Schlussbericht
für das
Forschungs- und Entwicklungsvorhaben

„Verbundprojekt: Sensortechnik zur effizienten Vergärung biogener Reststoffe und Abfälle (SEVERA)“

Teilprojekt 1

Optimierung von mehrstufigen Biogasanlagen unter Verwendung innovativer Online-Analytik

Teilprojekt 2:

Entwicklung innovativer Online-Analytik zur Optimierung von mehrstufigen Biogasanlagen

Förderkennzeichen: 03KB067A-B

Bewilligungszeitraum 01.09.2012 bis 31.12.2015

GICON® Großmann Ingenieur Consult GmbH

MEINSBERG KSI

TEB Ingenieurbüro

Gefördert durch:

PtJ Projektträger Jülich Forschungszentrum Jülich

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

GICON® Großmann Ingenieur Consult GmbH

Tiergartenstraße 48, 01219 Dresden
Telefon: +49 351 47878-0
Telefax: +49 351 47878-78
E-Mail: info@gicon.de

Angaben zur Projektbearbeitung

Projektträger:

Projektträger Jülich (PTJ)
Forschungszentrum Jülich GmbH
Zimmerstraße 26-27
10969 Berlin

Zuwendungsgeber:

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMU)

Zuwendungsempfänger:

GICON – Großmann Ingenieur Consult GmbH
Tiergartenstraße 48, 01219 Dresden
vertreten durch: Prof. Dr.-Ing. habil. Jochen Großmann

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg,
Kurt-Schwabe-Straße 4, 04736 Waldheim
vertreten durch:
Prof. Dr. rer. nat. et Ing. habil. Michael Mertig

Projektbeteiligte:

GICON Großmann Ingenieur Consult GmbH,
Tiergartenstr. 48, 01219 Dresden
Projektleiter: Dipl.-Ing. Michael Tietze (Koordination)
Tel.:+49 351 47878 737, Fax: +49 351 47878 78
E-Mail: m.tietze@gicon.de
- im Folgenden GICON genannt –

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und
Sensortechnik e.V. Meinsberg
Kurt-Schwabe-Straße 4, 04736 Waldheim
Projektleiter: Dr. Jens Zosel
Tel.: +49 34327 608 0, Fax: +49 34327 608 131
E-Mail: zosel@ksi-meinsberg.de
- im Folgenden KSI genannt –

TEB Ingenieurbüro Peter Zimmermann
Mühltaler Straße 6, 12555 Berlin
Projektleiter: Dipl.-Ing. Peter Zimmermann
Tel.: +49 30 97105217, Fax: +49 30 97105216
E-Mail: zimmermann.teb@arcor.de
- im Folgenden TEB genannt –

Fertigstellung des Berichts: 21.07.2016

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung 8

1.1 Aufgabenstellung 8

1.2 Vorhabenvoraussetzungen 9

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens 10

1.3.1 Arbeitsschwerpunkte und Arbeitsplan von KSI 10

1.3.2 Arbeitsschwerpunkte und Arbeitsplan GICON 11

1.3.3 Arbeitsschwerpunkte und Arbeitsplan TEB 13

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Projektbeginn 14

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 15

2 Ergebnisse und Verwendung der Mittel 15

2.1 Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse – KSI 15

2.1.1 Versuchs- und Konstruktionsplanung 15

2.1.2 Entwicklung und Anpassung von Messsystemen für in Biogasmedien gelöste Komponenten 20

2.1.3 Entwicklung und Bau von Betriebs- und Messschaltungen 25

2.1.4 Erprobung der Messsysteme an einer großtechnischen Biogasanlage am Standort Cottbus 29

2.1.5 Endauswertung, Demonstrationsmaßnahmen und Transfer der Ergebnisse 30

2.2 Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse – GICON 31

2.2.1 Aufbau und Erweiterung des Versuchsstandes zur Testung von Sensoren 31

2.2.2 Validierung und Vergleich von Methoden zur Bestimmung von Schlüsselkomponenten für die Beurteilung der Stabilität mehrstufiger Gärprozesse 34

2.2.3 Erprobung des Messsystems im GICON Biogastechnikum 36

2.2.4 Durchführung von Versuchen zum Methodenvergleich im Technikumsmaßstab 37

2.2.5 Durchführung von Versuchen zur Praxistauglichkeit und zweite Zwischenauswertung der bisherigen Ergebnisse 42

2.2.6 Erprobung der Messsysteme an einer großtechnischen Biogasanlage am Standort Cottbus 44

2.3 Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse – TEB 46

2.3.1 Optimierung der Betriebsparameter 46

2.3.2 Entwicklung der erforderlichen Anlagensoftware 46

2.3.3 Anfertigung von Hardwaremodulen zum Test der Software 50

2.3.4 Erprobung von Fernwartungsprozeduren und Datenfernübertragung 53
2.3.5 Systembetreuung, Sensorwartung, Softwareanpassung und -optimierung 55
2.4 Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit 55
2.5 Voraussichtlicher Nutzen 55
2.6 Fortschritt auf dem Vorhabengebiet 56
2.7 Veröffentlichungen und Patente 57

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Verfahrensübersicht Trockenvergärung nach dem GICON-Verfahren 14

Abb. 2: Schematische Darstellung der Hauptbestandteile des im Vorhaben entwickelten Messsystems für in Biogasmedien gelöste Gase und Prinzip der Extraktion 20

Abb. 3: Design und Foto der portablen Sensorplattform für den flexiblen Einsatz an mehrstufigen Biogasanlagen 21

Abb. 4: Ergebnisse von Kinetikuntersuchungen der Gasextraktion von H_2 und CH_4 bei unterschiedlichen Temperaturen (links) bzw. unterschiedlichen Volumenströmen (rechts). 22

Abb. 5: Anteil der undissoziierten Form organischer Säuren in Abhängigkeit vom pH-Wert 22

Abb. 6: Chromatogramm von flüchtigen organischen Säuren mit einer FFAP-Kapillarsäule, aufgenommen mit dem Flammenionisationsdetektor (FID). 24

Abb. 7: Untersuchung der Signalstabilität unter konstanten Bedingungen. 25

Abb. 8: Analog-Digitalmodul mit KUSB-Wandler zur automatischen Ansteuerung eines Gaschromatograph mit coulometrischem Detektor für den Feldeinsatz 25

Abb. 9: Zeitschema eines Perkolationsvorgangs 26

Abb. 10: Vorschlag zur Verknüpfung der beiden Steuerungen 27

Abb. 11: Kennzeichnung der möglichen Klemmstellen für den Anschluss der Litzeleitungen gemäß Abb. 2 27

Abb. 12: Positionierung des installierten Wahlschalters und der Schmelzsicherung neben dem Verbindungsstecker 27

Abb. 13: Schaltbild der Signalübertragung 29

Abb. 14: Prinzipbild zur Ankopplung des SEVERA-Messsystems an einen unter vergleichsweise hohem Druck stehenden Methanreaktor 30

Abb. 15: Versuchsanordnung zur Online-Überwachung der Hydrolyseeinheit einer mehrstufigen Biogasanlage beim Projektpartner GICON 31

Abb. 16: Probenahmestation für SEVERA Messsystem 32

Abb. 17: labortechnischer Versuchsstand GICON®-Verfahren 33

Abb. 18 Änderungen bei FOS/ TAC-Verhältnis und pH-Wert (Maissilage SE05) 34

Abb. 19 Änderungen bei FOS/ TAC-Verhältnis und pH-Wert (Grassilage SE04) 35

Abb. 20: Verlauf der CSB-Konzentration im Prozesswasser während der Perkolation von Bioabfall in der GICON-Fassanlage 36

