciumnitrat-Tetrahydrat	23,20
Kaliumnitrat	13,85
Natriumperborat Tetrahydrat	24,60
Reduktionsmittel/Antioxidantien	
Calcium-L-Ascorbat Dihydrat	84,85
Lecithin aus Soja (30%)	41,00
Mono-Natriumcitrat	41,70
Natriumsulfid Hydrat	52,50

5.2 Untersuchung der Einsatzstoffe (Arbeitspaket 2)

Von verschiedensten Einsatzstoffen wird mit Hilfe der Haushaltspresse ein Pflanzensaft hergestellt. Das Redoxpotential dieses Saftes wird mit Hilfe des Labor-Redoxmessgerätes (WTW) gemessen. Auffällig ist, dass beispielsweise Klee gras und die Maissilage bzw. der Frischmais die mit Abstand elektropositivsten Redoxpotentiale haben, wohingegen Senf bzw. Weidelgras deutlich reduzierte Werte aufweist (Tab. 8). Eine graphische Darstellung ist der Abbildung 6 zu entnehmen.

Tab. 8: Redoxpotentiale verschiedener Einsatzstoff-Presssäfte

Einsatzstoff	Klee-gras	Gras	Sudan-gras	Welsch. Weidel-gras	Dt. Weidel-gras	Erbsen-Senf-Wicken	Erbsen	Phacelia	Rettich	Senf mit Schoten	Mais	Mais-silage
Redox [mV]	-155	-77	-328	-400	-45	-313	-235	-215	-312	-434	-178	-134

**Abb. 6:** Graphische Darstellung der Redoxpotentiale (ohne Normierung) unterschiedlicher Einsatzstoffe (WTW-Elektrode).

5.3 Aufbau der Technikumsfermenter (Arbeitspaket 3)

Die Technikumsfermenter werden, wie im Material- und Methodenteil beschrieben, aufgebaut, mit Nachgärer-Material einer laufenden Biogasanlage befüllt und In-Betrieb genommen.

5.4 Ergebnisse der Technikumsversuche

5.4.1 Test der Redoxmeßgeräte (Arbeitspaket 4.1.)

Das Redoxmeßgerät der Firma Endress und Hauser wird in die Pumpverteilung einer Biogasanlage eingebaut. Ziel dieser Lokalisation ist, mit nur einem Messgerät die Inhalte beider Reaktoren, Euco und Nachgärer, zu erfassen ohne zusätzliche Einbauten in den Reaktor vornehmen zu müssen. Die Messungen werden über einen Zeitraum von fast fünf Monaten mit der gleichen Sonde durchgeführt, allerdings wird aus technischen Gründen nur der Wert des Eucos erfasst. Zur Messung wird in der Pumpleitung das zu messende Substrat aus dem jeweiligen Fermenter gepumpt und der Wert wird nach Stabilisierung nach etwa einer Minute erfasst. Zum Wechsel auf Substrat aus einem anderen Fermenter wird die Pumpverteilung mit diesem Material gefüllt und zirkuliert, bis sich der Redox-Wert erneut stabilisiert. Der Redoxpotential-Messung wird jeweils eine Probenahme des gemessenen Substrates angeschlossen und eine Routine-Analytik durchgeführt. Dabei werden neben pH-Wert vor allem die Konzentration der flüchtigen kurzkettigen Fettsäuren und die Trockensubstanz und organische Trockensubstanz bestimmt. Für den Zeitraum der Messung werden weitere Anlagenparameter, wie beispielsweise die Anlagenauslastung der Stromproduktion in Prozent und die Tagesmenge an zugeführtem, frischem Substrat (Durchschnittswerte über eine Woche) erfasst.

Eine Gegenüberstellung der Konzentration der flüchtigen Fettsäuren und des Redoxpotentials im Material aus dem Hauptgärer in diesem Zeitraum ist in Abbildung 7 dargestellt. Es zeigen sich Schwankungen zwischen den einzelnen Messungen der Redoxmessung, jedoch können deutliche Zusammenhänge zwischen den Maxima der Fettsäurekonzentration und der elektropositiven Redoxpotential-Werte erkannt werden: Ist die Fettsäurekonzentration hoch, so stellt sich ein elektropositiveres Redoxpotential ein. Sind hingegen die Konzentrationen an flüchtigen Fettsäuren im Fermentermaterial niedrig, so wird ein elektronegativeres Redoxpotential gemessen (Abb. 7). Bei Betrachtung der Auslastung der Anlage in Abbildung 8 kann ein Zusammenhang zum Redoxpotential erkannt werden (Abb. 8): In KW 12 bis KW 17 werden elektropositivere Werte gemessen, die Anlagenauslastung liegt bei 75 bis 80%. Ab KW 20 werden deutlich elektronegativere Werte gemessen und die Anlagenauslastung steigt auf bis zu 95 % (Abb. 8).

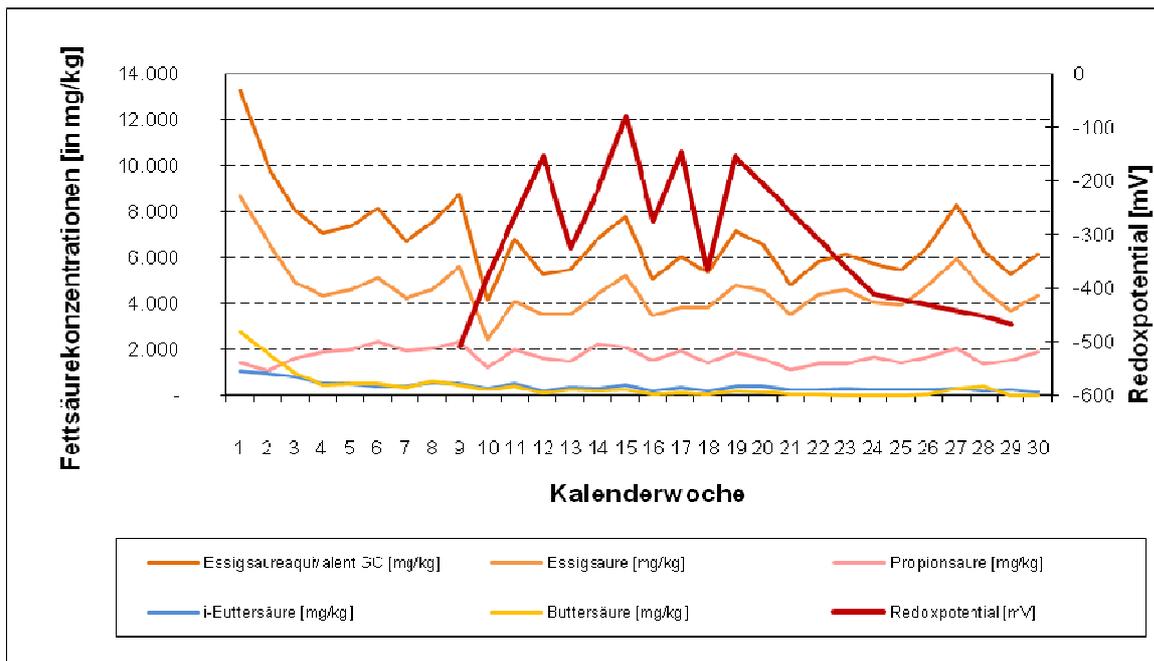


Abb. 7: Graphische Darstellung des Verlaufs der Fettsäuren und des Redoxpotentials, gemessen mit dem E+H-Meßsystem, in der Praxisanlage.

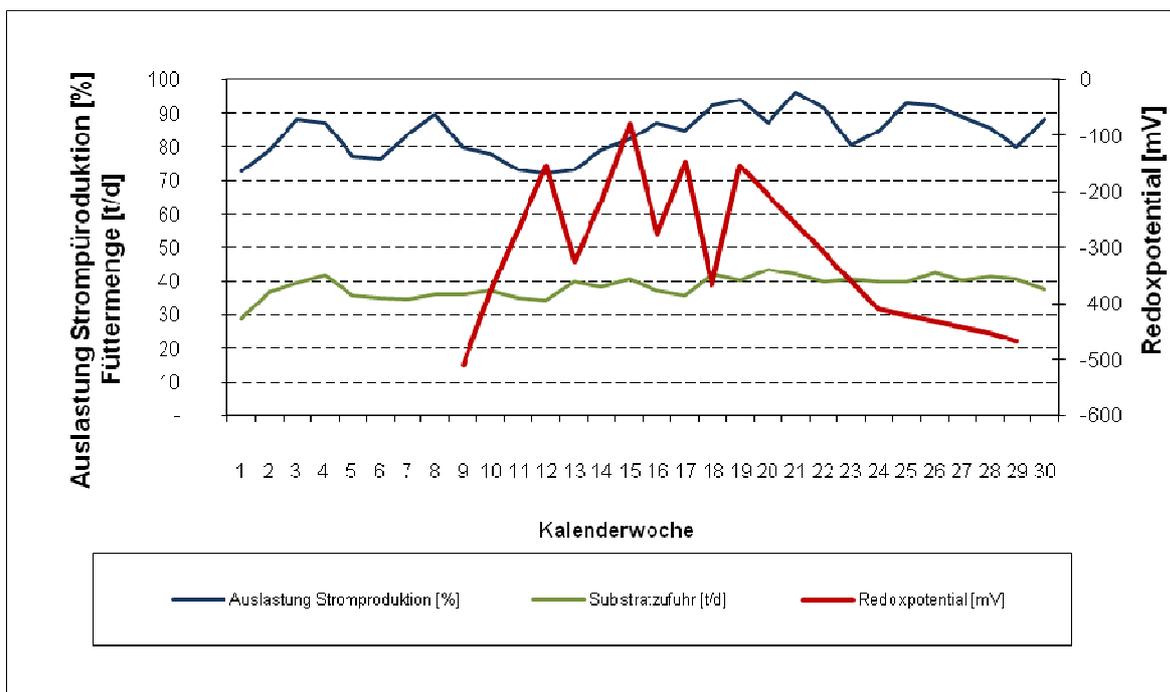


Abb. 8: Graphische Darstellung der Auslastung der Biogasgasanlage im Beobachtungszeitraum.

Die Redoxsonde von Mettler Toledo wird ebenfalls in der Pumpverteilung einer Anlage eingebaut. Hier lässt sich aus den ermittelten Messdaten kein Zusammenhang zu den Ergebnissen der Fettsäurebestimmung bzw. der Anlagenleistung herstellen (Daten nicht gezeigt).

Das Meßsystem von Endress und Hauser und auch die Meßeinheit von Hach Lange werden im Technikum der Schmack Biogas GmbH direkt in einen 150l- bzw. in eine 250l-Fermenter installiert.

Es zeigt sich, dass die Biologie in der Anfangsphase der Fermentation bei geringen Raumbelastungen (Abb. 9) bezüglich des Fettsäuremusters sehr schnell in einen stabilen Zustand gelangt (Abb. 10, Tag 154).

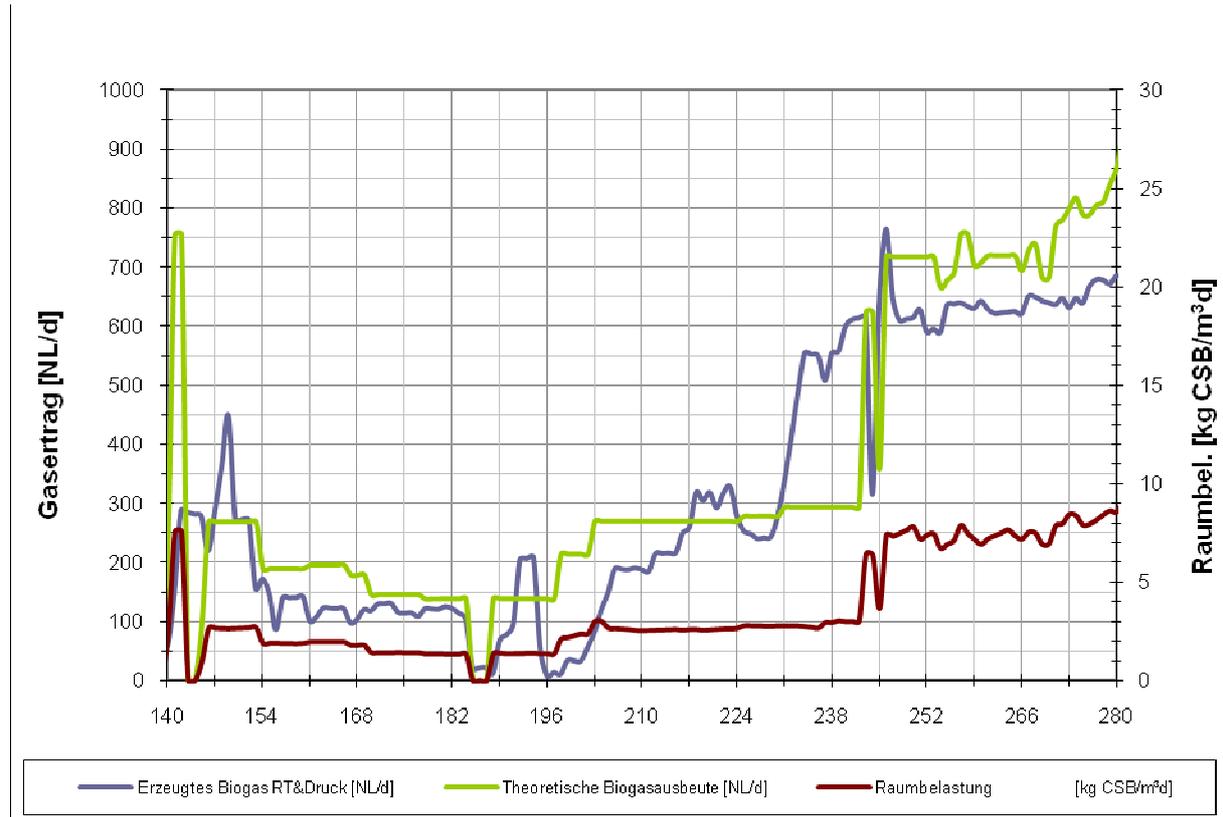


Abb. 9: Theoretische und tatsächliche Gasproduktion im Zusammenhang mit der Raumbelastung.

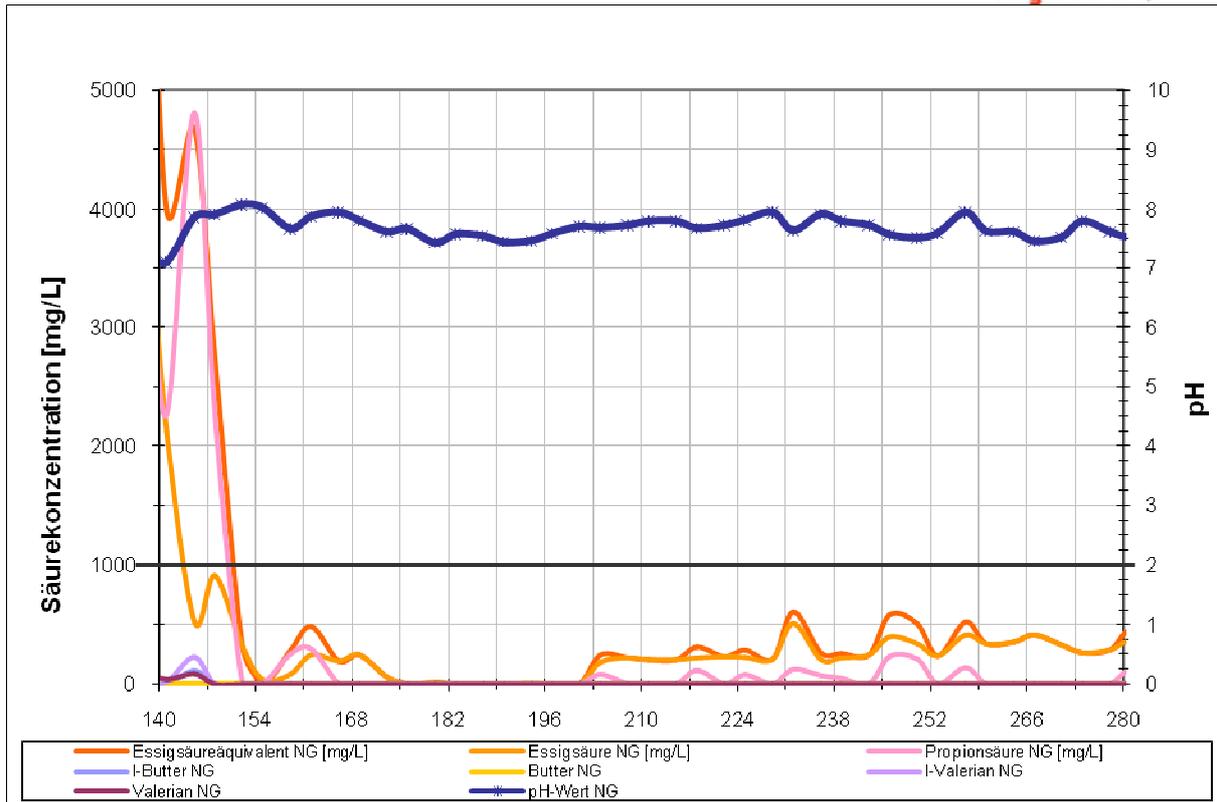


Abb. 10: Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren.