Abb. 21: Vergleich Messwertverlauf offline/ online gemessener Parameter 37

Abb. 22 Typischer, stetig abnehmender Verlauf der CSB-Auswaschung und des FOS/TAC-Verhältnis nach Perkolation in einer GICON-Fassanlage 38

Abb. 23 Einfluss der organischen Belastung auf Gelöst-Gaskonzentrationen in der Hydrolysestufe (Hausmüll FE08) 40

Abb. 24 Verlauf der Gasqualität in der parallelen Beprobung zur Online-Messung der Flüssigkeitsparameter (Hausmüll FE08) 40

Abb. 25 Verlauf der Flüssigkeitsparameter, Vergleich Online/Offline in der parallelen Beprobung 42

Abb. 26 Redox-Potential als Kernpunkt einer heuristischen Prozessbewertung 45

Abb. 27 Hauptbildschirm 48

Abb. 28 Übersichtsdiagramme 49

Abb. 29: Menü zur Programmanpassung 50

Abb. 30: Testeinrichtung 51

Abb. 31: Eingesetzte SPS 52

Abb. 32: Simulationsbox 53

Abb. 33: Test von Internetanbindungen 54

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Arbeitsplan und –schwerpunkte von KSI.....10

Tab. 2: Arbeitsplan und –schwerpunkte von GICON 12

Tab. 3: Detektionsprinzipien für die Gasphasen-H_2 -Bestimmung nach der Extraktion durch eine gaspermeable Membran aus dem flüssigen Biogasmedium.....18

Tab. 4: Detektionsprinzipien für die Gasphasen-H_2 -Bestimmung nach der Extraktion durch eine gaspermeable Membran aus dem flüssigen Biogasmedium.....23

Tab. 5: Methodenvergleich Online/Offline-Datenerfassung von Biogasanlagen.....39

Tab. 6: Methodenvergleich Online/Offline zur Bewertung praxisrelevanter Parameter 43

1 Einführung

1.1 Aufgabenstellung

Die Technologie der Biogasgewinnung ist zwar bereits weitgehend erforscht, muss aber unter Berücksichtigung ökonomischer und ökologischer Gesichtspunkte unbedingt noch optimiert werden. Aus Sicht der Antragsteller bestanden daher die wissenschaftlich-technischen Zielstellungen des Projektes vor allem in der weiteren Erforschung der in Biogasanlagen ablaufenden komplizierten mikrobiologischen Prozesse und deren Optimierung, durch die Entwicklung hochempfindlicher Messsysteme für den langzeitstabilen direkten Einsatz in den verschiedenen flüssigen und festen Phasen mehrstufiger Biogasanlagen, auch in Form räumlich verteilter Sensoranordnungen, die es ermöglichen, Parameter mit hoher Relevanz für die Prozessstabilität an verschiedenen Stellen in der Biogasanlage zu ermitteln. Durch die direkte Bestimmung der Wasserstoffkonzentration und weiterer Komponenten in verschiedenen Biogasmedien mit den zu entwickelnden hochselektiven Multiparameter-Messsystemen sowie die Verknüpfung der Messwerte mit anderen in Biogasanlagen erfassten Parametern sollten neue grundlegende wissenschaftliche Erkenntnisse über die in mehrstufigen Biogasanlagen ablaufenden chemisch-biologischen Prozesse gewonnen und daraus Handlungsanweisungen für die Prozessoptimierung und verbesserte Systemsteuerung bei der Biogaserzeugung abgeleitet werden.

Die wissenschaftlichen Ziele des Vorhabens bestanden vor allem in der Aufklärung von Vorgängen beim Übergang von organischen Säuren von der Flüssig- in die Gasphase sowie in der fundierten Beurteilung von Biogasprozessen auf der Grundlage von Konzentrationswerten für diese Säuren. Durch neue Erkenntnisse über die Säurebildung und vor allem die Anreicherung der Säuren im Biogasprozess im Zusammenhang mit anderen ebenfalls erfassten Betriebsparametern (pH-Wert, CO2-, H2- und CH4-Konzentration) und äußeren Stressbedingungen (z. B. Fütterungsumstellung, inhomogene Substrate) sollten neue wissenschaftliche Kenntnisse über den Verlauf der chemisch-biologischen Prozesse im Reaktor gewonnen werden.

Um die Qualität und die Repräsentativität der Ergebnisse des innovativen Messsystems besser beurteilen zu können, sollten eine Validierung und ein Vergleich mehrerer vorhandener Methoden zur Bestimmung wesentlicher Parameter im Gärprozess durchgeführt werden. Die zum Einsatz kommenden Methoden sind

- Messung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) in der Flüssigkeit
- FOS/TAC
- Konzentration gelöster organischer Säuren (VFA)
- pH-Wert, Redoxpotenzial.

Ziel war es, eine Übersicht über die Richtigkeit, Selektivität, Wiederfindungsrate und Präzision (Qualitätssicherung) der Messverfahren darstellen zu können. Weiterhin sollte der Einfluss von Faktoren wie z. B. unterschiedliche Gärmedien, Lagerungszeiten, Lagerungsbedingungen und Probenaufbereitung untersucht werden.

Daraus ergaben sich für das Verbundvorhaben die folgenden wissenschaftlich-technischen Zielstellungen:

- Praxistaugliche Anpassung von Sensoren zur Online-Messung für den Biogasprozess relevanter gelöster Gase in flüssigen Prozessmedien (Hydrolysat, flüssiger Ablauf aus der Methanstufe), die wesentliche Informationen über die in verschiedenen Systemkomponenten des Biogaserzeugungsprozesses ablaufenden mikrobiologischen Prozesse liefern.
- Entwicklung von zentral einsetzbaren wissensbasierten Prozesssteuerungsalgorithmen auf der Basis dieser neuartigen Informationsquellen, durch welche die Integration der neu entwickelten Messverfahren ermöglicht wird.
- Schaffung der verfahrenstechnischen Grundlagen für den Einsatz dieser Mess- und Überwachungsverfahren für die operative Prozessoptimierung unter Verwendung mathematischer und heuristischer Modelle der in den Anlagen ablaufenden Prozesse.
- Hierdurch soll erreicht werden, dass die Prozesse bis an ihre Belastungsgrenze herangeführt werden können, ohne das Risiko von Prozessstörungen, z.B. durch Einsetzen von Hemmungseffekten bei Überschreiten kritischer Konzentrationen, einzugehen.

1.2 Vorhabenvoraussetzungen

Für den effizienten und damit wirtschaftlichen und ökologischen Betrieb von Biogasanlagen ist eine zuverlässige Prozessüberwachung/ Steuerung unerlässlich. Durch den weiteren Ausbau erneuerbarer Energien, die eine zunehmende Flexibilisierung der Anlagen erfordert, gewinnt diese Forderung immer mehr an Bedeutung. Um den gestiegenen Anforderungen an eine Prozessüberwachung/ Steuerung gerecht zu werden, bedarf es neuer messtechnischer Lösungen zur Online-Erfassung wichtiger Prozessdaten, die als Führungsgrößen zur Prozesssteuerung verwendet werden können.

Eine zuverlässige Online-Erfassung, der für die Steuerung von Biogasanlagen relevanter Prozessdaten (CSB, org. Säuren) existiert derzeit nicht. Dies gilt insbesondere im Bereich der Vergärung biogener Reststoffe, auf den sich der Fokus des Projektes richtete.