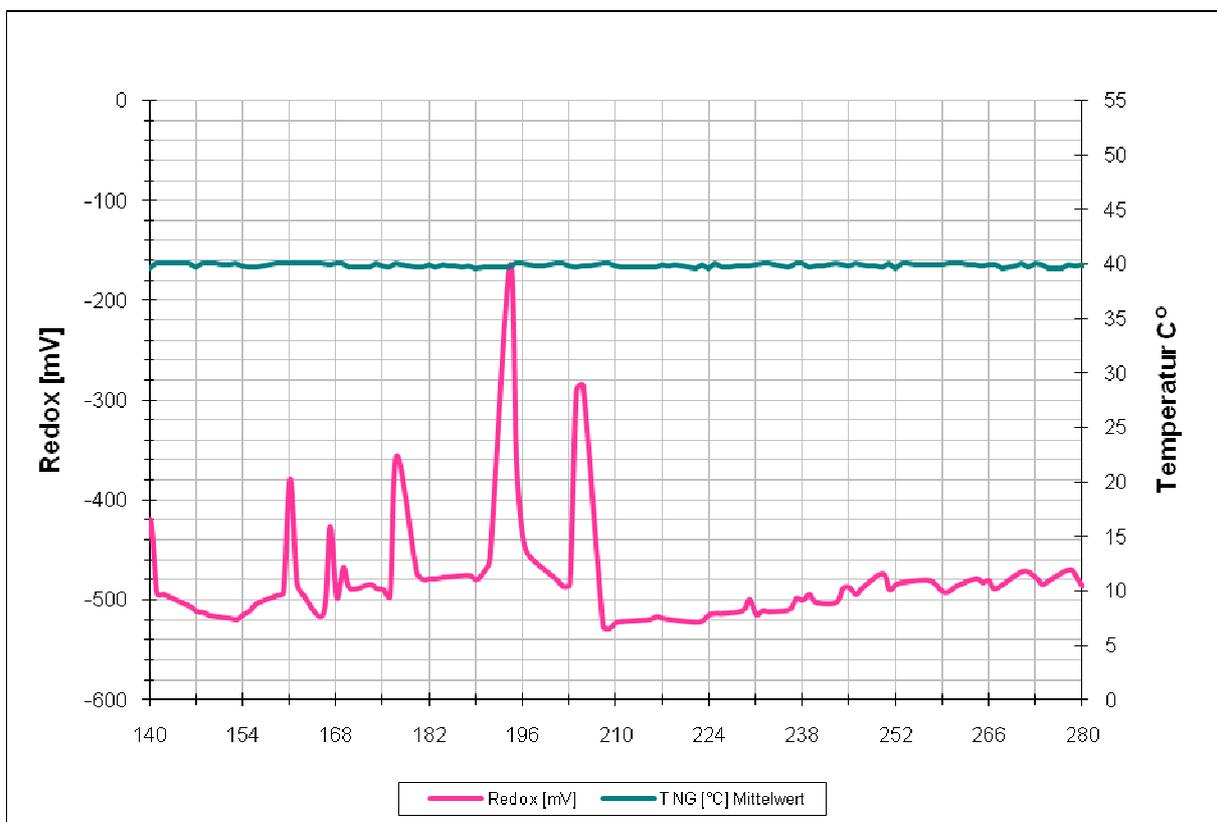


Abb. 11: Verlauf der Temperatur und des Redoxpotentials im Reaktor, gemessen mit Messgerät von Hach Lange.

Das Redoxpotential weist hingegen bis zum Tag 210 starke Schwankungen auf (Abb. 11). In einzelnen Fällen ist der Einbruch der Gasproduktion mit einer Veränderung des Redoxpotentials hin zu elektropositiveren Werten gekoppelt (Abb. 9 und 11, Tag 195). Das elektropositive Redoxpotential am Tag 204 (Abb. 11) weist jedoch keinen Zusammenhang zu einem Gaseinbruch oder zu einem Anstieg der Konzentration der flüchtigen Fettsäuren auf. Im weiteren Verlauf, sogar bei Steigerung der Belastung, bleibt der Prozess und die damit einhergehende Gasproduktion stabil; dies spiegelt sich sowohl in den Fettsäuren, als auch im Redoxpotential wider. Über einen Zeitraum von 100 Tagen wird in den vorliegenden Fällen die Sonde nicht ausgetauscht, eine stabile Messung ist sowohl mit dem Gerät von Hach Lange als auch mit dem E+H-Gerät möglich. Dennoch ist eine geringfügige Drift in der Messung in der Phase bei stabilem Betrieb erkennbar (Tag 210 bis Tag 280).

Die Geräte von Hach Lange, E+H und Mettler Toledo werden aufgrund ihrer Größe nicht in den 5l-Fermentern eingebaut. Die Redoxpotentiale werden diskontinuierlich mit Hilfe von WTW-Sonden ermittelt. Eine Online-Messung ist mit diesen Geräten nicht vorgesehen.

Aufgrund dieser Erfahrungen ist der Einbau der Online-Geräte möglich und die Geräte liefern auch plausible Daten. Der Einbau in der Praxisanlage sollte jedoch möglichst direkt in den Fermenter erfolgen.

5.4.2 Test des Oxidationsmittels (Arbeitspaket 4.2.)

Stellvertretend für die Oxidationsmittel wird Braunstein (Mangan(IV)-oxid) im Laborfermenter Nr. 8 im 5l-Maßstab in einer Konzentration von 0,5 g/l zugesetzt.

Die ersten 50 Tage wird der Fermenter konstant bei einer Raumbelastung von 2,24 kg oTS/m³*Tag bis zum stabilen Betrieb gehalten. Die Gasausbeute schwankt aufgrund der vorhandenen Dosiertechnik stark. Im Durchschnitt produziert der Reaktor 4% mehr Gas als laut Ergebnissen aus Gärversuchen theoretisch zu erwarten (für Maissilage (730 NL/kg oTS)); somit wird ein durchschnittlicher Gasertrag von 755 NL/kg oTS erreicht. Daraufhin wird die Raumbelastung auf 3 kg oTS/m³*Tag angehoben, die Gasproduktion liegt im Durchschnitt noch 2% über dem Theoriewert. Um an die Leistungsgrenze des Reaktors zu gehen, wird die Belastung in den folgenden Tagen weiter auf 5 kg oTS/m³*Tag gesteigert. Deutlich zu sehen ist ein Rückgang der Gasausbeute (Abb. 12, ab Tag 70). Auch am Verlauf des pH-Wertes ist ein Einbruch zu sehen (Abb. 13, ab Tag 70). Kurzzeitig werden Säuren produziert (Abb. 13, ab Tag 70).

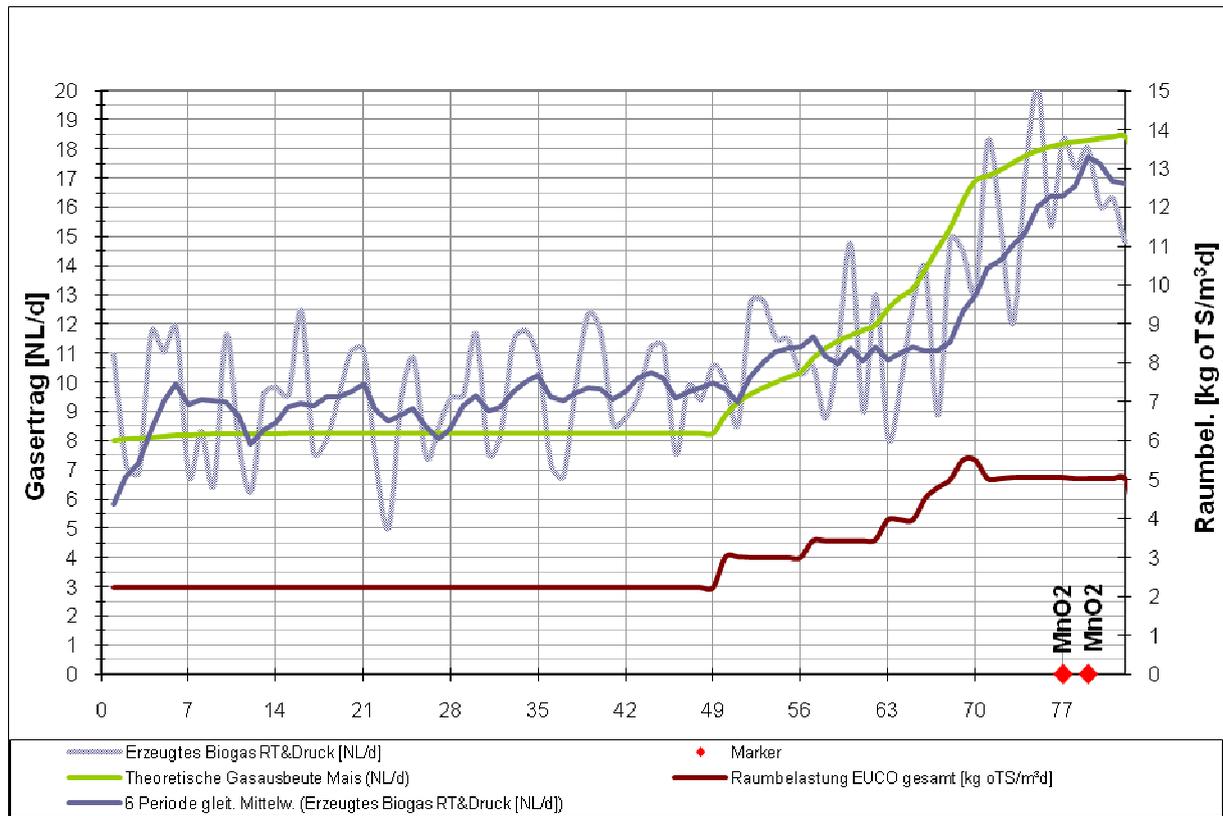


Abb. 12: Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des Reaktors 8 im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Oxidationsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Der Trockensubstanzanteil bzw. organische Trockensubstanzanteil im Reaktor steigt langsam über den Zeitverlauf an. Das Redoxpotential wird ab Tag 57 stetig elektropositiver (Abb. 14), stabilisiert sich aber am Tag 83 erneut. Die Gasproduktion ist stabil. Am Tag 87 und 89 wird Braunstein als Oxidationsmittel zugegeben. Das Redoxpotential ändert sich schlagartig von -480 auf -400 mV. Die Gasproduktion nimmt stetig ab mit starken Schwankungen, bis es am Tag 100 dann zur Reduktion der produzierten Gasmenge auf etwa -10% des erwarteten Gasertrages kommt. Der Trockensubstanzanteil steigt nach Oxidationsmittelzugabe stark an. Außerdem kommt es leicht verzögert zu einer Produktion von Fettsäuren im Reaktorinhalt.

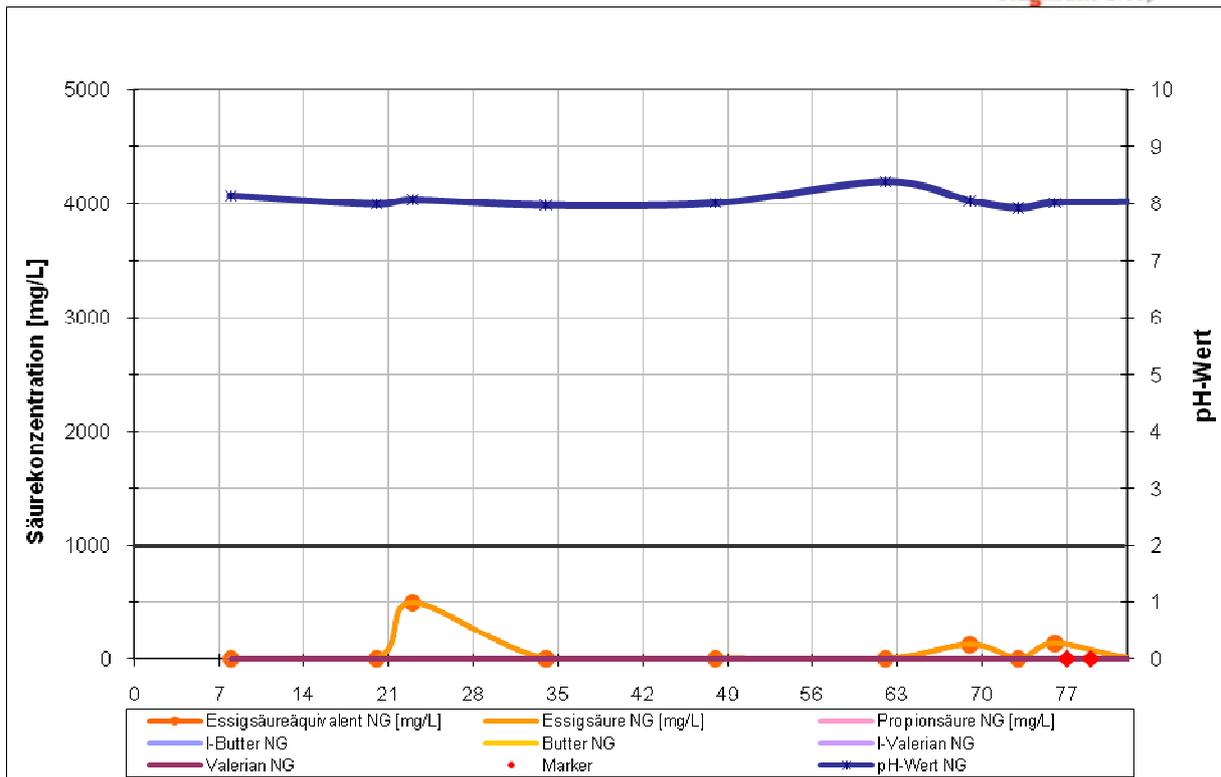


Abb. 13: Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren im Reaktor 8. Die Zugabe des Oxidationsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

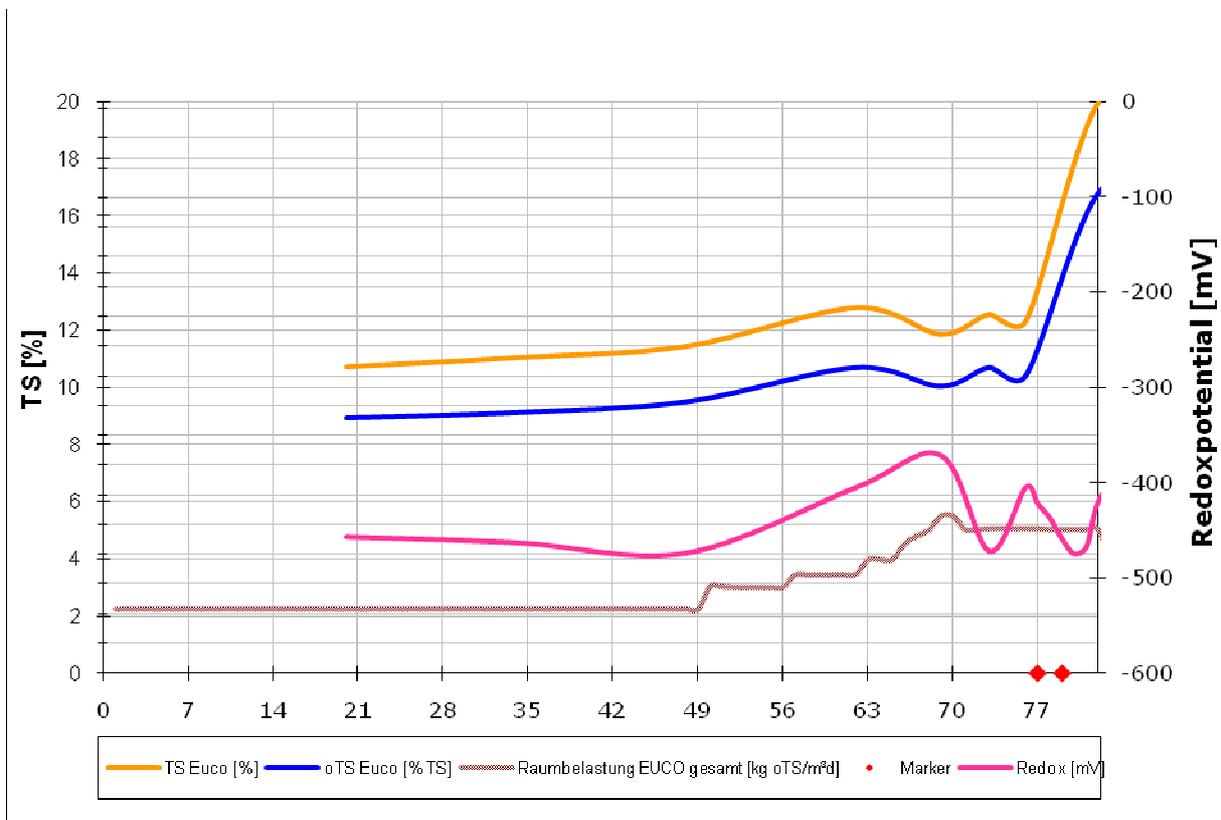


Abb. 14: Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im Reaktor 8. Die Zugabe des Oxidationsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Die Gaszusammensetzung verändert sich bei Zugabe des Oxidationsmittels: Der Methanwert fällt von über 50% auf 46%. Der Methangehalt steigt allerdings nach Zugabe-Stopp sofort wieder auf Werte über 50% (Abb. 15).

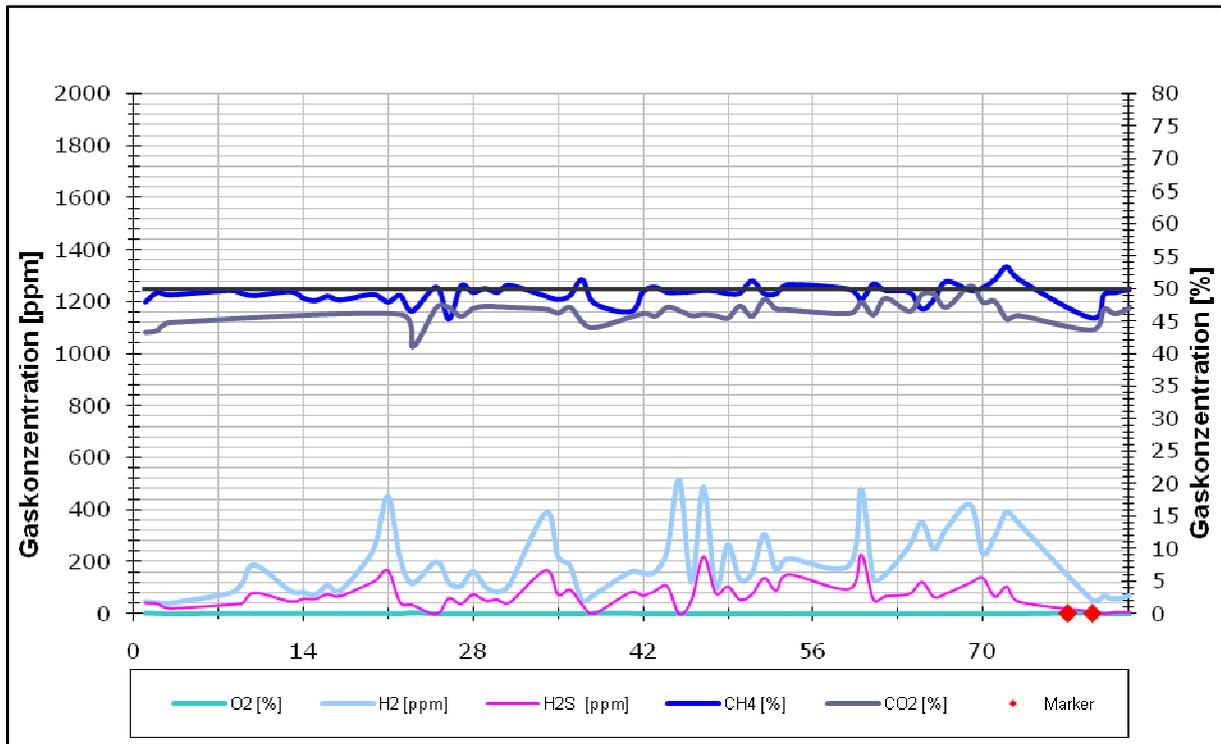


Abb. 15: Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im Reaktor 8. Die Zugabe des Oxidationsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

5.4.3 Test der Reduktionsmittel (Arbeitspaket 4.3.)

5.4.3.1 Einsatz von Ca-L-Ascorbat und Ascorbinsäure

Im folgenden Versuch wird Ca-L-Ascorbat als Reduktionsmittel in den 5l-Reaktor 1 eingesetzt. In diesem Fall wird der Fermenter bis zum stabilen Betrieb etwa 100 Tagen bei einer Raumbelastung von 2,24 kg oTS/m³*Tag gehalten und dann erst auf bis zu 5 kg oTS/m³*Tag erhöht. Bei einer Belastung von 4 kg oTS/m³*Tag (Abb. 16, Tag 112) ist bereits ein Rückgang der Gasproduktion zu verzeichnen. Am Tag 121 werden 0,5 g/l Ca-L-Ascorbat zum Reaktorinhalt zugesetzt (Abb. 16). Es kommt zunächst zu einem massiven Rückgang in der Gasproduktion. Erst nach zwei Wochen reguliert sich das System und kann bei einer Raumbelastung von 4 kg oTS/m³*Tag stabil betrieben werden. Ein Gasmehrertrag von etwa 4 % wird erzielt.

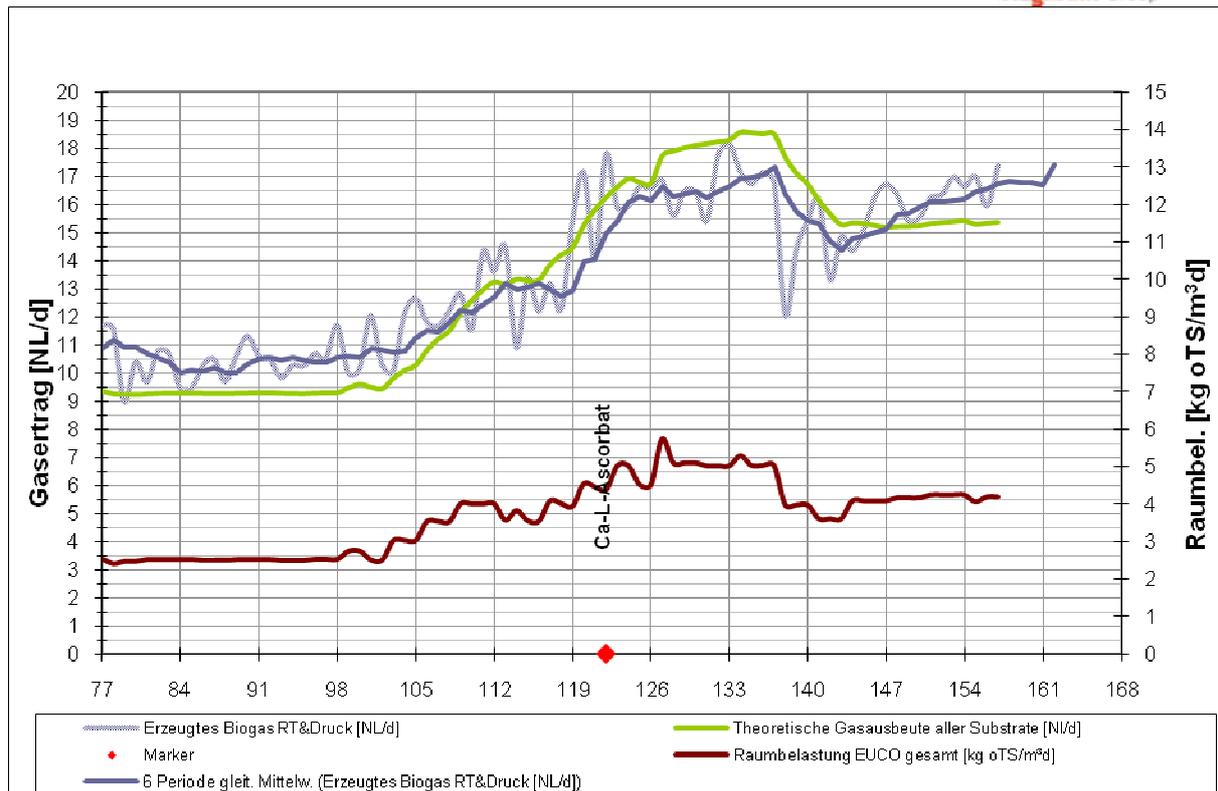


Abb. 16: Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des Reaktors 1 im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Bei den Fettsäuren zeigt sich ab Tag 119 ein deutlicher Anstieg (Abb. 17). Diese Säureproduktion wird durch Zugabe des Ca-L-Acrobats schlagartig zurück reguliert. Die Säuren steigen in den Folgewochen nochmals bis 500 mg/l Originalsubstanz an und pendeln sich gegen Ende des Betrachtungszeitraums auf kleiner 50 mg/l ein. Der pH-Wert bleibt in der gesamten Betrachtungsphase weitgehend stabil.

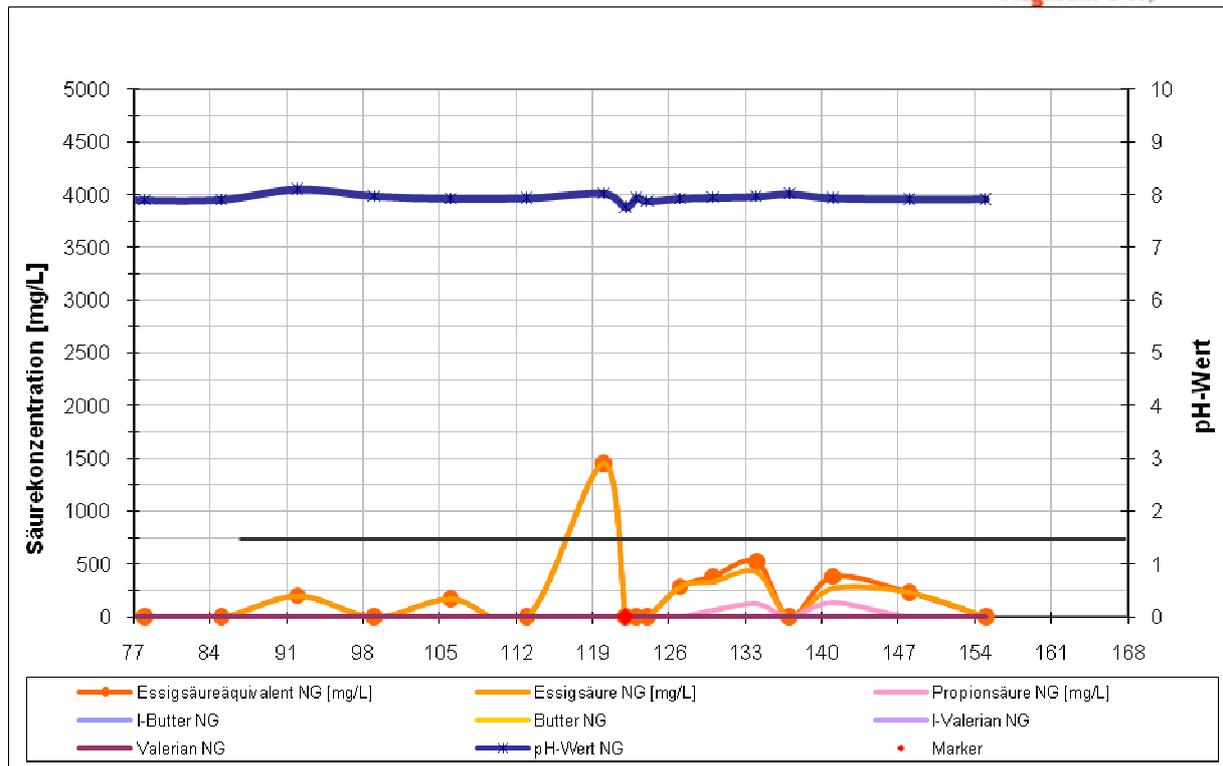


Abb. 17: Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren im Reaktor 1. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Die TS und die oTS steigen während der Anfahrphase langsam an und bleiben erst nach Zugabe des Ca-L-Ascorbats stabil (Abb. 18). Der Einfluss von Ca-L-Ascorbat auf das Redoxpotential wird im Betrachtungszeitraum nicht deutlich: Vor Zugabe befindet sich das Redoxpotential bereits bei etwa -500 mV. Allerdings steigt der Wert auch in der Folgezeit nicht höher als -430 mV, was von den Methanogenen toleriert werden kann. Bei der Betrachtung der Gaszusammensetzung fällt auf, dass ab dem Zeitpunkt der Reduktionsmittelzugabe ein Anstieg des Methangehaltes und des Schwefelwasserstoffgehaltes festgestellt werden kann (Abb. 19).

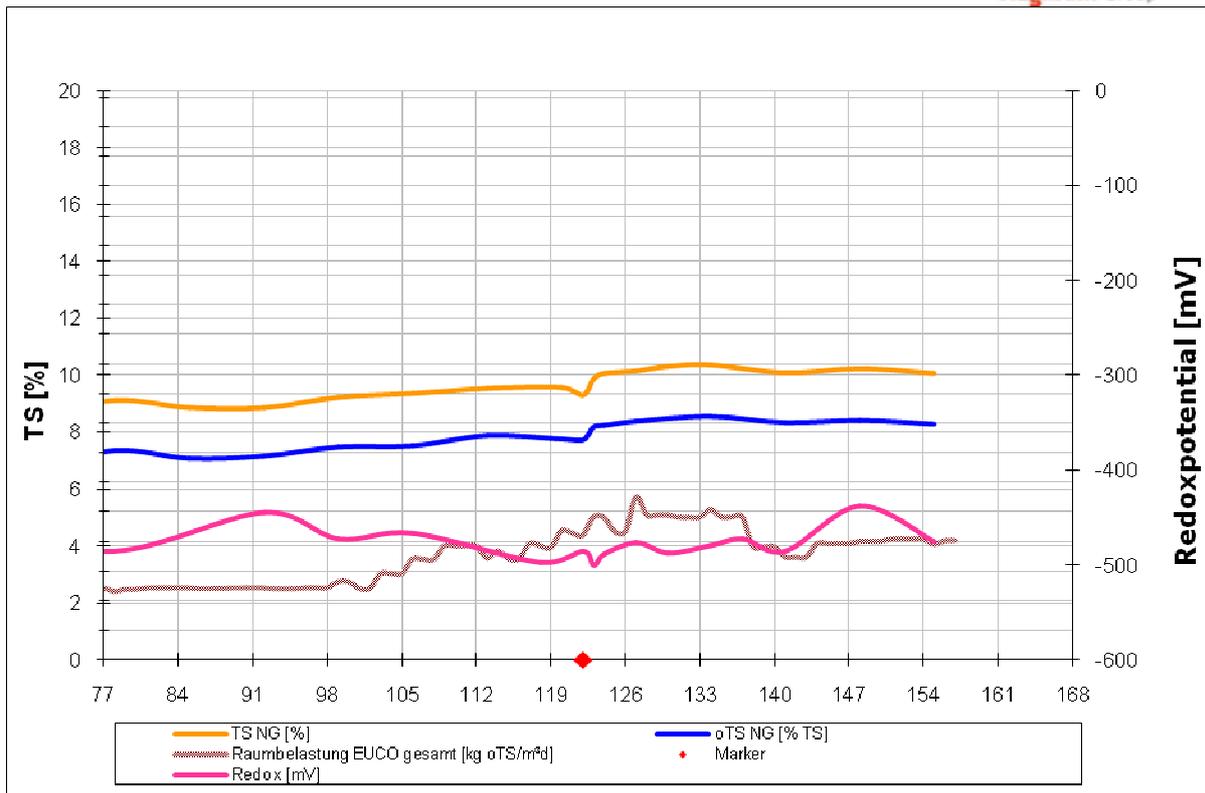


Abb. 18: Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im Reaktor 1. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

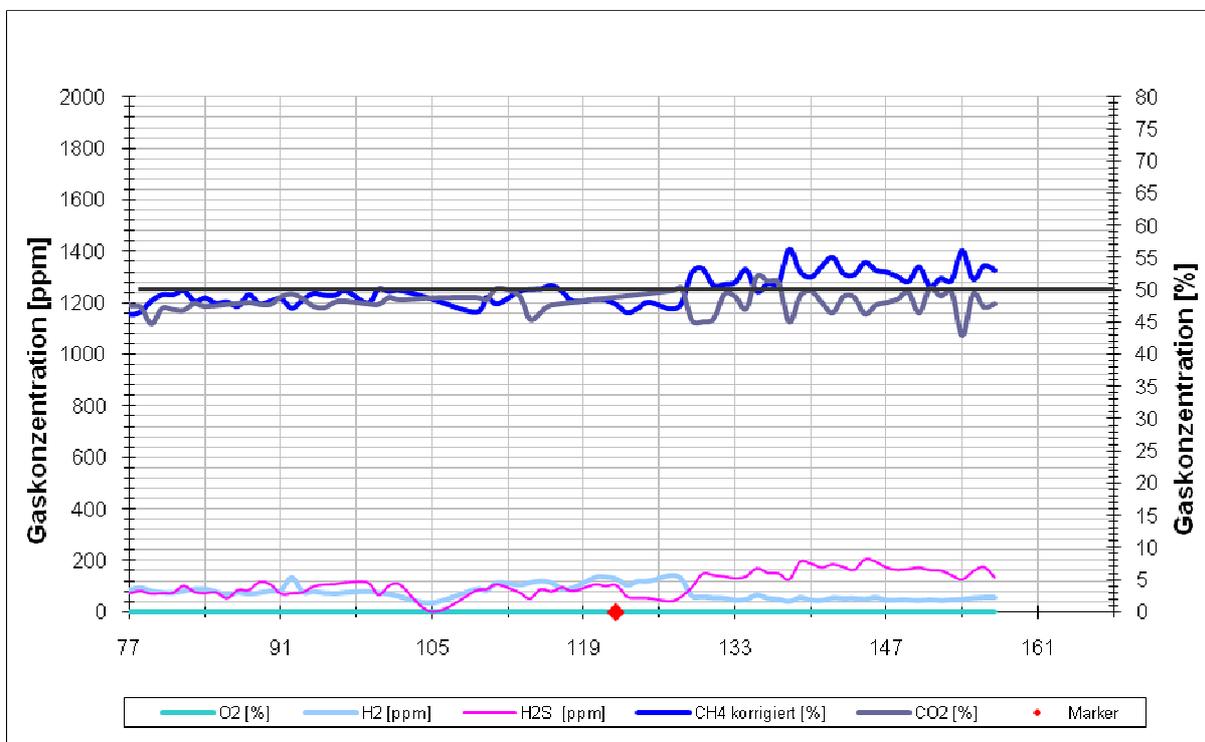


Abb. 19: Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im Reaktor 1. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

In einem weiteren Versuch in Reaktor 2 im 5l-Maßstab wird nach Zugabe von oben beschriebener Menge an Ca-L-Ascorbat auch noch Ascorbinsäure mit 0,5 g/l zugegeben. Auch hier zeigt sich, dass nach einer längeren Adaptionsphase die Gasproduktion trotz Belastung bei 4,5 kg oTS/m³*Tag wieder ansteigt und über der theoretisch erwarteten Gasmenge liegt (Abb. 20, ab Tag 147).