Die neuartige Sensortechnik zur Erfassung der in Biogasmedien gelösten Gase beruht auf dem Prinzip der Inertgasextraktion gelöster und flüchtiger Komponenten aus dem zu untersuchenden Biogasmedium mit anschließender chromatographischer Auftrennung der einzelnen zu detektierenden Bestandteile. Das Vorhaben ermöglichte die konsequente und zielorientierte Fortführung und Nutzung der Ergebnisse der bisherigen erfolgreichen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der Antragsteller auf diesem Gebiet.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Für die Realisierung der vorgenannten Aufgaben wurden Forschungsarbeiten schwerpunktmäßig auf die Projektpartner verteilt. Die Verantwortlichkeiten ergeben sich dabei aus der jeweiligen Kernkompetenz der Partner:

1.3.1 Arbeitsschwerpunkte und Arbeitsplan von KSI

Die Schwerpunkte der am KSI durchgeführten Arbeiten, die in Tab. 1 aufgeführt sind, liegen in den Arbeitspaketen 3, 4, 5 und 6 des Arbeitsplans. Darüber hinaus hat das KSI auch in allen weiteren Arbeitspaketen Beiträge geleistet und mit den Projektpartnern zusammengearbeitet.

Tab. 1: Arbeitsplan und –schwerpunkte von KSI

AP	Arbeitsschwerpunkte
1	**Versuchs- und Konstruktionsplanung** - Gemeinsame Bearbeitung mit den Projektpartnern
2	**Aufbau und Erweiterung des Versuchsstandes zur Testung von Sensoren** - Beiträge zur Bearbeitung dieses Arbeitspakets, insbesondere bei der Definition der Schnittstellen
3	**Entwicklung und Anpassung von Messsystemen für in Biogasmedien gelöste Komponenten** - Design des Messsystems und seiner Einzelkomponenten - Untersuchungen zur Gasextraktion aus wässrigen biogenen Medien (Kinetik, Hemmungen, Querempfindlichkeiten) - Bestimmung technischer Kennwerte - Konstruktion und Laborerprobung von Extraktoren - Auswahl und Erprobung von Trennsäulen - Untersuchungen zur Langzeitstabilität von coulometrischen Festelektrolyt-Detektoren
4	**Entwicklung und Bau von Betriebs- und Messschaltungen** - Anfertigung von Analogschaltungen - Festlegung und Erprobung des Mess- und Kalibrierregimes - Optimierung der Betriebsparameter - Entwicklung der erforderlichen Anlagensoftware - Anfertigung von Hardwaremodulen zum Test der Software
5	**Validierung und Vergleich von Methoden zur Bestimmung von Schlüsselkomponenten für die Beurteilung der Stabilität mehrstufiger Gärprozesse** - Geeignete Methoden sind: Erfassung von Komponenten wie FOS/TAC, VFA, pH-Wert, Redoxpotenzial, organische Säuren, gelöste Gase - Validierung nach den Kriterien: Richtigkeit, Selektivität, Wiederfindungsrate und Präzision der Messverfahren und Vergleich der Methoden mit Standards und unterschiedlichen Gärmedien unter Berücksichtigung unterschiedlicher Probenaufbereitungsmethoden.
6	**Erprobung der Messsysteme im GICON-Biogas-Technikum und Zwischenauswertung der bisherigen Ergebnisse** - Integration der Messsysteme in die Anlagen - Beratung und Abstimmung mit den Projektpartnern - Auswertung der Daten und Ergebnisse - Modifikation der Messsysteme und Versuchsaufbauten

7	**Durchführung von Versuchen zum Methodenvergleich im Technikumsmaßstab** - Beiträge zur Bearbeitung dieses Arbeitspakets, insbesondere bei der Systembetreuung und Sensorwartung
8	**Durchführung von Versuchen zur Praxistauglichkeit und zweite Zwischenauswertung der bisherigen Ergebnisse** - Beiträge zur Bearbeitung dieses Arbeitspakets, insbesondere bei der Systembetreuung und Sensorwartung
9	**Erprobung der Messsysteme an einer großtechnischen Biogasanlage am Standort Cottbus** - Zusammenarbeit mit den Projektpartner bei der Bearbeitung dieses Arbeitspakets
10	**Endauswertung, Demonstrationsmaßnahmen und Transfer der Ergebnisse** - Gemeinsame Bearbeitung mit den Projektpartnern

1.3.2 Arbeitsschwerpunkte und Arbeitsplan GICON

Primäre Aufgabe von GICON bestand in der Schaffung der verfahrenstechnischen Grundlagen für die Bestimmung der Belastungsgrenzen und Optimierung von Biogasanlagen unter Verwendung innovativer Online-Analytik sowie dem Test der adaptierten Sensoren und Messsysteme im eigenen vorhandenen Großtechnikum. Daraus ableitend ergab sich der in

Tab. 3 dargestellte Arbeitsplan. Dabei waren für GICON schwerpunktmäßig die Arbeitspakete 2, 5 - 9 zu bearbeiten. Darüber hinaus erfolgte eine in der Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern KSI und TEB eine auch in allen anderen Arbeitspaketen.

Tab. 2: Arbeitsplan und –schwerpunkte von GICON

AP	Inhalte
1	**Versuchs- und Konstruktionsplanung** - Planung und Vorbereitung der Laborversuche
2	**Aufbau und Erweiterung des Versuchsstandes zur Testung von Sensoren** - Vorbereitung des Einbaus der Sensoren und Messsysteme - Anpassung des Prozessleitsystems - Überarbeitung des Prozessmodells - Planung Rohrleitungsverlegung und Behälterdimensionierung - Ausschreibung Apparate und Rohrleitungen - Installation der Komponenten
3	**Entwicklung und Anpassung von Messsystemen für in Biogasmedien gelöste Komponenten** - Gemeinsame Bearbeitung mit den Projektpartnern
4	**Entwicklung und Bau von Betriebs- und Messschaltungen** - Gemeinsame Bearbeitung mit den Projektpartnern
5	**Validierung und Vergleich von Methoden zur Bestimmung von Schlüsselkomponenten für die Beurteilung der Stabilität mehrstufiger Gärprozesse** - geeignete Methoden sind: Erfassung von Komponenten wie FOS/TAC, VFA, pH-Wert, Redoxpotenzial, organische Säuren, gelöste Gase - Validierung nach den Kriterien: Richtigkeit, Selektivität, Wiederfindungsrate und Präzision der Messverfahren und Vergleich der Methoden mit Standards und unterschiedlichen Gärmedien unter Berücksichtigung unterschiedlicher Probenaufbereitungsmethoden.
6	**Erprobung der Messsysteme im GICON-Biogas-Technikum und Zwischenauswertung der bisherigen Ergebnisse** - Integration der Messsysteme in die Anlagen - Durchführung von begleitenden Offline-Analysen - Auswertung der Daten und Ergebnisse - ggf. Modifikation der Messsysteme und Versuchsaufbauten