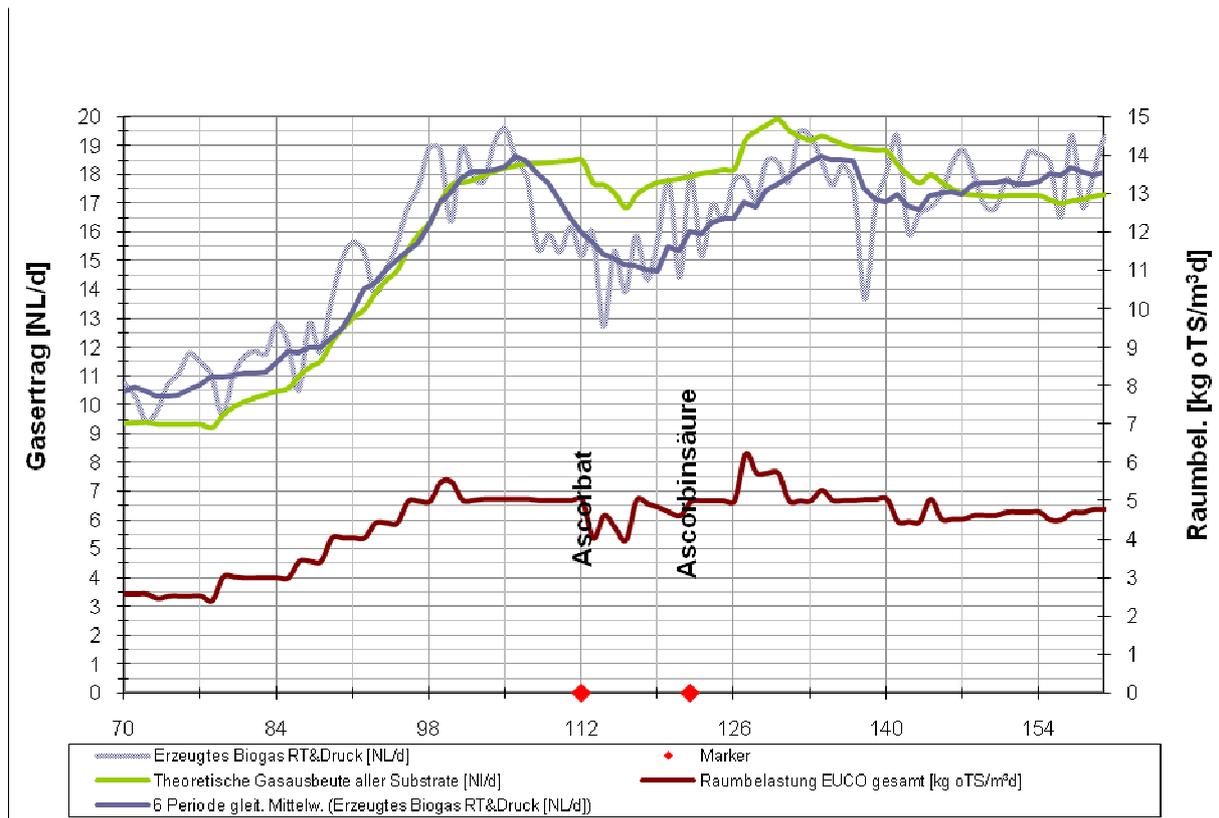


Abb. 20: Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des Reaktors 2 im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Der Einfluss der Reduktionsmittel auf den Verlauf der Fettsäuren erscheint hier deutlicher: Nach Zugabe des Reduktionsmittels kommt es zu einem kurzfristigen weiteren Anstieg der Konzentration der Fettsäuren, wohingegen nach vier Tagen die Konzentration der Säuren deutlich abfällt (Abb. 21). Der Verlauf der TS und oTS ist unauffällig, die des Redoxpotentials ebenfalls (Abb. 22). Auch hier kann nach Zugabe des Reduktionsmittels ein Anstieg der Gasqualität bzw. des Methangehaltes festgestellt werden (Abb. 23).

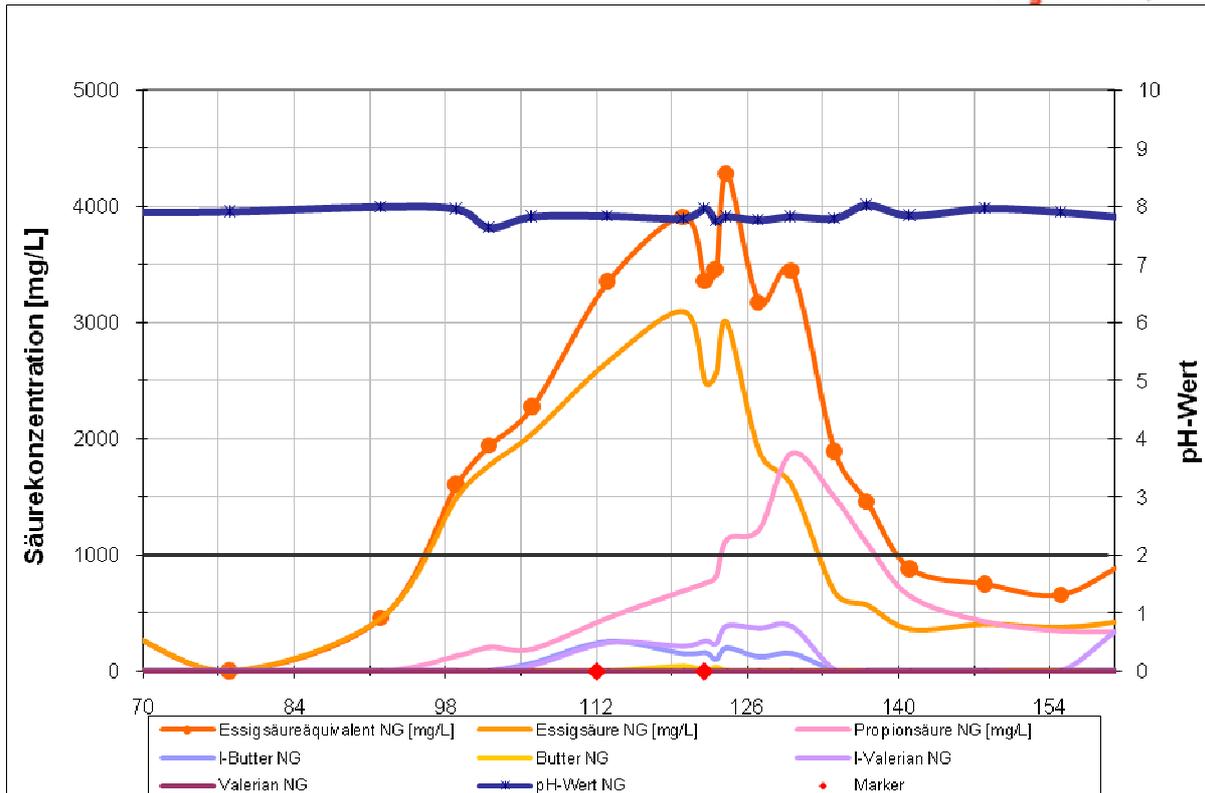


Abb. 21: Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren im Reaktor 2. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

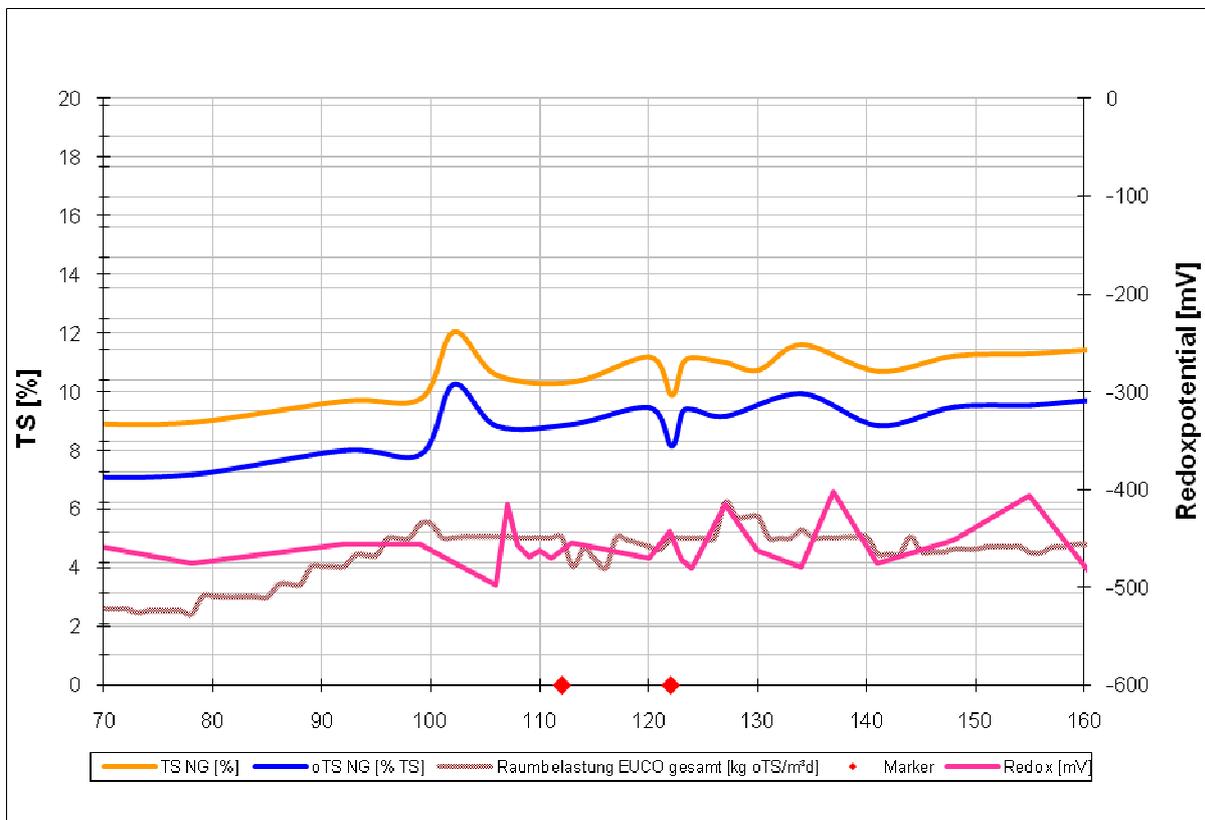


Abb. 22: Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im Reaktor 2. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

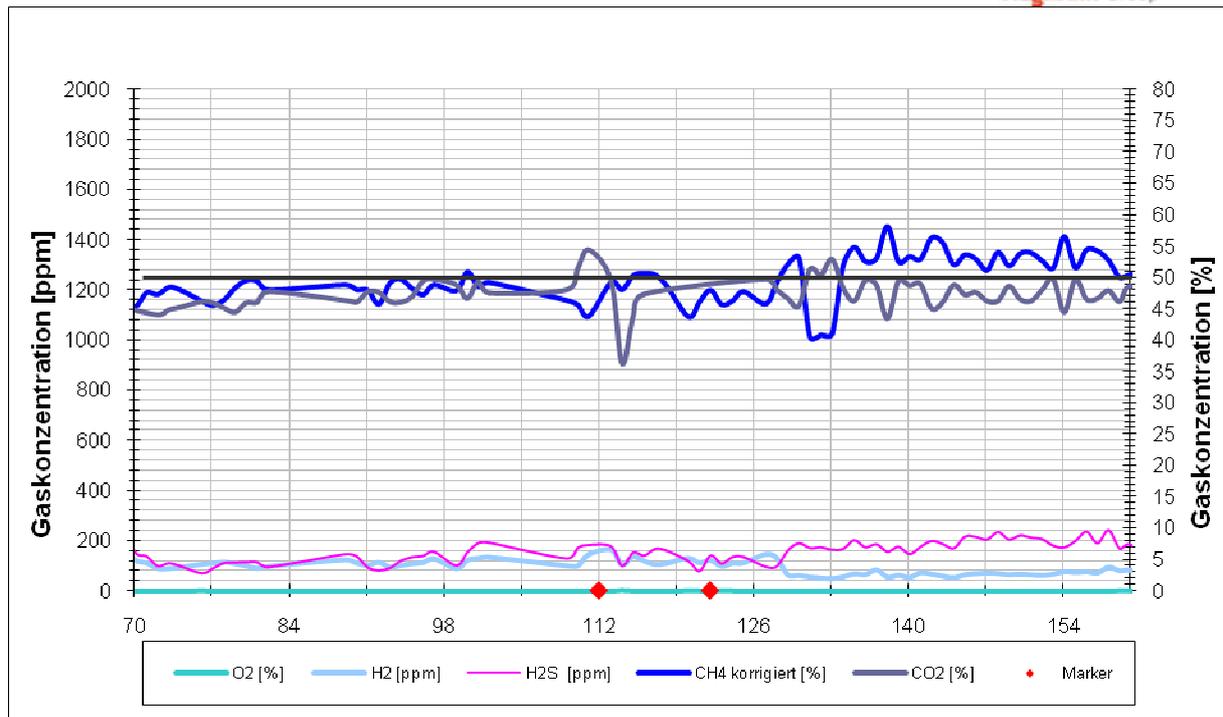


Abb. 23: Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im Reaktor 2. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

5.4.3.2 Einsatz von Lecithin

Der Einsatz von Lecithin in den Reaktor 7 führt gleich nach Zugabe (Tag 107) zu einem sofortigen Einbruch in der Gasproduktion (Abb. 24). Daraufhin wird fünf Tage später noch mit Natriumsulfid nachreduziert. Die Fettsäuren fallen nach Zugabe von Lecithin leicht (Abb. 25), nach Zugabe von Natriumsulfid stärker. Auffällig ist beim Redoxpotential, dass es nach Zugabe des Lecithins zu einem leichten Anstieg, d.h. zu elektropositiveren Werten kommt, welche sich allerdings bis zur nächsten Messung wieder regulieren. Das Redoxpotential zeigt einen kurzen Anstieg nach Zugabe von Lecithin, pendelt sich dann aber wieder bei etwa -570 mV ein. Die Zugabe von Natriumsulfid zeigt keinen Einfluss auf das Redoxpotential (Abb. 26). Die TS und oTS bleiben weitgehend unbeeinflusst durch die Reduktionsmittelzugabe. Auffällig bei der Betrachtung der Gaswerte ist, dass die Gasqualität, bzw. der Methananteil zunächst auch nach Zugabe der Reduktionsmittel verbessert wird, allerdings im weiteren Verlauf wieder zurückgeht. Was jeweils deutlich nach Zugabe der Reduktionsmittel zu sehen ist, ist ein Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration im Gas (Abb. 27).

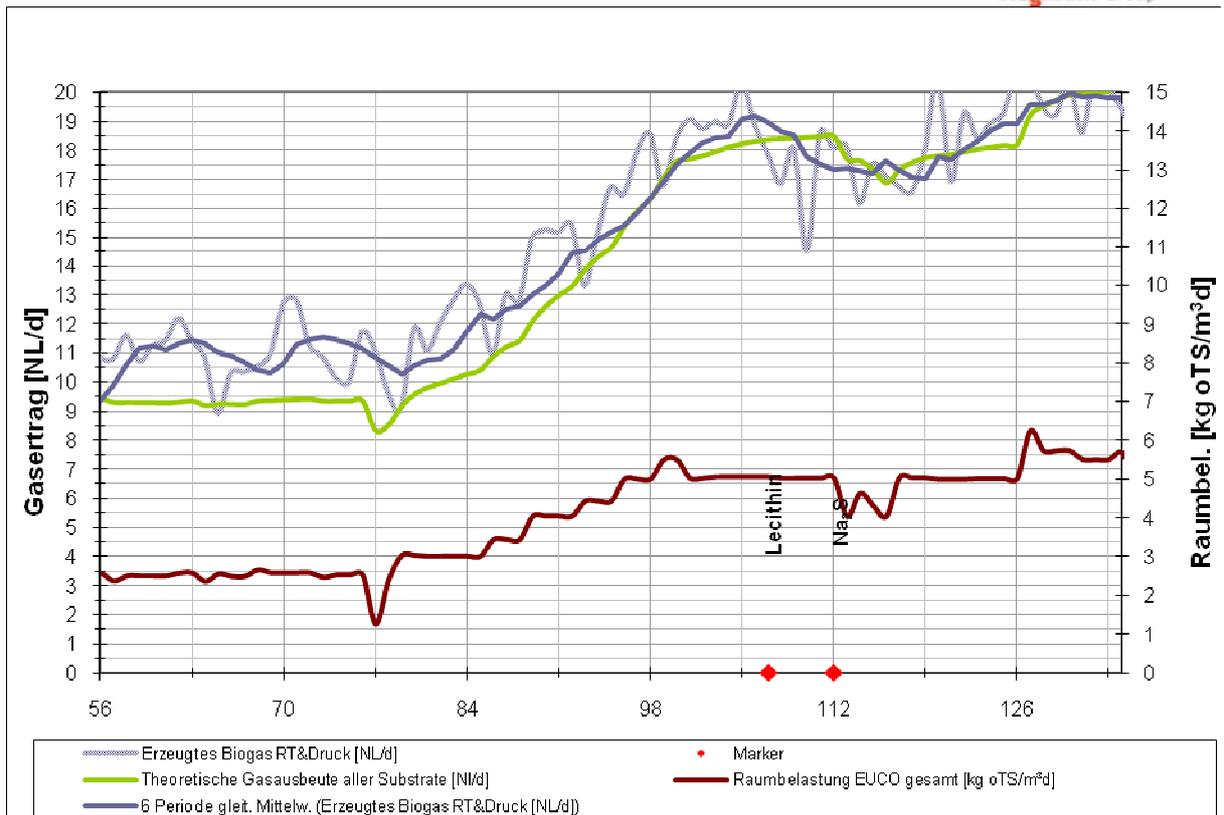


Abb. 24: Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des Reaktors 7 im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

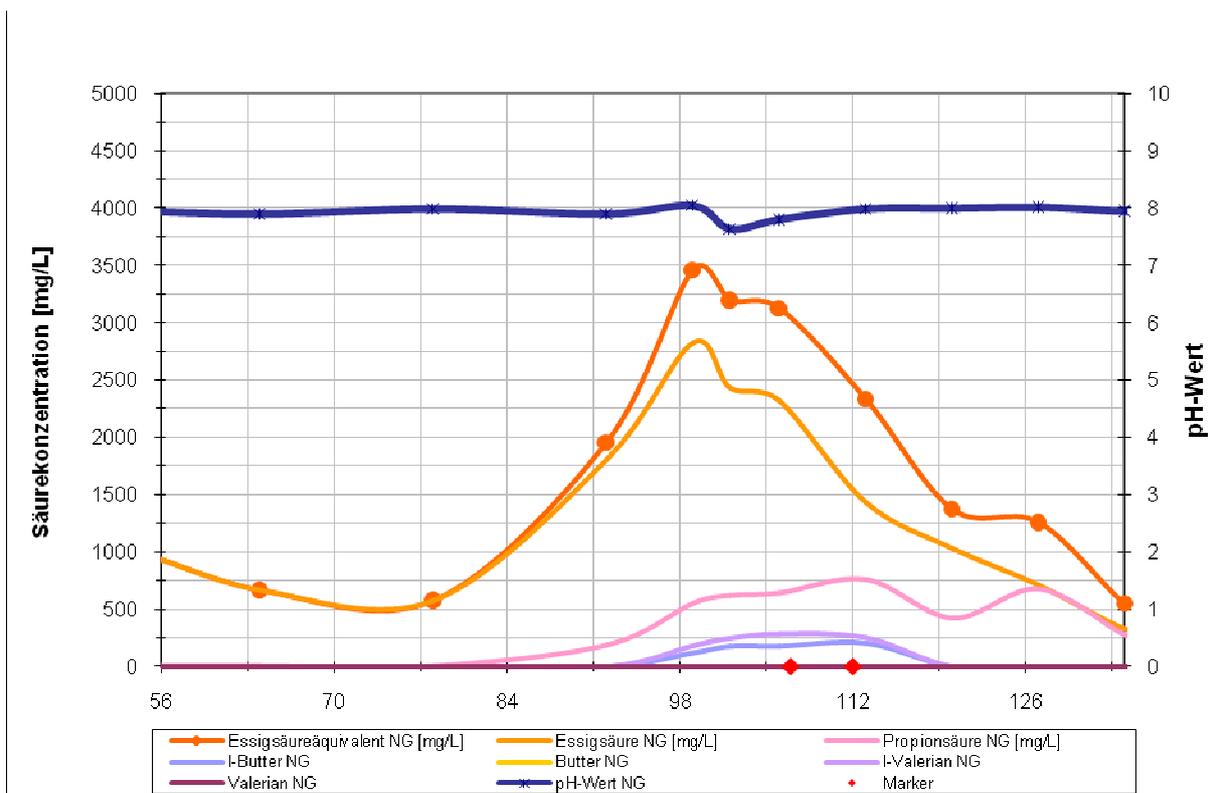


Abb. 25: Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren im Reaktor 7. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