7	**Durchführung von Versuchen zum Methodenvergleich im Technikumsmaßstab** - Entwicklung eines Versuchsplans für die Untersuchung - Aufbereitung und Analyse der Ausgangssubstrate (Zerkleinerung, TS, oTS, etc) - Anfahren der Reaktoren bis zu einem stabilen Betriebszustand, Abgleich mit den Messdaten - Sukzessive Erhöhung der Raumbelastung - Durchfahren von Lastschwankungen im täglichen Betrieb - Fütterungsumstellung (z. B. Wechsel der Substratzusammensetzung) - Parallele Probenanalytik - Abgleich mit aus der Gasphase gewonnenen Werten
8	**Durchführung von Versuchen zur Praxistauglichkeit und zweite Zwischenauswertung der bisherigen Ergebnisse** - Aufbereitung und Analyse der Ausgangssubstrate - Anfahren der Reaktoren - Sukzessive Erhöhung der Raumbelastung - Durchfahren von Lastschwankungen im täglichen Betrieb - Parallele Probenanalytik - Abgleich mit aus der Gasphase gewonnenen Werten
9	**Erprobung der Messsysteme an einer großtechnischen Biogasanlage am Standort Cottbus** - Einbau des Messsystems in die Anlage - Integration des Messsystems in das vorhandene Datenerfassungssystem (Datenkonvertierung) - Anpassung des Prozessleitsystems - Durchführung von Laboranalysen - Auswertung der Daten und Ergebnisse - Abgleich mit den schon vorhandenen Werten - Untersuchung auf Repräsentativität und Übertragbarkeit der Ergebnisse
10	**Endauswertung, Demonstrationsmaßnahmen und Transfer der Ergebnisse** - Endauswertung und Zusammenfassung aller Daten

1.3.3 Arbeitsschwerpunkte und Arbeitsplan TEB

Die Arbeitsschwerpunkte für das Ingenieurbüro TEB umfassten im Wesentlichen folgende, in enger Zusammenarbeit mit GICON und KSI abgestimmte Leistungen:

- Mitarbeit bei der Planung und Vorbereitung der Laborversuche als Grundlage für die Konzipierung der Anlagensoftware.
- Entwicklung der erforderlichen Anlagensoftware, Anfertigung von Hardwaremodulen zum Test der Software.
- Funktions- und Zuverlässigkeitsprüfung der gesamten Versuchsanlage.
- Mitarbeit bei der Erprobung entwickelter Sensoren im GICON-Großtechnikum.
- Erprobung und Bereitstellung von Fernwartungsprozeduren

Die zeitliche Einordnung der Arbeiten während der Projektlaufzeit erfolgte in Abstimmung mit den Projektpartnern und entsprechend dem jeweils aktuellen Bearbeitungsstand der Arbeitspakete.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Projektbeginn

In der Vorhabenbeschreibung zu dem Projektantrag wurde festgestellt, dass zum Zeitpunkt der Antragstellung wichtige Messgrößen, die eine Früherkennung von Störungen des Biogas-Prozesses ermöglichen, nicht online, sondern nur über aufwendige und kostenintensive Probennahmen vor Ort und anschließende Analysen durch externe Labore bestimmt werden können. Wegen der relativ großen Zeitintervalle zwischen den Messungen und der langen Wartezeit bis zur Vorlage der Ergebnisse sind aber eine effektive Kontrolle des Biogasprozesses und die rechtzeitige Erkennung von gefährlichen Prozessinstabilitäten auf diese Weise nicht möglich. Mittels einer geeigneten Online-Messtechnik und darauf basierender optimierter Prozesssteuerung könnte ein weitaus höherer Anteil des Biogaspotenzials nutzbar gemacht werden.

Bereits bekannt und auch schon vor Projektbeginn in der Praxis genutzt ist die Trocken-Nass-Vergärung mit getrennter Hydrolyse (GICON-Verfahren). Dieses Trockenvergärungsverfahren untergliedert sich gemäß Abbildung 1 in zwei Stufen. Die Hydrolyse stellt die erste Stufe dar, in der die Feststoffe nach dem Perkolationsverfahren behandelt bzw. hydrolysiert werden. Das dabei entstehende weitgehend feststofffreie aber energiereiche Hydrolysat wird in der zweiten Stufe der Methanisierung zum Zwecke der Biogaserzeugung zugeführt.

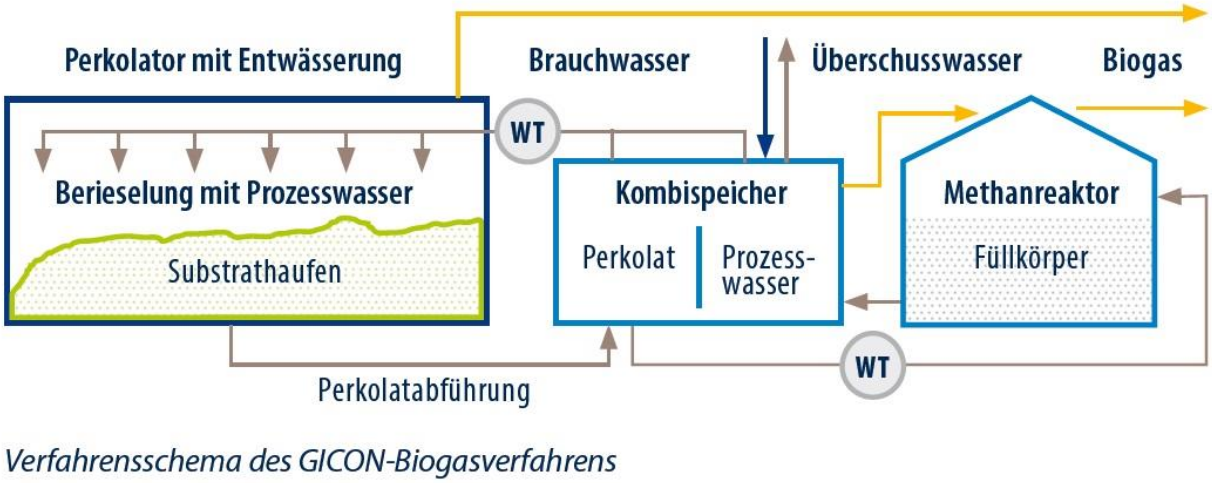


Abb. 1: Verfahrensübersicht Trockenvergärung nach dem GICON-Verfahren

Als Einsatzstoffe kommen nachwachsende Rohstoffe wie beispielsweise Mais, Roggen oder Gras in Frage; perspektivisch sollen aber vorzugsweise biogene Rest- und Abfallstoffe, welche nicht in Konkurrenz zur Nahrungs- und Futtermittelproduktion stehen, als Energieträger eingesetzt werden. Die Hydrolyse erfolgt im sogenannten Perkolationsverfahren, wobei die festen biogenen Stoffe von der im Kreislauf gefahrenen Perkolationsflüssigkeit berieselt werden. Dabei werden die abbaubaren Substanzen in eine wasserlösliche Form überführt und biochemisch zu Alkoholen, Zucker und niederen Fettsäuren umgesetzt. Das so entstandene Hydrolysat wird dann kontinuierlich der Methanisierungsstufe zugeführt. Die Methanisierung erfolgt in mit Füllkörpern gefüllten Reaktoren. Auf der Oberfläche der Füllkörper sind die methanogenen Mikroorganismen immobilisiert, die die umwandelbaren Bestandteile des Hydrolysats in Methan und Kohlendioxid umsetzen. Das erzeugte Biogas wird über einen Kondensatabscheider in den Gasspeicher geleitet. Im Unterschied zu klassischen einstufigen Nassverfahren ist dieses Ver-

fahren insbesondere durch die weitgehende prozess- und apparatetechnische Trennung der Hydrolyse- und der Methanisierungsstufe sowie durch den hohen Trockensubstanzgehalt der Einsatzstoffe gekennzeichnet.

Da sich der Stoffwechsel in der flüssigen Phase vollzieht, ist es erforderlich, Konzentrationen gelöster Gase in dieser zu bestimmen. Zu Projektbeginn wurde festgestellt, dass die dafür erforderliche Sensortechnik jedoch am Markt nicht verfügbar ist. Es existieren lediglich einige online-fähige Methoden auf der Basis von optischer Signalauswertung zur Messung von organischen Säuren, die eine Vorstufe der Gasproduktion darstellen. Wesentliche Nachteile dieser Methodik bestehen im relativ hohen Preis (ca. EUR 15.000) und der Notwendigkeit eines optischen Zugangs zum Prozess. Der bei der anaeroben Vergärung im Biogasmedium gebildete und in diesem gelöste Wasserstoff konnte in den bestehenden Biogasanlagen mangels praxistauglicher Sensoren ebenfalls nicht gemessen werden.

Kern der geplanten Entwicklungsarbeit war daher ein online arbeitendes Mess- und Auswertesystem für die Zustandsbeschreibung von Prozessbedingungen auf Grundlage des Nachweises spezifischer biochemischer Indikatoren, vorrangig von in der Prozessflüssigkeit gelösten Gasen. In dem Vorhaben sollte dabei ein innovatives Messsystem mit einer neuartigen Gasextraktionseinheit und einem hochempfindlichen, selektiven Detektor entwickelt werden, mit dem die direkte und kontinuierliche Messung unmittelbar im Biogasmedium möglich ist und mehrere Komponenten simultan erfasst werden können.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Wie im Projektantrag des abgeschlossenen Vorhabens im Arbeitspaket Nr. 10 geplant, wurden verschiedene Vernetzungs- und Transfermaßnahmen in Kooperation mit dem Deutschen Biomasse-Forschungszentrum in Leipzig (DBFZ) eingeleitet. Dazu gehören die Optimierung und Anpassung eines Messsystems zur Online-Messung flüchtiger Fettsäuren an großen Biogasanlagen und deren Einbindung in übergeordnete Prozessleitsysteme im Rahmen bereits laufender Vorhaben am DBFZ. Weitere Vernetzungs- und Transfermaßnahmen bestehen in der gemeinsamen Entwicklung von neuartigen alternativen biologisch basierten Sensorsystemen zur Inline-Messung von Essigsäure und anderen flüchtigen Fettsäuren. Auf diesem Gebiet sind bereits gemeinsame Publikationen entstanden, es wird vom KSI eine Dissertation am DBFZ betreut und ein gemeinsames neues Forschungsvorhaben wurde beantragt.

2 Ergebnisse und Verwendung der Mittel

2.1 Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse – KSI

2.1.1 Versuchs- und Konstruktionsplanung

2.1.1.1 Erweiterte Patent- und Literaturrecherche bezüglich der Messtechnik, Regelung und Steuerung von Biogasanlagen

Während für die Bestimmung von H_2 im Biogas eine Reihe von zweckmäßigen Sensoren entwickelt wurden und produziert werden [1], sind bislang für gelösten Wasserstoff und für flüchtige Carbonsäuren (VFA, von engl. „volatile fatty acids“) noch keine langzeitstabilen In-situ-Sensoren oder -Messsysteme kommerziell verfügbar. Im akademischen Bereich wird intensiv

an praxistauglichen Lösungen geforscht. Wichtige Arbeiten dazu werden im Folgenden zusammengefasst.

Methoden für die Online-Analyse von gelöstem Wasserstoff beruhen bislang fast ausschließlich auf dem Prinzip des Stoffdurchgangs vom flüssigen Messmedium über eine gaspermeable Membran in eine Gasphase. Die eigentliche Quantifizierung von H_2 findet anschließend in der Gasphase statt. In

Tab. 3 sind die bislang im Einsatz befindlichen Detektionsprinzipien zusammengefasst.

Tab. 3: Detektionsprinzipien für die Gasphasen-H_2 -Bestimmung nach der Extraktion durch eine gaspermeable Membran aus dem flüssigen Biogasmedium.

Messprinzip	Nachteile	Literatur
Massenspektrometrie	Vakuum notwendig, teuer, stationär	[2]–[4]
Gaschromatographie mit HgO-Detektor	teuer, stationär, Hg-haltig	[5]–[7]
Amperometrische Brennstoffzelle Amperometrische Sensoren Pd-MOSFET-Sensor	Signaldrift, Querbeeinflussungen (z.B. durch H_2S)	[8], [9] [10]–[12] [13], [14]

Die aufgeführten Sensoren und Messsysteme zeigten vergleichsweise niedrige Nachweisgrenzen im nmol/L-Bereich, die für die Detektion von gelöstem H_2 in Biogasmedien genügen. Die Verwendung gaspermeabler Membranen hat sich in der Praxis des Prozessmonitorings von Biogasanlagen bislang nicht bewährt, da diese Membranen entweder korrodieren oder mit Biofilmen bewachsen werden, die dann den Stoffdurchgang behindern und sich somit auf das Messsignal auswirken. Bislang sind keine Membranmaterialien verfügbar, mit denen eine wartungsfreie Extraktion über mehrere Monate gewährleistet werden kann.

Ein neueres, membranfreies Sensorprinzip auf der Basis eines kombinierten amperometrischen/Feldeffekttransistor-Sensors für gelösten Wasserstoff wurde von Huck et al. vorgestellt [15], [16]. Da hier die Sensoroberfläche direkt mit dem Biogasmedium in Kontakt kommt, ist zu erwarten, dass auch dieser Sensor durch einen Biofilm-Bewuchs langfristig inhibiert wird.

Für die In-situ-Bestimmung von flüchtigen Carbonsäuren haben Zumbusch et al. ein erstes online-fähiges Messsystem auf der Basis von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Leitfähigkeits- und UV/Vis-Detektor entwickelt [17]. Hier werden Essig- und Propionsäure im Fermentationsprozess von Abwasser analysiert. Nachteilig ist dabei, dass eine sehr feine Filtration des Messmediums erfolgen muss, die bei Biogasprozessen undenkbar ist.

Den gleichen Nachteil weist ein von Pind et al. entwickeltes Messsystem auf [18], [19]. Dabei werden vollautomatisch vorfiltrierte Flüssigproben aus dem Fermenter entnommen, fein filtriert, und als Flüssigproben in einen Gaschromatograph (GC) mit Flammenionisationsdetektor (FID) injiziert. Durch die aufwändige und fehleranfällige Probeentnahme- und Filtrationsapparatur ist diese Methode sehr wartungsbedürftig. Ein weiterer Nachteil resultiert aus der hohen Konzentration organischer Bestandteile der direkt injizierten Probe, die eine lange Ausheizphase nach jedem Chromatogramm erforderlich macht.

Boe et al. stellen ein ähnliches Messsystem mit GC und FID vor, bei dem allerdings keine flüssige Probe, sondern eine in einem Bypass des Fermentationsmediums erzeugte Gasprobe analysiert wird [20]. Die Probeentnahme erfolgt zwar automatisiert, ist aber auch hier technisch sehr aufwändig und bestimmt die Dauer der gesamten Messprozedur.

Neben den chromatographisch basierten Messmethoden werden neuerdings Forschungsarbeiten zur Infrarotspektroskopie für die In-situ-Bestimmung flüchtiger Carbonsäuren vorgestellt. Bei Wolf et al. wird in einem Bypass die Transmission des vorbeiströmenden Biogasmediums im Nahinfrarotbereich gemessen [21]. Über mathematische Modelle werden bestimmte Muster im Transmissionsspektrum erkannt und verschiedenen Parametern zugeordnet (z.B. Trockenmasseanteil, flüchtige Substanzen, chemischer Sauerstoffbedarf, Essig- und Propionsäure und NH_3). Diese Methode weist eine geringe Sensitivität auf und stellt folglich keine exakte Messmethode zur Konzentrationsbestimmung dar, sie bietet aber einen praxistauglichen Ansatz zur schnellen Abschätzung einer größeren Zahl an Prozessparametern. Fraglich ist bei dieser Methode die Langzeitstabilität, insbesondere die Verminderung derselben durch Bewuchs des optischen Fensters mit Biofilmen.