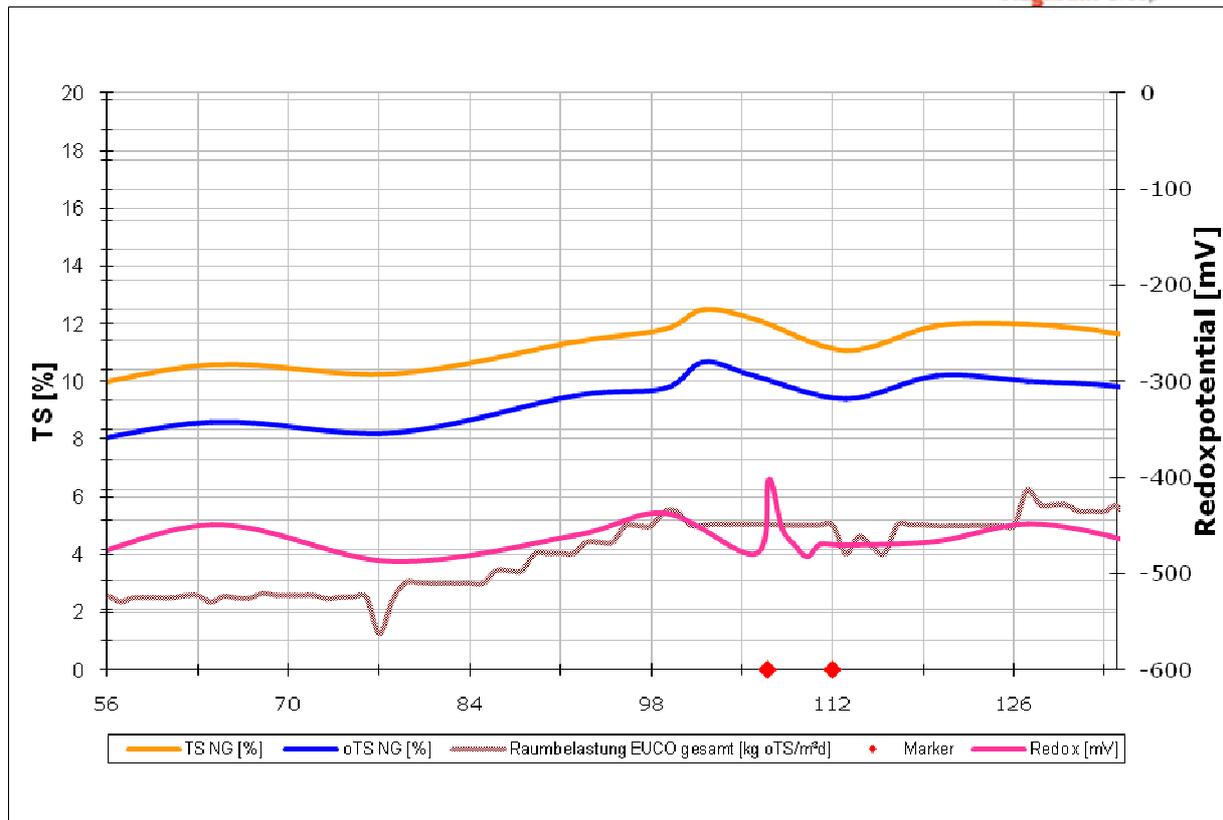


Abb. 26: Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im Reaktor 7. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

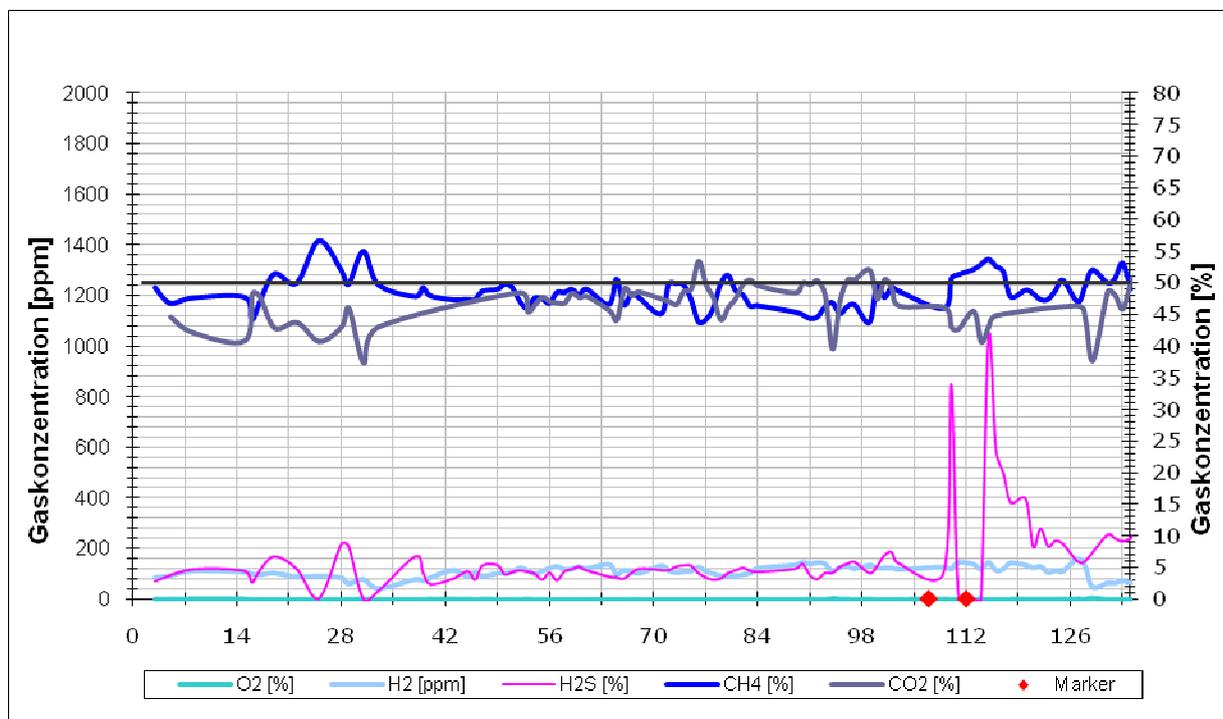


Abb. 27: Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im Reaktor 7. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

5.4.3.3 Einsatz von Natriumsulfid

Natriumsulfid wird in der mikrobiologischen anaeroben Medienzubereitung standardmäßig als Reduktionsmittel eingesetzt. Der Einsatz von Natriumsulfid wird aufgrund positiver Erfahrungen in Vorarbeiten (siehe Antrag) in zwei parallel betriebenen Reaktoren (3 und 6) eingesetzt. Exemplarisch sind die Daten von Reaktor 3 im Folgenden dargestellt. Bei beiden Systemen kommt es durch die stetige Steigerung der Raumbelastung zu einer Überladung des Systems. Die Gasproduktion sinkt unter den Theoriewert (Abb. 28), Säureproduktion tritt auf (Abb. 29), das Redoxpotential wird elektropositiver (Abb. 30).

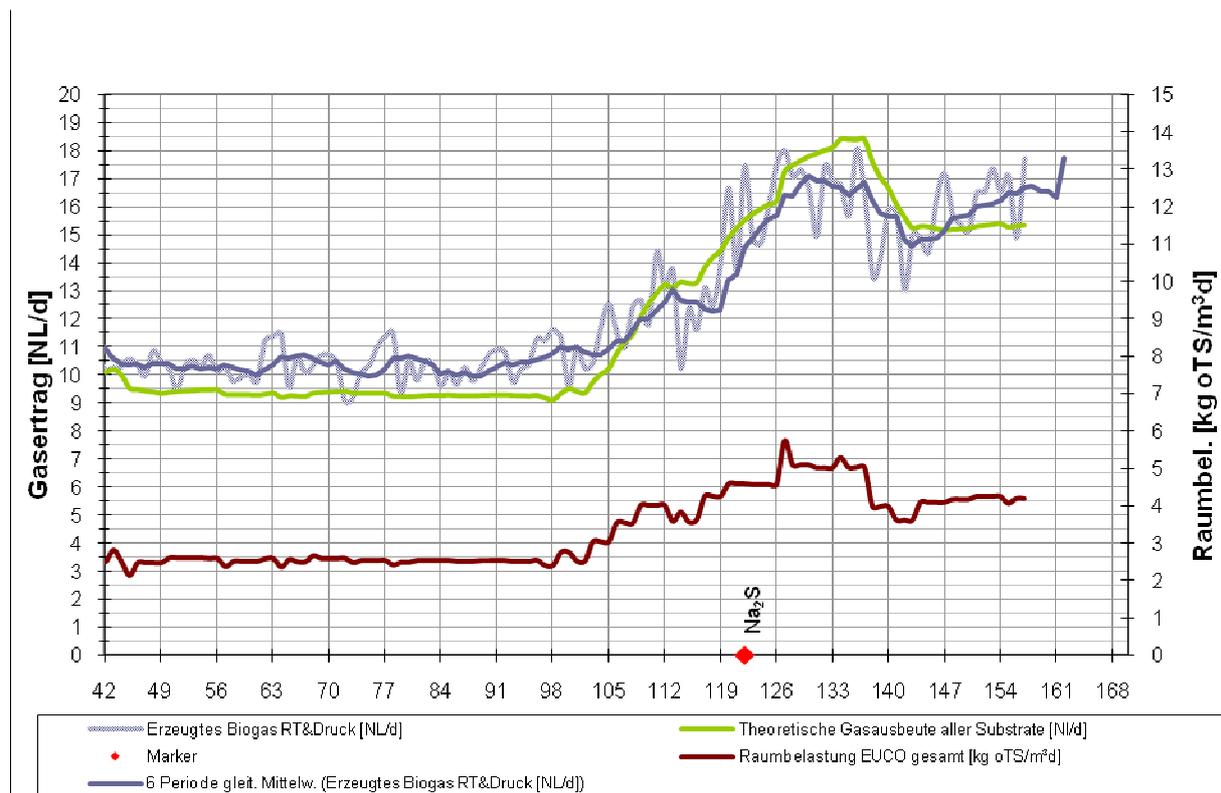


Abb. 28: Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des Reaktors 3 im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Nach Zugabe des Reduktionsmittels kann die Raumbelastung noch weiter bis zu 5 kg oTS/m³*Tag gesteigert werden, der Gasertrag bleibt zunächst unter dem Theoriewert. Ab Tag 137 wird die Belastung erneut auf 4 kg oTS/m³*Tag zurückgenommen, ab Tag 142 geht die Gasproduktion deutlich nach oben. Ein Gasmehrertrag von etwa 10 % gegenüber dem Theoriewert wird erreicht (Abb. 28).

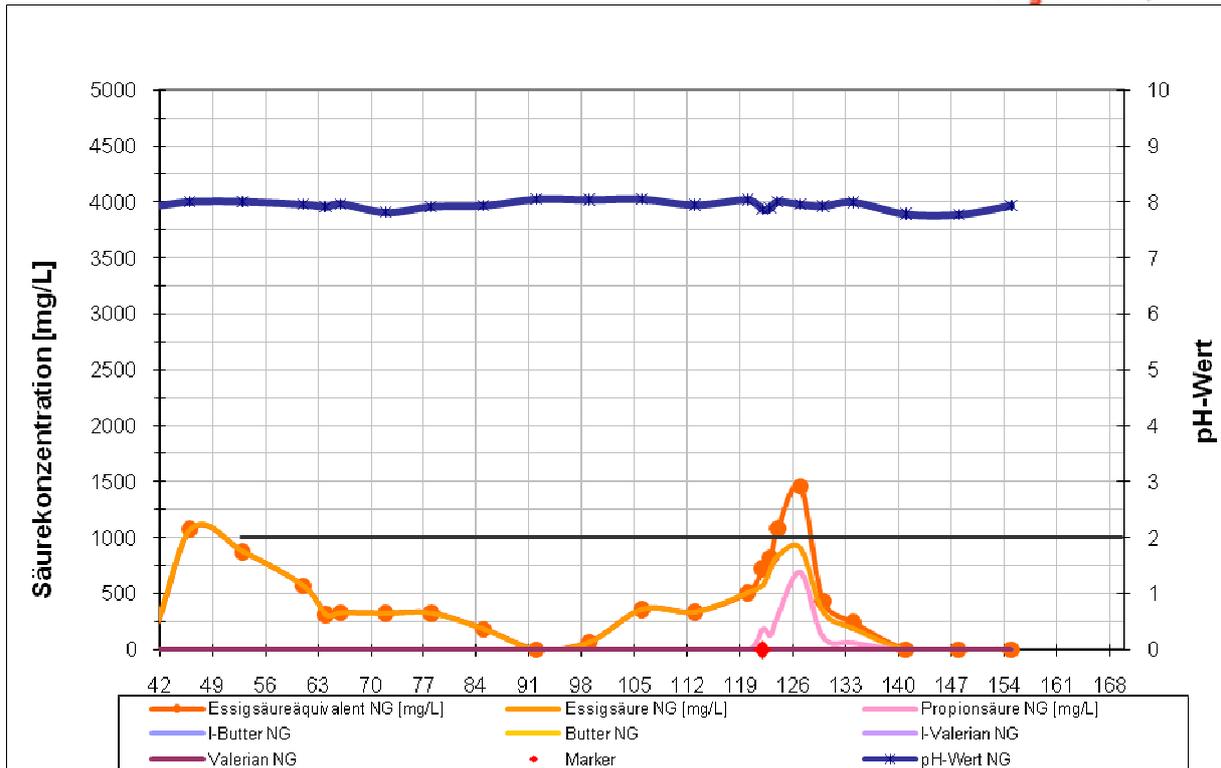


Abb. 29: Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren im Reaktor 3. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Die Fettsäuren steigen nach Reduktionsmittelzugabe zunächst an (Abb. 29), sinken jedoch dann ab Tag 127 ab, bei gleichbleibender Raumbelastung von $5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{Tag}$. Nach Zugabe von Natriumsulfid ist eine Abnahme des pH-Wertes um 0,1 Punkte zu verzeichnen, welche aber bei der nächsten Probe wieder ausgeglichen ist.

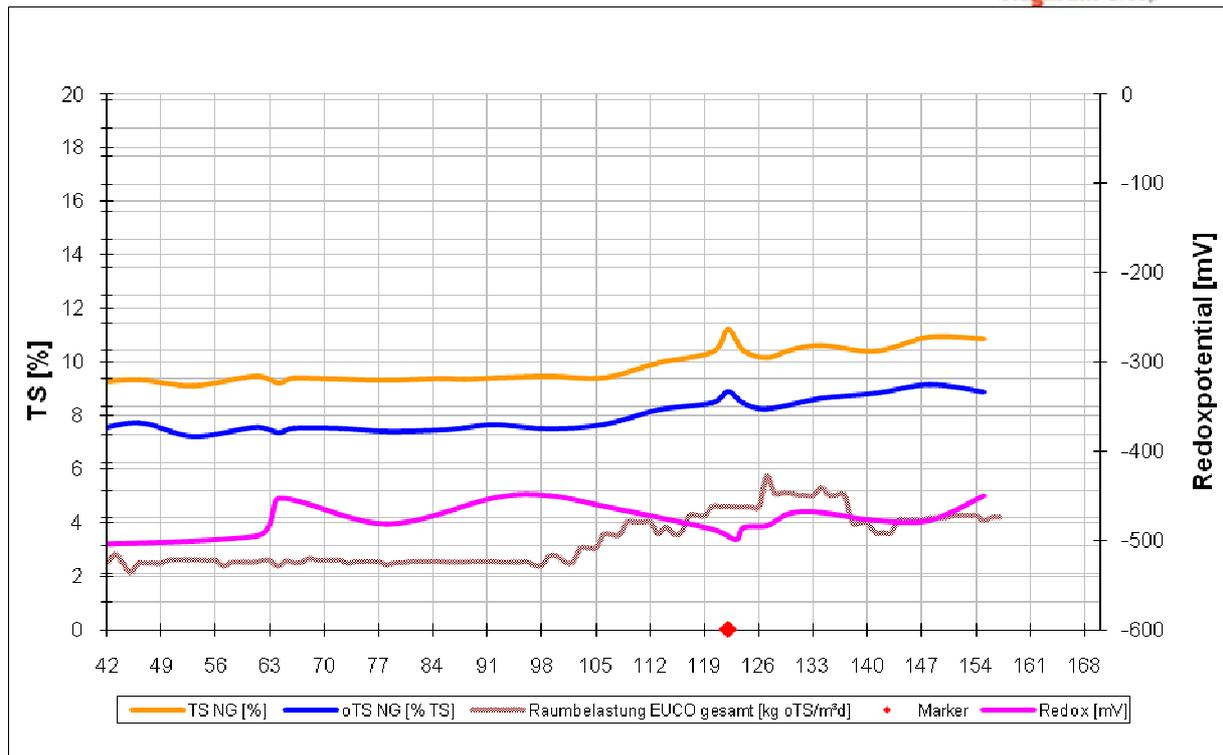


Abb. 30: Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im Reaktor 3. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Beim Verlauf des Redoxpotentials ist eine starke Beeinflussung durch das Natriumsulfid zu erkennen. Nach Zugabe von Natriumsulfid ist eine Reduktion des Redoxpotentials auf -500 mV zu erkennen. Dieses verändert sich in den Folgetagen wieder in Richtung elektropositivere Werte auf -470 mV (Abb. 30).