In einem abgeänderten Aufbau nutzen Falk et al. die Fourier-Transform-Infrarotspektro-skopie im mittleren Infrarotbereich, um nach ähnlichen Auswertemethoden die Konzentrationen von Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Buttersäure, Isovaleriansäure und Valeriansäure in einem Probendurchfluss zu messen [22]. Dabei wurde ein ZnSe-Kristall mit dem Messmedium in Kontakt gebracht und die Absorption des total reflektierten Lichts gemessen. Bei der Kalibrierung in wässrigen Modellmedien wurden für die sechs Carbonsäuren Bestimmtheitsmaße R^2 zwischen 0,59 für Valeriansäure und 0,94 für Essigsäure erreicht. Die Sensitivitäten sind damit auch hier sehr gering. Die Verschmutzung der Kristalloberfläche im direkten Kontakt mit dem Messmedium stellt auch bei dieser Methode ein wesentliches Problem dar. Daten zur Langzeitstabilität sind bislang noch nicht veröffentlicht worden.

Bislang wurde noch kein In-situ-Messsystem beschrieben, mit dem sowohl gelöster Wasserstoff als auch flüchtige Fettsäuren erfasst werden können. Mit den oben genannten chromatographischen und massenspektrometrischen Ansätzen ließe sich eine Parallelanalyse zwar realisieren, allerdings mangelte es bei diesen Ansätzen an der entsprechenden Langzeitstabilität.

Bei der Bearbeitung des Vorhabens werden folgende einschlägige Patente genutzt werden:

- DE 10 2004 053 615.5: Abbauverfahren von biogenem Material (Anmelder BTU Cottbus)
- DE 10 2011 108 133.3: Vorrichtung und Verfahren zur Extraktion gelöster Komponenten aus Flüssigkeiten (Anmelder KSI Meinsberg)
- DE 10 2012 004 756.8: Gasanalysator (Anmelder KSI Meinsberg)

Bestehende Schutzrechte und Schutzrechtsanmeldungen stehen einer späteren Ergebnisverwertung nicht entgegen.

2.1.1.2 Planung und Vorbereitung der Laborversuche

Mit dem in Abb. 2 gezeigten am KSI entwickelten und aufgebauten Messsystem wurden zunächst Voruntersuchungen zur Messung von Wasserstoff und flüchtiger organischer Inhaltsstoffe von anaeroben Gärmedien geplant und im Labor durchgeführt. Messungen in Modellmedien zeigten, dass der gewählte Ansatz erfolgreich umgesetzt werden kann.

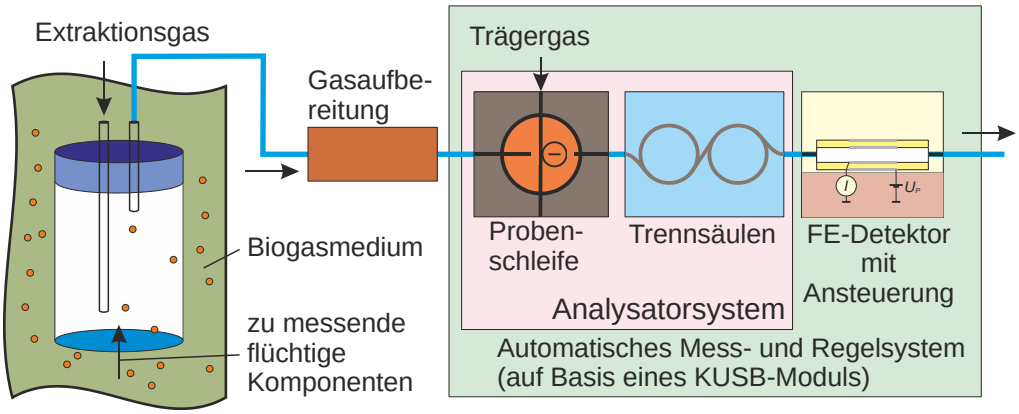


Abb. 2: Schematische Darstellung der Hauptbestandteile des im Vorhaben entwickelten Messsystems für in Biogasmedien gelöste Gase und Prinzip der Extraktion

2.1.2 Entwicklung und Anpassung von Messsystemen für in Biogasmedien gelöste Komponenten

2.1.2.1 Design des Messsystems und seiner Einzelkomponenten – Untersuchungen zur Gasextraktion aus wässrigen biogenen Medien (Kinetik, Hemmungen, Querempfindlichkeiten)

Im Vorhaben wurde das in Abb. 3 skizzierte Messsystem geplant, gebaut, im Labor getestet sowie in der Biogastechnikumsanlage der GICON eingesetzt. Es besteht im Wesentlichen aus einer Messstrecke, die mit je einem pH-, Leitfähigkeits- und Temperatursensor sowie einem Gasextraktor versehen ist. An den Gasextraktor ist das in Abschnitt 2.1.1.2 gezeigte gaschromatographische Messsystem angeschlossen. Weitere Komponenten dienen der Steuerung und Selbstüberwachung des Messsystems sowie der Visualisierung der Anlagenzustände und Sensordaten. Die Versuchsdurchführung erfolgt durch die SPS-gestützte Steuerung vollautomatisch und in Korrelation zu den jeweils vorliegenden Anlagenzuständen. Dazu wird die Steuerung mit Eingängen versehen, die Steuerbefehle vom übergeordneten Prozessleitsystem auswerten können.

Durch hohe Luftfeuchtigkeit verursachte Korrosion ist beim gezeigten Messsystems-Design nicht zu erwarten, da die Anlage an mehreren Stellen Wärmequellen wie Heizungen und Netzgeräte aufweist, so dass die Innentemperatur im Schaltschrank höher als die Außentemperatur ist und Kondensation verhindert wird. Im Messsystem sind keine gekühlten Stellen vorhanden.

Zum Schutz vor Spritzwasser im Biogastechnikum wurde das SEVERA-Messsystem in einem semitransparenten Folienhaus untergebracht.