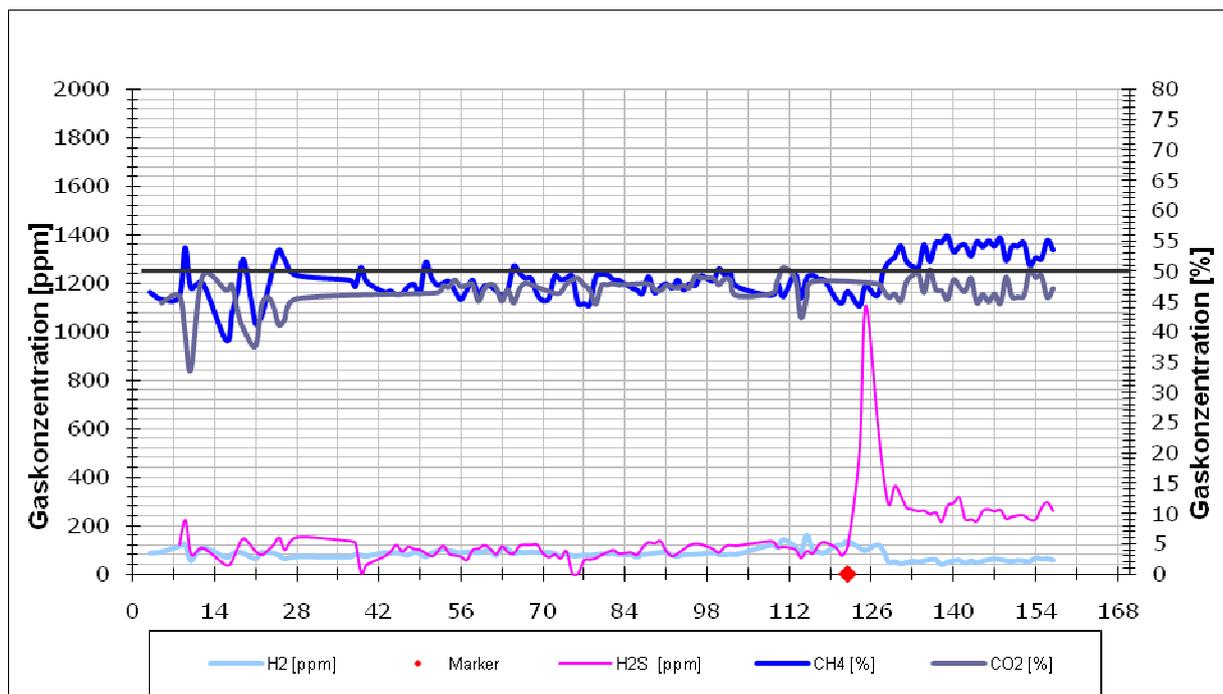


Abb. 31: Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im Reaktor 3. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Nach Zugabe des Reduktionsmittels ist auch eine Steigerung in der Gasqualität hinsichtlich der Methankonzentration zu erkennen (Abb. 31).

5.4.4 Heilungsversuche (Arbeitspaket 4.4)

Der laufende Betrieb der 30m³-Anlage zeigte Instabilität. Bei der Messung der Redoxpotentiale kann eine Abweichung von den aus dem Technikum und aus der Literatur ermittelten Grenzwerten. Daher wird im 30m³-Maßstab versucht, Natriumsulfid als Reduktionsmittel einzusetzen und damit eine Stabilisierung des Prozesses zu erzeugen.

Die Anlage wird über einen Zeitraum von 50 Tagen bei einer abnehmenden Raumbelastung von anfänglich 7 kg oTS/m³*d betrieben (Abb. 32). Aufgrund Anreicherung von flüchtigen Fettsäuren sowohl auf der Beschickerseite, als auch auf der Auslaufseite (Abb. 33 und 34) wird die Raumbelastung bis auf 3 kg oTS/m³*d zurückgenommen (Abb. 32). Der Gasertrag sinkt im Zeitraum der hohen Säurebelastung (Abb. 32, Tag 675 bis Tag trotz rückläufiger Raumbelastung bis zu 30% unter den theoretisch erwarteten Wert von Maissilage (Abb. 32). Der pH-Wert sinkt in diesem Zeitraum auf unter 6,0 (Abb. 33). Im Auslauf bleibt der pH-Wert im gesamten Untersuchungszeitraum weitgehend stabil (Abb. 34).

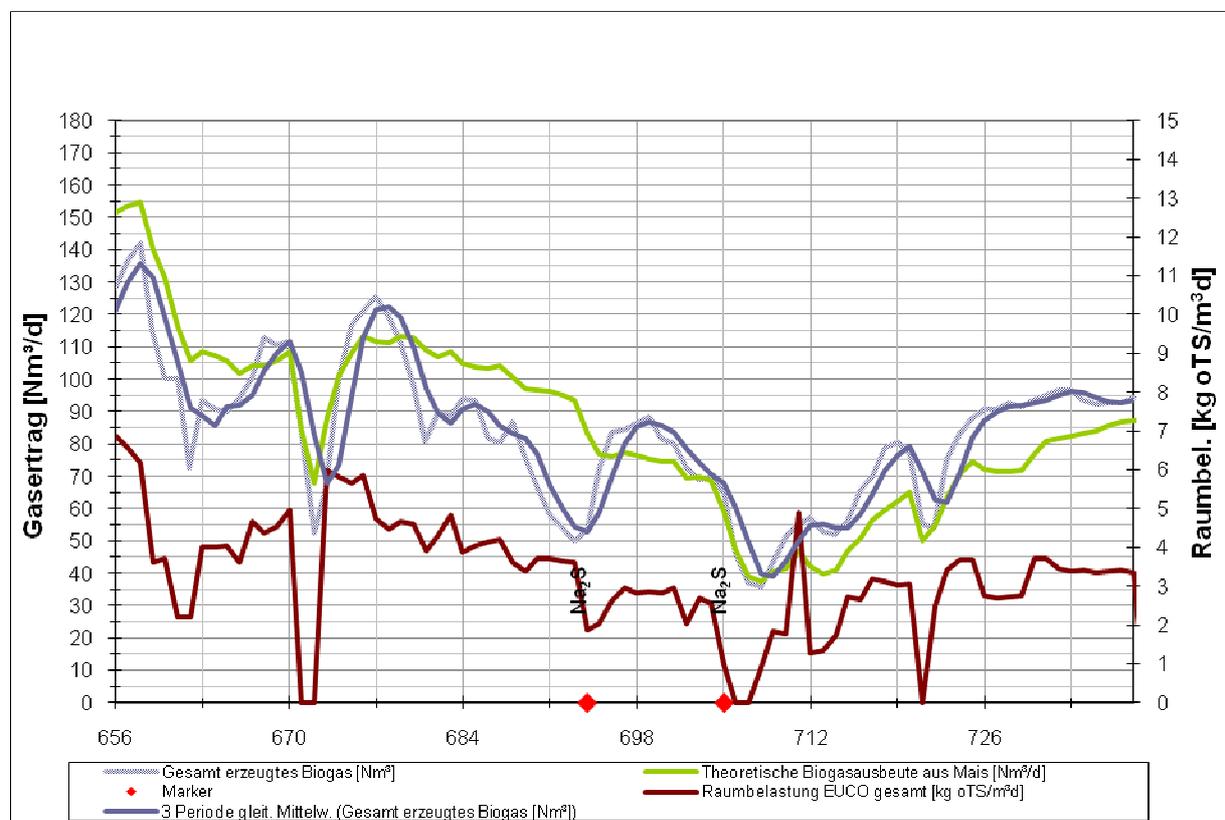


Abb. 32: Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des 30m³-Reaktors im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

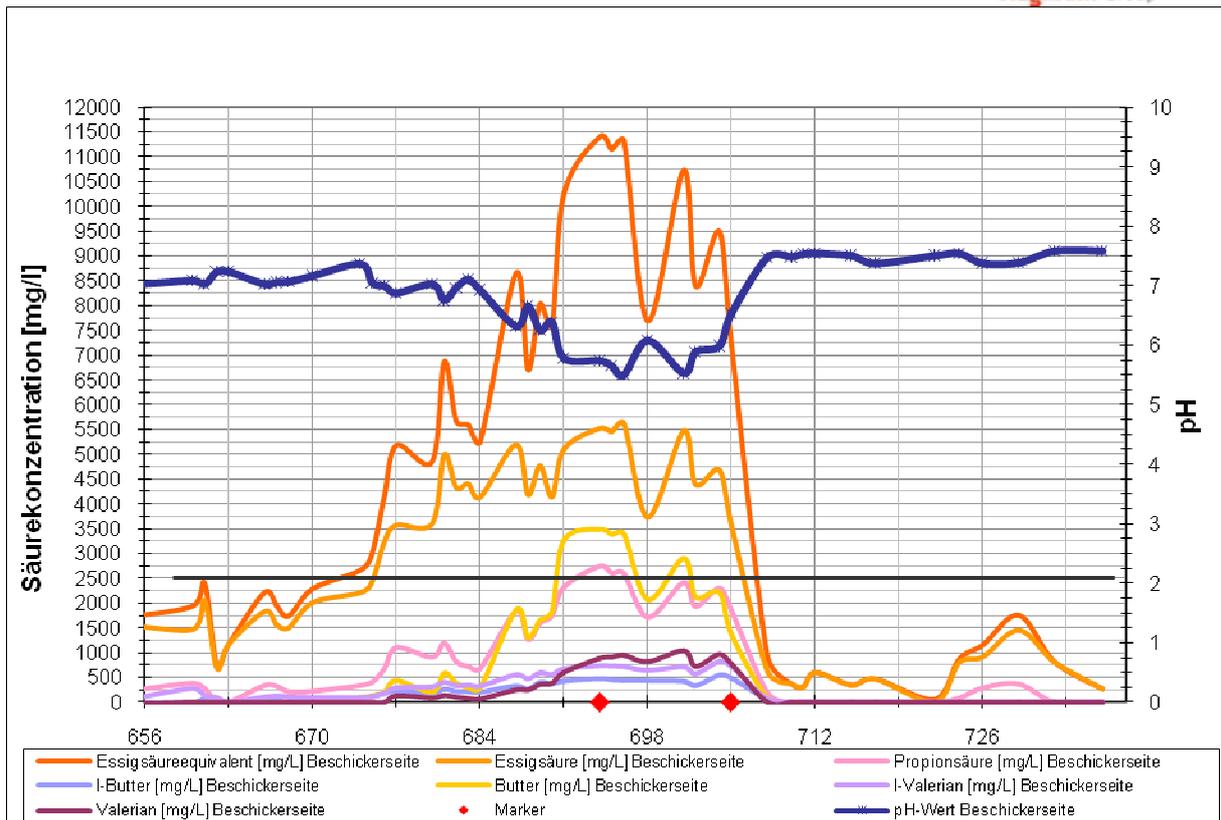


Abb. 33: Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren und des pH-Wertes auf der Beschickerseite im 30m³-Reaktor. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

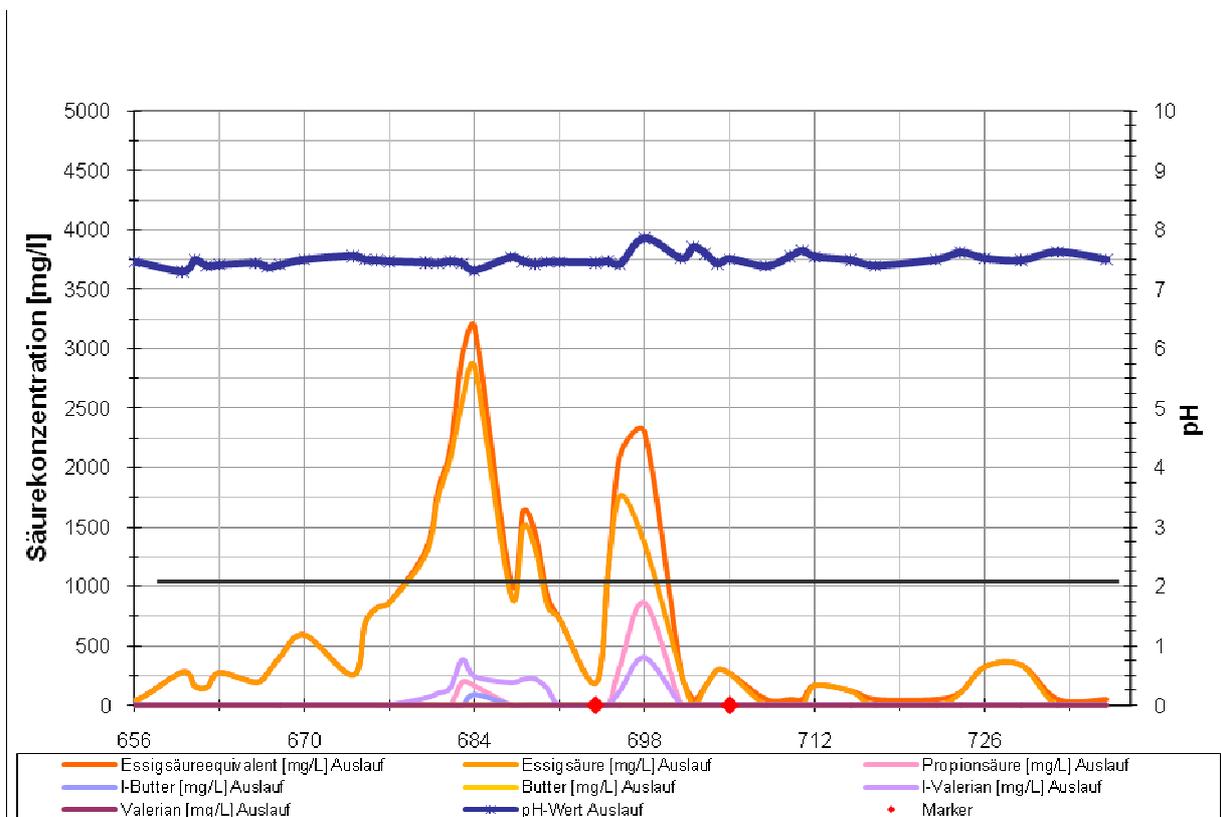


Abb. 34: Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren und des pH-Wertes auf der Auslaufseite im 30m³-Reaktor. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Aufgrund der massiven Störung wird am Tag 693 mit Natriumsulfid reduziert. Die flüchtigen Fettsäuren auf der Beschickerseite und auch auf der Auslaufseite werden abgebaut (Abb. 33, Abb. 34). Der Gasertrag steigt sofort nach Reduktion auf den theoretisch ermittelten Sollwert der Maissilage (Abb. 32), bzw. bis zu 10% über den theoretisch ermittelten Wert. Der pH-Wert stabilisiert sich auf der Beschickerseite (Abb. 33). Bei Betrachtung der Trockensubstanzanteile kann ein Abbau nach Zugabe des Reduktionsmittels auf der Beschickerseite nachgewiesen werden (Abb. 35).

Auffällig bei der Betrachtung des Redoxpotentials ist, dass diese auf der Auslaufseite über den gesamten Zeitraum weitgehend stabil bleibt, wohingegen das Redoxpotential der Proben auf der Beschickerseite stark elektropositiv bis zu Werten von -220 mV wird. Durch Reduktion mit Natriumsulfid reguliert sich das Redoxpotential und sinkt wieder auf Werte um die -400 mV und elektronegativer (Abb. 35).

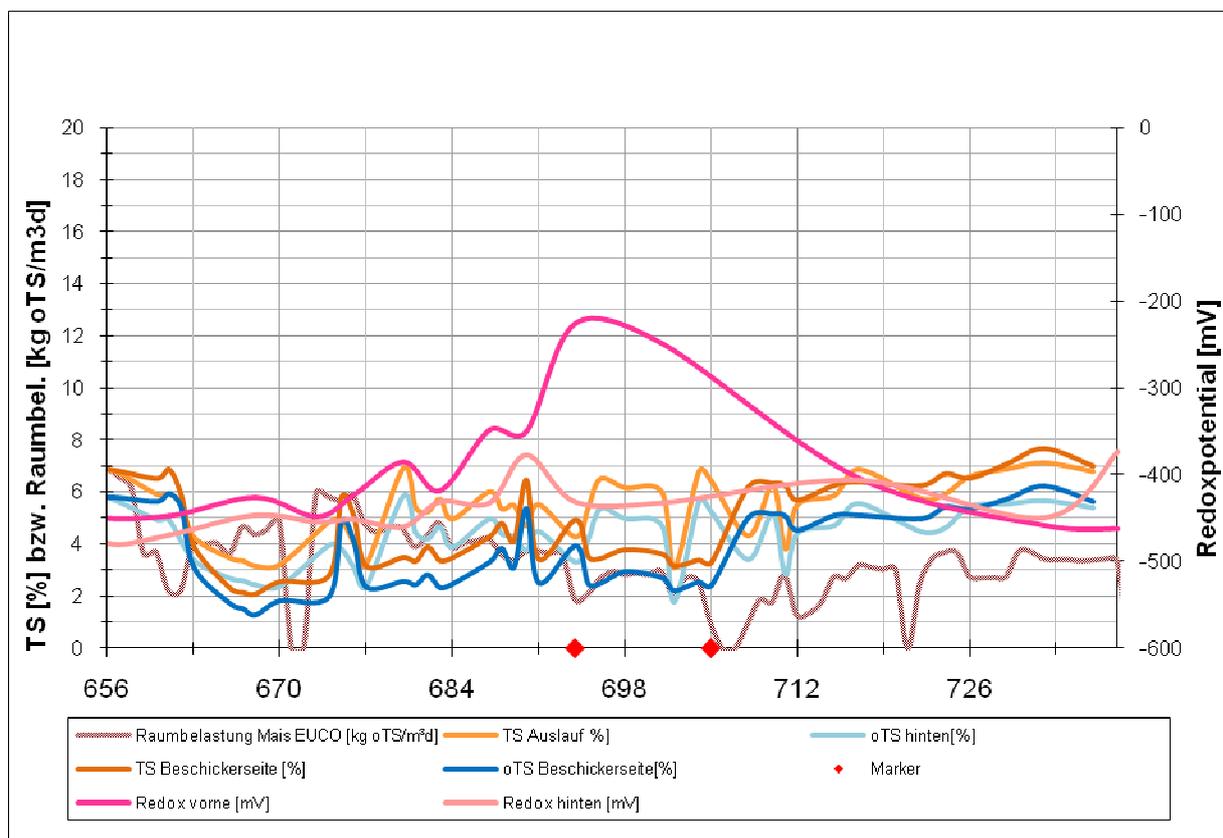


Abb. 35: Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im 30m³-Reaktor. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Vor Zugabe des Reduktionsmittels bewegt sich der Methananteil um die 50%. Bei der massiven Anhäufung von flüchtigen Fettsäuren um den Tag 673 geht der Anteil von Methan im produzierten Gas auf bis zu 43% zurück (Abb. 36).