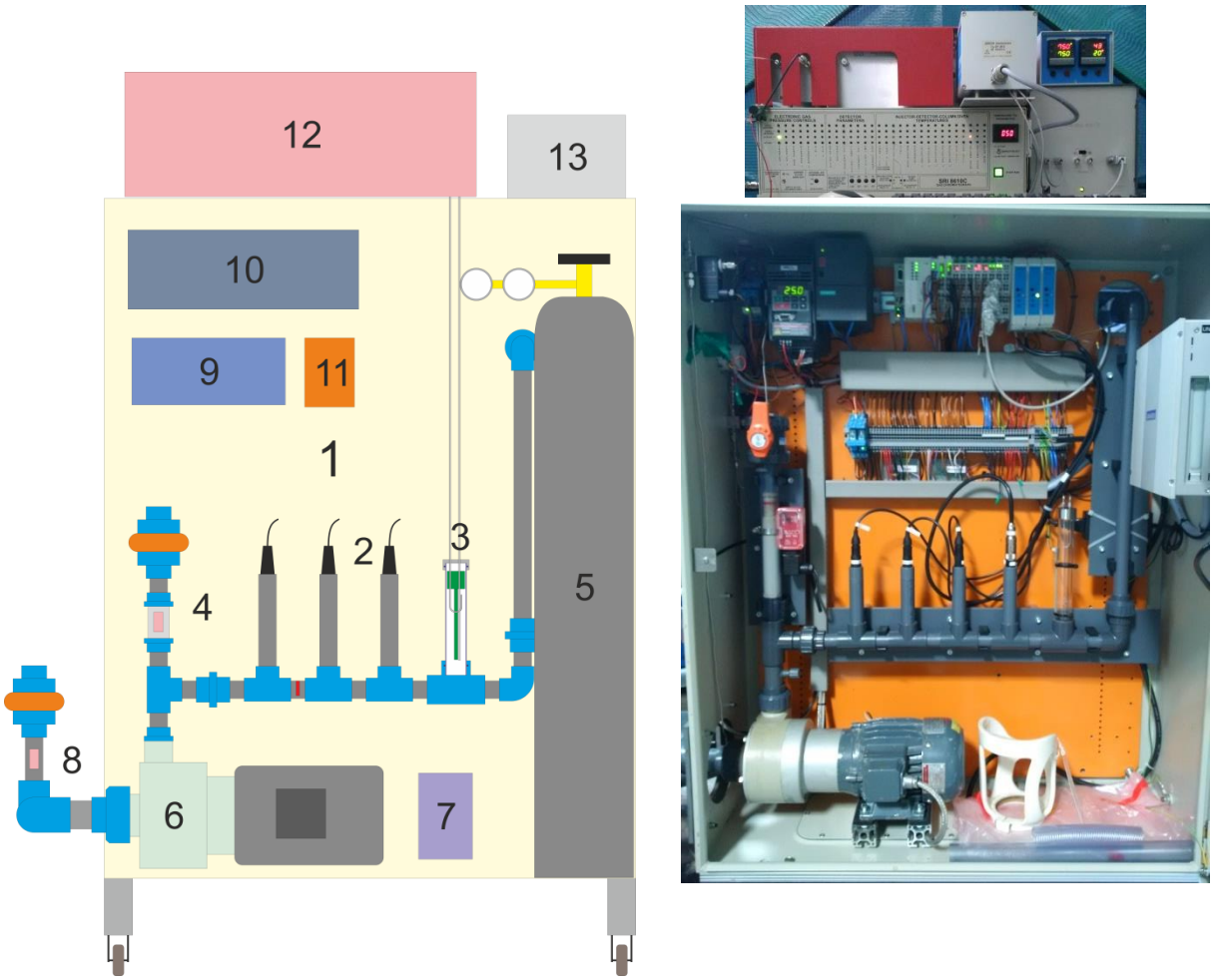


Abb. 3: Design und Foto der portablen Sensorplattform für den flexiblen Einsatz an mehrstufigen Biogasanlagen

1 Schaltschrank zur Aufnahme von Sensoren, Steuerung und Gasversorgung
2 Elektrochemische Sensorik für pH-Wert und Redoxpotenzial
3 Gasextraktion für Wasserstoff und flüchtige Fettsäuren mit elektronischer Füllstandsmessung
4 Entlüftung der Messstrecke und Füllstandskontrolle
5 Gasversorgung für den Gaschromatograph
6 Medienpumpe
7 Frequenzumrichter
8 Eingangsentlüftung
9 Messwandler für Sensoren
10 Steuerung
11 Stromversorgung
12 Gaschromatograph (GC)
13 Steuerung für GC

Bei der Bestimmung von Kinetik, Hemmungen und Querempfindlichkeiten der Gasextraktion kann auf Voruntersuchungen zurückgegriffen werden, da im Messsystem die gleiche Extraktorgeometrie zum Einsatz kam, wie sie bei diesen Voruntersuchungen verwendet wurde. Neben der Extraktorgeometrie hängt die Kinetik der Gasextraktion hauptsächlich von der Temperatur und dem Extraktionsgasvolumenstrom ab. Abb. 4 zeigt Ergebnisse dieser Voruntersuchungen zur Kinetik der Gasextraktion bei unterschiedlichen Temperaturen und Extraktionsgasvolumenströmen.

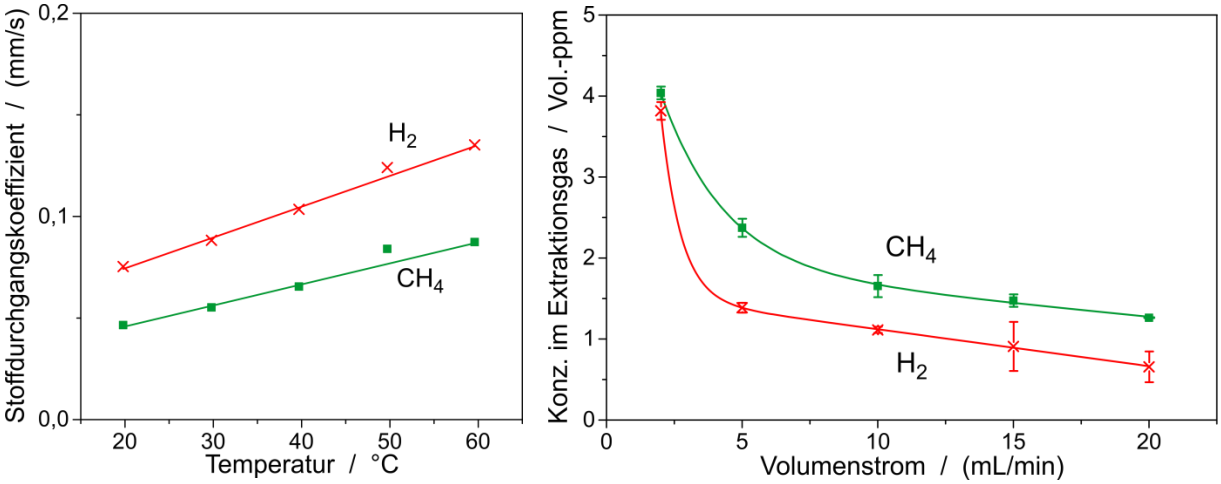


Abb. 4: Ergebnisse von Kinetikuntersuchungen der Gasextraktion von H_2 und CH_4 bei unterschiedlichen Temperaturen (links) bzw. unterschiedlichen Volumenströmen (rechts).

Hemmungen konnten bei der Extraktion von Wasserstoff, Sauerstoff und Methan aus wässrigen Modellmedien nicht festgestellt werden. Lediglich für organische Säuren tritt eine Hemmung dahingehend auf, dass Konzentration der extrahierbaren Form, das ist die jeweils undissoziierte Form der Säuren, stark vom pH-Wert abhängig ist, wie Abb. 5 belegt. Im üblichen pH-Bereich von Biogasgärmedien, der bei pH = 6 … 9 liegt, sind nur Bruchteile der anwesenden Säuren in dieser extrahierbaren Form vorhanden, was eine entsprechend sensitive Detektion bedingt.

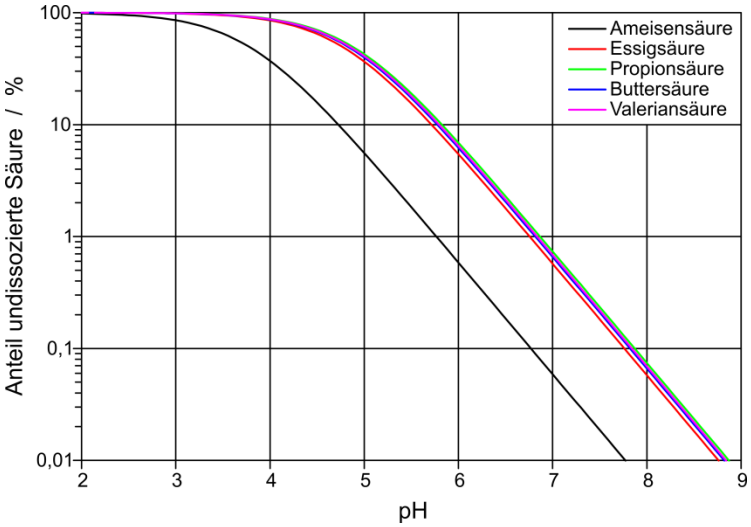


Abb. 5: Anteil der undissoziierten Form organischer Säuren in Abhängigkeit vom pH-Wert

Querempfindlichkeiten konnten lediglich zwischen dem verwendeten Extraktor-Wandungmaterial und organischen Säuren festgestellt werden, wie in Abschnitt 2.1.2.3 genauer beschrieben wird.