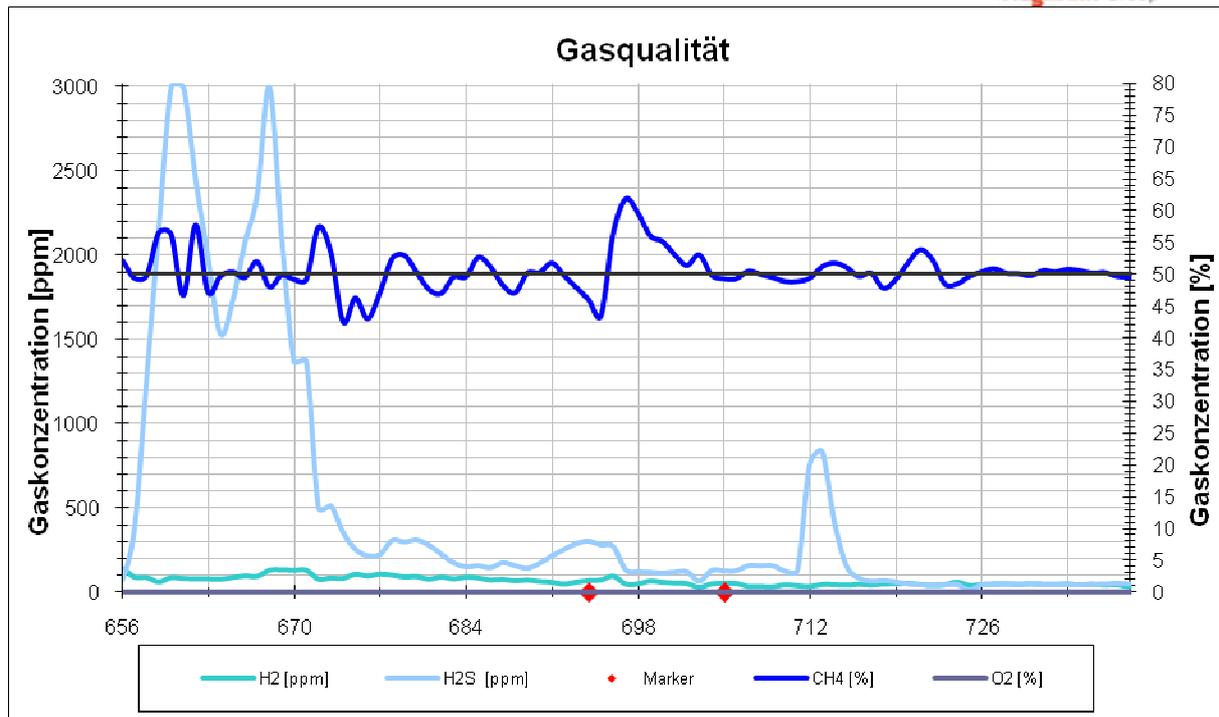


Abb. 36: Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im 30m³-Reaktor. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Nach Zugabe vom Natriumsulfid kann ein Anstieg in der Methankonzentration im produzierten Biogas nachgewiesen werden. Des Weiteren wird ein Anstieg in der Schwefelwasserstoffkonzentration beobachtet, welcher bei der ersten Zugabe am selben Tag auftritt, nach der zweiten Zugabe erst nach sechs Tagen. Die Schwefelwasserstoffkonzentration im entstehenden Biogas sinkt innerhalb von drei Tagen nach dem Anstieg wieder auf den ursprünglichen Wert (Abb. 36).

Nach Reduktion mit Natriumsulfid stabilisiert sich die Biologie der 30m³-Anlage. Die Raumbelastung kann bei 3 kg oTS/m³*d gehalten werden. Die hohen Gasausbeuten belegen eine hohe Abbaueffizienz.

5.4.5 Praxisversuch (Arbeitspaket 5)

Für den Praxisversuch wird eine Biogasanlage ausgewählt, welche im Projektzeitraum eine Störung aufweist. Der Einsatz eines Reduktionsmittels zur Verbesserung der Stabilität im biologischen System findet nur dann statt, wenn die Prozessstörung auf eine Veränderung der Redoxpotentials im Reaktor zurückzuführen ist. Da dies nicht vorhersehbar ist, kann die Messung des Redoxpotentials nicht vor und nach Zugabe des Reduktionsmittels an der Anlage durchgeführt werden. Standardmäßig sind die Anlagen, die in der Betreuung der Schmack Biogas Service GmbH sind, nicht mit einer online-Redoxmessung ausgestattet.

Als Reduktionsmittel wird für den Praxistest die Ascorbinsäure ausgewählt. Im Technikumsmaßstab zeigt sich Natriumsulfid als besonders geeignet, allerdings kann dieses Reduktionsmittel aufgrund der Wassergefährdung, der Giftigkeit und des massiven Anstiegs der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas nach Zugabe in der Praxis hier nicht eingesetzt werden.

Die ausgewählte Anlage ist ein Grubenfermenter bestehend aus einem 1500 m³ großem Rundbehälter und einem 2000 m³ Endlager. Die Anlage wird vorrangig mit Rindergülle betrieben. In der 22. Kalenderwoche kommt es zu einem massiven Einbruch der Leistung bei gleichbleibender Zudosierung. Die Analyse einer Probe aus dem Fermenter zeigt keine Auffälligkeit hinsichtlich der flüchtigen Fettsäuren, der Stickstoffkonzentration und der Spurenelementversorgung. Die Messung des Redoxpotentials mit der WTW-Labormesseinheit zeigt einen Wert von nur -340 mV. Ascorbinsäure als Reduktionsmittel wird in der im Labor getesteten Konzentration von 0,5 g/l (berechnet auf den 1500 m³-Fermenter) in der 22. Kalenderwoche eingesetzt. Das Material wird direkt in den Fermenter zudosiert. Eine leichte Schaumbildung wird beobachtet. Im Gegensatz zu den Laborexperimenten wird hier weder eine Absenkung des Redoxpotentials im Fermenter gemessen, noch kann direkt nach Zugabe des Reduktionsmittel ein Anstieg des CO₂-Anteils im Gas gemessen werden. Auch der im Technikum beobachtete Anstieg des Methananteils nach einigen Tagen nach Zugabe wird im entstehenden Biogas nicht beobachtet.

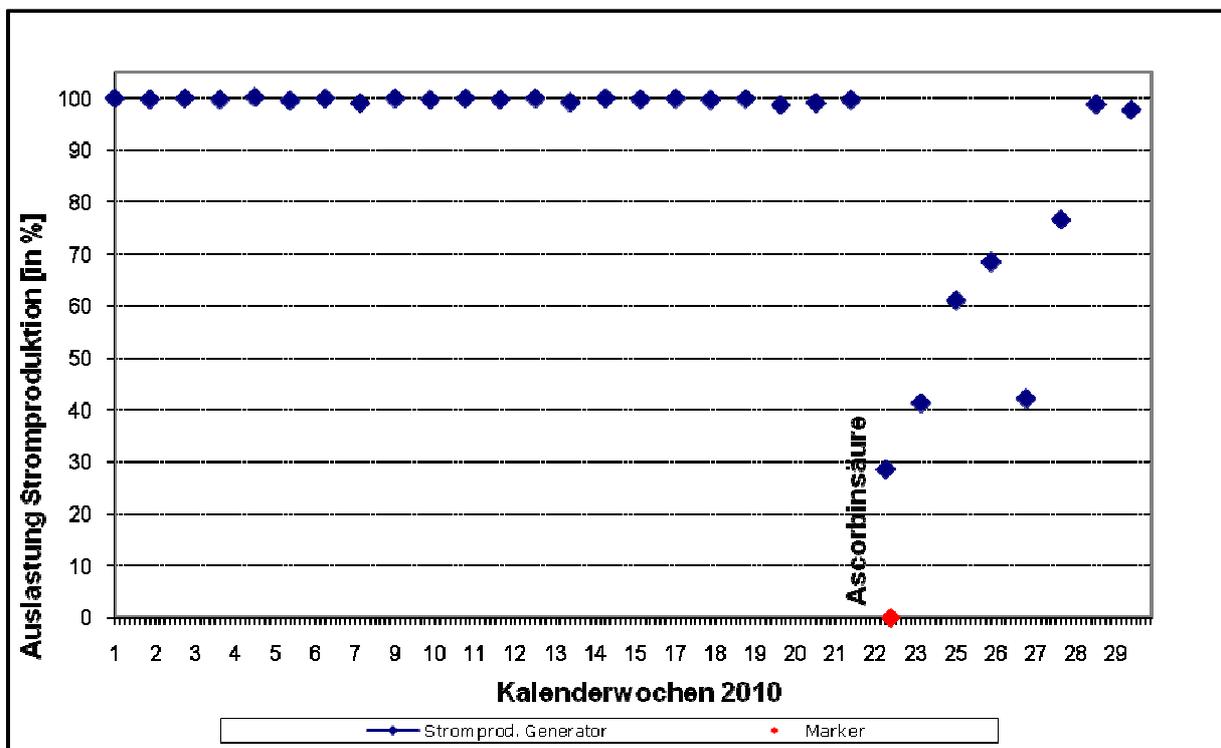


Abb. 37: Graphische Darstellung der Auslastung der Biogasanlage Wattendorf im Beobachtungszeitraum. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

Nach Aussage des Betreibers kann direkt nach Zugabe des Reduktionsmittels keine Verbesserung der Anlagenleistung nachgewiesen werden (Abb. 37).

6 Diskussion der Ergebnisse

Eine kontinuierlich hohe und stabile Auslastung sichert den wirtschaftlichen Betrieb einer Biogasanlage für den Betreiber. Mit der Erfassung unterschiedlicher Anlagenparameter wird gewährleistet, dass weder eine Überlastung noch eine Unterbelastung des biologischen Systems auftritt. Bislang erfasste Parameter, wie z.B. der pH-Wert und die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren spiegeln den Status des Systems zwar wider, jedoch kann auf diese Parameter direkt nur sehr aufwendig bzw. indirekt z.B. durch Zugabe von puffernden Substanzen oder durch Reduktion der Füttermenge Einfluss genommen werden.

Das Redoxpotential spielt in der anaeroben Vergärung eine zentrale Rolle: die Methanogenese, der letzte Schritt der anaeroben Vergärung, findet nur bei elektronegativem Redoxpotential statt, da die daran beteiligten Mikroorganismen, die methanogenen Archaeen, strikte Anaerobier sind und nur unter Ausschluss von Luftsauerstoff ihren Stoffwechsel betreiben. Die Redoxpotentiale, die in stabil betriebenen Fermenter gemessen werden, liegen bei Redoxpotential-Werten von kleiner -350 mV bis zu -550 mV.

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, ob und inwieweit Einfluss auf das Redoxpotential genommen werden kann: Eine Möglichkeit, das Redoxpotential eines Prozesses zu beeinflussen ist es, durch Fütterung von Einsatzstoffen, welche ein elektronegatives Redoxpotential aufweisen, die Reduktionskraft im Fermenter zu verändern. Es zeigt sich, dass beispielsweise Maissilage, welche sich aufgrund der hohen Gaserträge und der geringen Ligninanteile sehr gut für den Einsatz im Biogasprozess eignet, ein relativ geringes elektronegatives Redoxpotential aufweist. Auch verschiedene Gräser, wie z.B. Klee gras, zeigen gering elektronegative Werte des Redoxpotentials. Andererseits haben Senf oder Rettich besonders elektronegative Redoxpotentiale, so dass sich diese Zwischenfrüchte besonders förderlich auf die Einstellung optimaler Bedingungen im anaeroben Reaktor auswirken könnten.

Im stabil betriebenen Biogasprozess bleibt das Redoxpotential bei gleichbleibendem Einsatzstoff weitgehend konstant. Vermutlich ist bei Einbringung des Substrates zunächst in der Hydrolyse das Redoxpotential noch nicht maßgeblich, da an dieser Stufe des mikrobiellen Abbaus vor allem mikroaerophile und aerotolerante Mikroorganismen

beteiligt sind. Diese können auch bei elektropositiven Redoxpotentialen ihren Stoffwechsel betreiben und erzeugen durch ihren Metabolismus selbst Reduktionskraft im Reaktor. Die nachgeschalteten Schritte des anaeroben Abbaus finden dann im strikt anaeroben Milieu statt.

Das Redoxpotential wird zusätzlich zur Einsatzstoff-Art auch durch variierende Füttermengen beeinflusst. In den vorgestellten Technikumsversuchen wird bei starken Futterschwankungen oder bei Erhöhung der Raumbelastung beobachtet, dass das Redoxpotential elektropositiver wird. Möglicherweise sind bei Fütterungsschwankung bzw. Überfütterung die ersten Schritte des Abbaus überlastet; der Metabolismus der Mikroorganismen kann nicht wie im stabilen Betrieb ablaufen und Zwischenprodukte, die zur Erhöhung der Reduktionskraft im Fermenter beitragen, werden nicht produziert. Dadurch nimmt das Redoxpotential elektropositivere Werte an. Die Methanogenese kann nicht mehr optimal ablaufen. Ein Eingreifen mit Hilfe von Substraten, die von sich aus nur gering elektronegativer sind, trägt vermutlich nur wenig zur Verbesserung des Systems bei, da das Substrat erst durch die vorgeschalteten Stufen abgebaut werden muss. Eine Einstellung des Redoxwertes über die Substrate kann daher nur zeitverzögert und aufgrund der geringen elektronegativen Werte nur in geringem Maße stattfinden.

Die Einstellung des Redoxpotentials mit chemischen Zusatzstoffen, im Gegensatz zu den Substraten, beeinflusst das Redoxpotential im Reaktor direkt, ohne dass zuerst die Schritte der Hydrolyse durchlaufen werden müssen. In Technikumsversuchen wird gezeigt, dass der Gärprozess durch Zusatz eines Oxidationsmittels instabil wird und dass die Veränderung des Redoxpotentials hin zu elektropositiveren Werten zu massiven Störungen im anaeroben Abbau führt: Die zweimalige Zugabe von Mangan-Oxid führt zur Halbierung der Gasproduktion im Fermenter. Auch die Trockensubstanz und die organische Trockensubstanz steigen massiv an, weil durch die Veränderung im Redoxpotential vor allem die methanogenen Mikroorganismen ihren Stoffwechsel einstellen und der Abbauprozess stark gestört wird.

Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Beeinflussung des Redoxpotentials in Richtung elektronegativerer Werte im Reaktor Ausfälle in der Biogasproduktion vermeiden, bzw. reduzieren kann. In Technikumsversuchen kann die Beeinflussbarkeit des Redoxpotentials hin zu elektronegativeren Werten durch Chemikalien verdeutlicht werden: Natriumsulfid, als besonders starkes Reduktionsmittel, stellt sich als sehr geeignet zur Einstellung des Redoxpotentials heraus: die Gasausbeute wird nach Zugabe deutlich erhöht, die angehäuften flüchtigen Fettsäuren werden abgebaut. Bei diesen Versuchen wird jedoch nach Zugabe des Natriumsulfids im Gas eine hohe Schwefelwasserstoff-Fracht gemessen, die in der Praxis zu Problemen bei der Verbrennung des Gases im BHKW führen würde. Auch aufgrund seiner

Wassergefährdungsklasse und seiner Giftigkeit eignet sich Natriumsulfid nicht für den Praxiseinsatz. Weitere Beispiele von besonders starken Reduktionsmitteln sind Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid oder schwefelhaltige Verbindungen, wie Natriumdithionit, Natriumthiosulfat. Jedoch eignen sich weder die Alkalimetallverbindungen aufgrund ihrer hohen Reaktivität, noch generell die schwefelhaltigen Verbindungen für den Einsatz in Biogasanlagen.

Das Reduktionsmittel Ascorbinsäure zeigt sich im Technikumsversuch ebenfalls wirksam: ansteigende Gaserträge und der Abbau von angehäuften Fettsäuren werden beobachtet. Im Technikumsversuch führt der Einsatz von Ca-L-Ascorbat drei Wochen nach Zugabe zu einer verbesserten Gasproduktion im Fermenter, jedoch nur bei gleichzeitiger Rücknahme der Belastung. Besonders auffällig ist hier, dass die angehäuften Fettsäuren schlagartig abgebaut werden, was wiederum darauf hindeutet, dass auch in diesem Fermentationsprozess die Methanogenen stark in ihrem Stoffwechsel eingeschränkt sind und durch Veränderung des Redoxpotentials in elektronegativere Richtung wieder aktiviert werden. Durch den Zusatz von L-Ascorbat verbessert sich auch die Gasqualität. Dies deutet darauf hin, dass die Methanogenen durch die Reduktion zu erhöhter Stoffwechsellätigkeit angeregt werden, so dass beispielsweise mehr Methan aus Acetat oder Formiat produziert wird. Auffällig ist auch die Steigerung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas nach Zusatz des Reduktionsmittels, da in L-Ascorbat keinerlei Schwefelgruppen enthalten sind. Möglicherweise führt die Herabsetzung des Redoxpotentials zu einer Erhöhung der Stoffwechsellätung in der Hydrolysephase, so dass dort auch Proteine, bzw. Eiweißbestandteile abgebaut werden, welche vor Reduktion nicht verstoffwechselt wurden.

Die Zugabe von Ascorbinsäure nach dem Zusatz von L-Ascorbat zeigt noch deutlicher, dass durch den Einsatz der Reduktionsmittel die Fettsäuren rapide abgebaut werden. Die Biogasproduktion ist noch zwei Wochen nach Einsatz deutlich erhöht.

Lecithin führt zu einer Destabilisierung des Systems: vor allem die Biogasproduktion geht massiv zurück. Die zusätzliche Gabe von Natriumsulfid, welche den Absturz des Prozesses verhindern soll, führt zu einer sofortigen Verbesserung der Gasproduktion. Jeweils nach Zugabe steigt wiederum die Schwefelwasserstoffkonzentration im Gas enorm an.

Beim Einsatz von Natriumsulfid als alleinigem Reduktionsmittel fällt wiederum auf, dass nach Zugabe des Reduktionsmittels die Fettsäuren massiv absinken. Die Qualität des entstehenden Biogases verbessert sich schlagartig, was auch hier vermutlich auf die erhöhte Stoffwechsellätung der Methanogenen zurückzuführen ist.

Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse in Praxisgröße kann mit dem Experiment im 30m³-Reaktor (Maissilage) mit dem Einsatz von Natriumsulfid gezeigt werden.

Die Übertragbarkeit des Einflusses auf Anlagen mit anderen Substraten kann nicht demonstriert werden, da im Technikum zu diesem Zeitraum nur Maissilage vergoren wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einsatz von Reduktionsmitteln vor allem zu einer Reduktion der Konzentration an flüchtigen Fettsäuren im Fermenter nach sich zieht. Ansteigende Gasausbeuten und erhöhte Methanwerte werden erzielt.

Im Praxistest wird zur Vermeidung der oben angesprochenen Probleme mit Natriumsulfid, stattdessen Ascorbinsäure eingesetzt. Die im Labor beobachtete positive Wirkung der Ascorbinsäure wird jedoch in der Praxisanlage nicht erzielt. Ursache für den in der Praxis ausbleibenden Effekt des eingesetzten Reduktionsmittels ist möglicherweise, dass die Praxisanlage im Gegensatz zu den Technikumsanlagen mit Gülle betrieben wird. Bei Messungen des Redoxpotentials verschiedener Gülleproben werden zum Teil elektropositive Redoxpotentiale ermittelt, so dass die Reduktionskraft der Ascorbinsäure für diesen Reaktor möglicherweise nicht ausreicht. Der Einsatz von anderen reduktionskräftigeren Mitteln wird aufgrund der oben genannten Gefährdungen durch Schwefelwasserstoff und aufgrund der Wassergefährdungsklasse und der Giftigkeit im Praxistest nicht durchgeführt. Beim Einsatz solcher Reduktionsmittel in der Praxis müsste unbedingt darauf geachtet werden, dass die Anlage mit einer eigenen Entschwefelungseinheit ausgerüstet ist, um die zeitlich begrenzte hohe Fracht an Schwefelwasserstoff aus dem Gas verarbeiten zu können.

Die drei getesteten Geräte der Firmen Hach Lange, Endress und Hauser und Mettler Toledo eignen sich zur Messung der Redoxpotentiale im Reaktor. Die Elektroden zeigen in den vorliegenden Experimenten eine Drift nach etwa sechs Monaten, wobei hier die Elektroden wirklich dauerhaft im Reaktor oder in der Rohrleitung verbaut waren. Der Einbau in der Praxisbiogasanlage in die Pumpverteilung erweist sich im vorliegenden Experiment als unvorteilhaft, da die Messung sich jeweils erst nach einigen Minuten stabilisiert und durch das Umpumpen ständig neues, wechselndes Material vorbeigepumpt wird, das die Messung stört. Der Vorteil von dieser Einbauposition wäre gewesen, dass damit mehrere Reaktorinhalte mit nur einer Sonde gemessen werden können. Ein Einbau direkt in der Fermenter liefert aussagekräftige Werte.

7 Übertragung in die Praxis

Die Anwendung von Ascorbinsäure führt in der Praxis nicht zu einer erfolgreichen Stabilisierung der Biologie im Reaktor vermutlich weil die getestete Anlage vorrangig mit Gülle, welche oft elektropositive Redoxpotentiale aufweist, betrieben wurde. Die Anwendung von Natriumsulfid als Reduktionsmittel führt sowohl in Technikumsversuchen, als auch in der 30m³-Anlage zur Stabilisierung der Biologie. Natriumsulfid wäre demnach zwar chemisch geeignet, gewisse Störungen im Gärprozess zu beheben, kann jedoch aufgrund seiner Giftigkeit und der Verursachung hoher H₂S-Gehalte für den Praxiseinsatz nicht empfohlen werden.

8 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Den größten Umfang stellen erwartungsgemäß die Personalkosten [0837]. Es wurden Akademiker, Techniker, Biologen und Werkstudenten für die Erledigung folgender Aufgabenbereiche beschäftigt: Errichtung und Inbetriebnahme der Versuchsfermenter, Versuchsdurchführung, Versuchsauswertung, Kommunikation mit der FNR, sowie die Durchführung des Praxisversuchs. Die Kosten für Material [0813] setzen sich zum größten Teil aus den Kosten für Verbrauchsmaterial, Kleinmaterial und Kleingeräte der Versuchsanlage zusammen. Aufgrund von Umstrukturierungsmaßnahmen im Rahmen der Insolvenz wurden die bereitgestellten Mittel für Laboranalysen von der Position [0813] Material auf die Position [0823] Fremdleistungen umgewidmet, da ab dem 01.01.2010 die Laborarbeiten von einem Schwesterunternehmen des Zuwendungsempfängers ausgeführt wurden. Die Kosten für Reisekosten [0838] entstanden beim Besuch der VAAM-Tagung in Bochum. Vorhabensspezifische Abschreibungen [0847] entstanden nach Fertigstellung der Versuchsanlage.

9 Erreichung der Projektziele im Vorhaben

Die wesentlichen Ziele des Vorhabens sind:

- Recherche zur Auswahl geeigneter Oxidations- und Reduktionsmittel
- Untersuchung der Einsatzstoffe hinsichtlich ihrer Reduktionskraft
- Aufbau von sechs Technikumsanlagen mit entsprechender Gasanalytik
- Test verschiedener Redoxmessgeräte
- Untersuchung des Einflusses von Oxidationsmitteln
- Untersuchung des Einflusses von Reduktionsmitteln
- Praxisversuch an Biogasanlage mit Prozessstörung

Alle Ziele wurden bearbeitet. Die Übertragung in die Praxis konnte nur an einer Praxisanlage getestet werden, jedoch ohne Erfolg. Bedauerlicherweise konnten im Rahmen des Projektes keine weiteren, geeigneten Anlagen mit Störungen im Redoxpotential gefunden werden. Alternativ wurde Natriumsulfid im 30m³-Fermenter erfolgreich angewendet, welcher für diesen Versuch derart vorbereitet wurde.

10 Verwertungsplan

10.1 Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen

Zum Thema „Einsatz von Reduktionsmitteln bei der Biogaserzeugung“ wurden durch die Schmack Biogas AG bisher zwei Patentanmeldungen vorgenommen. Die deutsche Patentanmeldung DE 10 2007 061 139.2 wurde als Prio-Anmeldung am 19.12.2007 eingereicht, jedoch in Zusammenhang mit der nachgeschalteten internationalen PCT-Anmeldung (PCT/DE2008/075015, Anmeldetag: 8.12.2008), bei der die Priorität der DE 10 2007 061 139.2 in Anspruch genommen wurde, wieder zurückgenommen. Für die PCT/DE2008/075015 ist am 3.9.2009 der internationale Recherchenbericht und der schriftliche Bescheid des Europäischen Patentamts eingegangen, in dem insgesamt 11 Dokumente zitiert sind, wobei lediglich 5 davon die Neuheit oder erfinderische Tätigkeit betreffen. Die Entgegenhaltungen, worunter sich bis heute kein erteiltes Patent befindet, beziehen sich in erster Linie auf die Anwendung von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel in Verfahren zur Methan-Gewinnung aus Erdöllagerstätten oder Verfahren zur Methan-Erzeugung im Labormaßstab. Bei genauer Prüfung der Entgegenhaltungen aus dem schriftlichen Bescheid hatten sich durchaus Ansatzpunkte ergeben, um in konstruktiver Weise auf die Entgegenhaltungen aus dem Stand der Technik zu reagieren. Nichtsdestotrotz wäre es sehr unsicher geblieben, ob der Schutzbereich für die Ascorbinsäure als beispielhaftes Reduktionsmittel durchgesetzt hätte werden können. Weitere Reduktionsmittel wie etwa die Reduktionsäure oder das Triosereduktionsmittel waren im Stand der Technik nicht bekannt und hätten wahrscheinlich einen geringeren Schutzbereich erzielen können. Diese Reduktionsmittel waren jedoch nicht in Versuchen erprobt und wären wegen ihres höheren Preises wirtschaftlich nicht rentabel gewesen. Der Einsatz von billigen und erprobten Reduktionsmitteln wie Alkalisulfide oder Alkalisulfite wäre nur in einem Unteranspruch zu verwirklichen gewesen (Anspruch 11 in der Anmeldung), der zusammen mit dem unabhängigen Anspruch 1 (Reduktionsmittel) hätte erteilt werden müssen. Diese hätten dann auch nur zusätzlich zu den Reduktionsmitteln eingesetzt werden dürfen. Die Einleitung der nationalen Phasen und damit eine Weiterführung der internationalen Patentanmeldung hätte bis 19. Juni 2010 (30 Monatsphase) erfolgen müssen. Aufgrund

der riskanten Aussichten auf Erteilung eines breiten Schutzbereichs in Verbindung mit den damit einhergehenden ökonomischen Auswirkungen auf den potentiellen Einsatz von teuren Reduktionsmitteln entschieden wir uns, keine nationalen Patentanmeldungen einzureichen. Die Patentanmeldung PCT/DE2008075015 wurde daraufhin mit Schreiben des Europäischen Patentamtes vom 25.8.2010 zurückgenommen. Somit sind keine Schutzrechtsanmeldungen zum Thema „Einsatz von Reduktionsmitteln bei der Biogaserzeugung“ mehr anhängig.

10.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Eine denkbare Anwendung von Reduktionsmitteln zur Verbesserung der Fermenterbiologie ist beispielsweise in der Anfahrphase und bei Störungen in Biogasanlagen. Durch den Einsatz eines Stoffmixes kann eine Steuerung auch durch das Substrat erfolgen. Die Inbetriebnahmezeiten und Ausfallzeiten von Biogasanlagen könnten durch den Einsatz von Reduktionsmitteln verkürzt werden. Durch dieses Projekt konnten Fragen bezüglich der Handhabbarkeit der Reduktionsmittel in der Praxis geklärt werden.

10.3 Wissenschaftliche und/ oder technische Erfolgsaussichten

Der Versuch mit dem Oxidationsmittel zusammen mit den Reduktionsversuchen zeigt, dass durch die Einstellung des Redoxwertes in den optimalen Wertebereich eine Verbesserung des Abbaus möglich wird. Die Anwendung in der Praxis ist möglich.

10.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Wie unter 6. bereits angesprochen, kann die positive Wirkung der Ascorbinsäure auf das Redoxpotential, die zwar im Technikum erfolgreich nachgewiesen wird, in der Praxisanlage nicht gezeigt werden. Natriumsulfid hingegen wäre chemisch geeignet, gewisse Störungen im Gärprozess zu beheben, kann jedoch aufgrund seiner Giftigkeit und der Verursachung hoher H_2S -Gehalte für den Praxiseinsatz nicht empfohlen werden.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Basierend auf den oben dargestellten Erläuterungen können folgende Punkte innerhalb der vorliegenden Arbeit bestätigt werden.

Es wird gezeigt, dass

- Verschiedene Einsatzstoffe unterschiedliche Redoxpotentiale aufweisen
- Oxidationsmittel einen negativen Einfluss auf den Biogasprozess haben
- Reduktionsmittel indirekt zu einem Abbau von akkumulierten Fettsäuren führen können, indem der Stoffwechsel von strikt anaeroben Mikroorganismen wieder ermöglicht wird
- Reduktionsmittel indirekt zu einer Verbesserung des Gasertrages und der Gasqualität beitragen
- Schwefelhaltige Reduktionsmittel zu einem kurzfristigen Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas führen.
- Die Übertragung von Ergebnissen aus Technikumsversuchen bei gleichen Einsatzstoffen in die Praxis möglich ist.

12 Anhang

12.1 Literaturverzeichnis

- [1] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanz, 2005; <http://www.ag-energiebilanzen.de>.
- [2] BMU/Agge Stat, 2009.
- [3] Vision des FVEE für ein 100% erneuerbares Energiesystem, 2010, <http://www.fvee.de/publikationen/publikation/download/neu-forschungsziele-2010/>
- [4] N.N. Greenwood; A. Earnshaw: Chemie der Elemente; 1. Auflage 1988 VCH Verlagsgesellschaft - Weinheim
- [5] J.G.Zeikus, 1977, Bacteriol. Rev., 41, 514.
- [6] S. Fetzner and R. Conrad, Arch. Microbiol., 1993, 160, 108-113.

- [7] Jacob und Burri (2001) Brock Mikrobiologie, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, M. T. Madigan, J. M. Martiniko, J. Parker (eds.).
- [8] H.S. Jee et al., 1987, J. Gen. Appl. Microbiol., 33, 401-408.
- [9] G.A. Jones and M.D. Pickard, 1980, Appl. Environm Mikrobiol, 39/6, 1144-1147.
- [10] L. R. Mahoney: Antioxidantien. In: Angewandte Chemie. 81, Nr. 15, 1969, S.555-563, doi:10.1002/ange.19690811503

12.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung-Nr.	Bildbeschreibung
1	Versuchsfermenter (hier in Plexiglas ausgeführt; auch baugleiche Modelle aus Edelstahl werden verwendet). Links: Technikumsfermenter Euco; Rechts: Technikumsfermenter Coccus.
2	Versuchsfermenter 5l-Maßstab.
3	30m ³ -Reaktor mit Dosiereinheit im Vordergrund.
4	Haushaltsbeerenpresse.
5	Strukturformel der Ascorbinsäure.
6	Graphische Darstellung der Redoxpotentiale (ohne Normierung) unterschiedlicher Einsatzstoffe (WTW-Elektrode).
7	Graphische Darstellung des Verlaufs der Fettsäuren und des Redoxpotentials, gemessen mit dem E+H-Meßsystem, in der Praxisanlage.
8	Graphische Darstellung der Auslastung der Biogasanlage im Beobachtungszeitraum.
9	Theoretische und tatsächliche Gasproduktion im Zusammenhang mit der Raumbelastung.
10	Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren.
11	Verlauf der Temperatur und des Redoxpotentials im Reaktor, gemessen mit Messgerät von Hach Lange.
12	Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des Reaktors 8 im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Oxidationsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.

-
- 13 Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren im Reaktor 8. Die Zugabe des Oxidationsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 14 Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im Reaktor 8. Die Zugabe des Oxidationsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 15 Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im Reaktor 8. Die Zugabe des Oxidationsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 16 Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des Reaktors 1 im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Oxidationsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 17 Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren im Reaktor 1. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 18 Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im Reaktor 1. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 19 Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im Reaktor 1. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 20 Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des Reaktors 2 im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 21 Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren im Reaktor 2. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 22 Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im Reaktor 2. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 23 Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im Reaktor 2. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 24 Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des Reaktors 7 im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 25 Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren im Reaktor 7. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
-

-
- 26 Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im Reaktor 7. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 27 Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im Reaktor 7. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 28 Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des Reaktors 3 im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 29 Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren im Reaktor 3. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 30 Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im Reaktor 3. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 31 Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im Reaktor 3. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 32 Theoretische und tatsächliche Gasproduktion des 30m³-Reaktors im Zusammenhang mit der Raumbelastung. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 33 Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren auf der Beschickerseite im 30m³-Reaktor. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 34 Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren auf der Auslaufseite im 30m³-Reaktor. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 35 Verlauf der Trockensubstanz, der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und des Redoxpotentials im 30m³-Reaktor. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
- 36 Verlauf der Zusammensetzung des Biogases im 30m³-Reaktor. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt
- 37 Graphische Darstellung der Auslastung der Biogasanlage Wattendorf im Beobachtungszeitraum. Die Zugabe des Reduktionsmittels ist mit roten Rauten auf der X-Achse angezeigt.
-

Alle in diesem Bericht verwendeten Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jegliche nicht zugelassene Verwertung bedarf vorheriger schriftlicher Zustimmung der Schmack Biogas AG. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigung, Bearbeitung, Übersetzung, Einspeicherung, Verarbeitung bzw. Wiedergabe von Inhalten in Datenbanken oder anderen elektronischen Medien und Systemen.

12.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle Nr.	Beschreibung
1	Charakterisierung der Laborfermenter im 150l- bzw. 250l-Maßstab
2	Charakterisierung der Laborfermenter im 5l-Maßstab
3	Charakterisierung der Technikumsfermenters im 30m ³ -Maßstab
4	Charakterisierung des Inokulums für die Fermenter
5	Charakterisierung der Maissilage
6	Charakterisierung der Untersuchungsmethoden
7	Oxidations- und Reduktionsmittel mit Preisen
8	Redoxpotentiale verschiedener Einsatzstoff-Presssäfte

12.4 Formelverzeichnis

Formel Nr.	Beschreibung
1	Berechnung der Raumbelastung
2	Berechnung der Verweilzeit