2.1.2.2 Bestimmung technischer Kennwerte

Das neue Messsystem weist im Wesentlichen folgende Eigenschaften auf:

- Präzise, robuste und langzeitstabile Messung von pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxwert, Medientemperatur und Gelöstgaskonzentrationen in Perkolatlösungen von mehrstufigen Biogasanlagen.
- Parallele Detektion der im Perkolat gelösten Bestandteile Wasserstoff, Sauerstoff und Methan.
- Erfassung und Auflösung der tatsächlich vorliegenden Gaskonzentrationen nach Kalibrierung im Labor bei unterschiedlichen Temperaturen.
- Kontinuierliche Bereitstellung der Daten für pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxwert und Medientemperatur.
- Automatische Bereitstellung aktueller Gelöstgas-Messwerte nach jeweils etwa 10 Minuten.
- Ausreichende mechanische Stabilität zur Gewährleistung der Transportfähigkeit.

Die Messbereiche für pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxpotenzial und Temperatur wurden so gewählt, dass die Messwerte mit hoher Sicherheit erfasst werden können.

Tab. 4: Detektionsprinzipien für die Gasphasen-H_2 -Bestimmung nach der Extraktion durch eine gaspermeable Membran aus dem flüssigen Biogasmedium.

Parameter	Spezifikation	übliche Werte in mehrstufigen Biogasanlagen
pH	3 – 9	5 – 8
Leitfähigkeit	0,1 – 100 mS/cm	~20 mS/cm
Redoxwert	-1000 – +1000 mV	-500 - -200 mV
Medientemperatur	1 – 80 °C	15 – 40 °C
Gelöst-H_2 im Extraktionsgas	0,1 – 40000 Vol.-ppm	1 – 10 Vol.-ppm
Gelöst-O_2 im Extraktionsgas	0,1 – 20000 Vol.-ppm	1 – 10 Vol.-ppm
Gelöst-CH_4 im Extraktionsgas	0,1 – 10000 Vol.-ppm	5000 – 8000 Vol.-ppm

2.1.2.3 Konstruktion und Laborerprobung von Extraktoren

Für den Gasextraktionsteil des Messsystems wurden unterschiedliche Extraktorvorrichtungen entworfen, in verschiedenen Wandungsmaterialien (Polyoxymethylen – POM, Edelstahl bzw. Glas) realisiert und im Hinblick auf ihre Eignung für mehrstufige Biogasanlagen untersucht. Als geeignetste Variante erwies sich eine Ausführung mit einem Glaszylinder als Wandungsmaterial, einem Edelstahldeckel und einer Viton-Dichtung. Die Materialien sind gegenüber allen zu erwartenden Analyten (z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Methan und organische Säuren) stabil und weitestgehend undurchlässig. Als besondere Vorteile stellten sich aufgrund der Glaswandung die optische Überprüfbarkeit des Verschmutzungsgrades sowie die Möglichkeit der berührungslosen kapazitiven Füllstandsmessung im Extraktor heraus. Ein weiterer Extraktor, der vollstän-

dig aus POM gefertigt war, erwies sich für die Messung von organischen Säuren als gänzlich ungeeignet, da die Säuren in hohem Maße im POM absorbiert werden und nicht für die Messung zur Verfügung stehen. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der beschriebene Extraktor aus Glas, Edelstahl und Viton in das praxistaugliche Messsystem eingebaut.

2.1.2.4 Auswahl und Erprobung von Trennsäulen

Zur Trennung der flüchtigen Extraktionsgasbestandteile wird ein Gaschromatograph verwendet, der mit einer Trennsäule oder auch mit einer Kombination zweier unterschiedlicher Trennsäulen ausgestattet werden kann. Für die chromatographische Trennung von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Methan, Wasserdampf und weiterer Permanentgase eignen sich die Kombination aus gepackter Silicagelsäule und gepackter Molsiebsäule. Diese wurden mit Hilfe eines 10-Anschluss-Ventils so angesteuert, dass die Durchflussreihenfolge vertauschbar ist, was für die Abtrennung von Wasserdampf und Kohlendioxid notwendig ist.

Bei der Detektion von flüchtigen organischen Säuren wurde zur Vermeidung von Querempfindlichkeiten der extrahierten Bestandteile eine “FFAP”-Kapillarsäule (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Schichtdicke: 0,25 µm) als optimale chromatographische Trennsäule für sämtliche im Projekt betrachteten flüchtigen organischen Säuren gefunden (siehe Chromatogramm in Abb. 6).

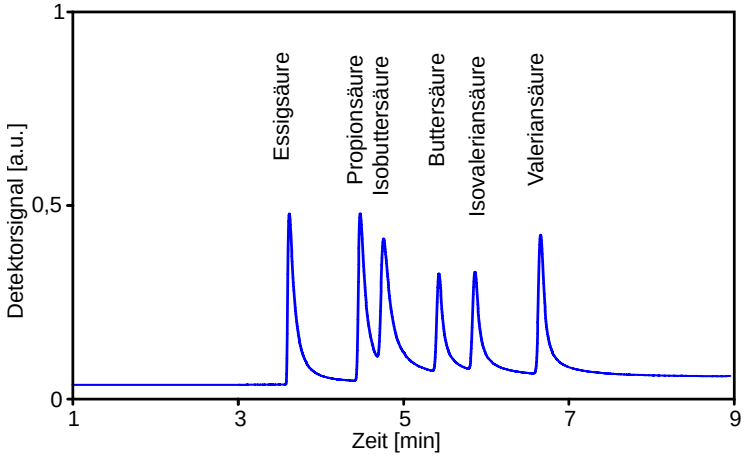


Abb. 6: Chromatogramm von flüchtigen organischen Säuren mit einer FFAP-Kapillarsäule, aufgenommen mit dem Flammenionisationsdetektor (FID).

2.1.2.5 Untersuchungen zur Langzeitstabilität von coulometrischen Festelektrolyt-Detektoren

Coulometrische Festelektrolyt-Detektoren weisen durch den kalibrierfreien Betrieb gemäß dem faradayschen Gesetz und durch extrem hohe thermische und mechanische Stabilitäten inhärent hohe Langzeitstabilitäten des Detektorsignals auf. Die Ergebnisse von Laboruntersuchungen zur Langzeitstabilität des gesamten chromatographischen Messsystems inklusive Gasextraktionseinheit sind in Abb. 7 bei drei unterschiedlichen Gelöstgas-Konzentrationen von Wasserstoff und Methan aufgeführt. Die Messwerte der ersten 20,5 Stunden und der letzten 4 Stunden des Experiments wurden bei gleichen Gelöstgas-Konzentrationen aufgenommen. Der Vergleich der Mittelwerte in diesen beiden Zeitbereichen belegt, dass bei der vorliegenden Genauigkeit keine Signaldrift über 48 Stunden nachweisbar ist. Eine monatelange intensive Nutzung des Messsystems im Labor sowie in Biogas-Anlagen zeigte konstante Messwerte unter konstanten Be-

dingungen, so dass mit der bewiesenen Langzeitstabilität eine wichtige Voraussetzung für den wartungsarmen Praxiseinsatz erfüllt ist.

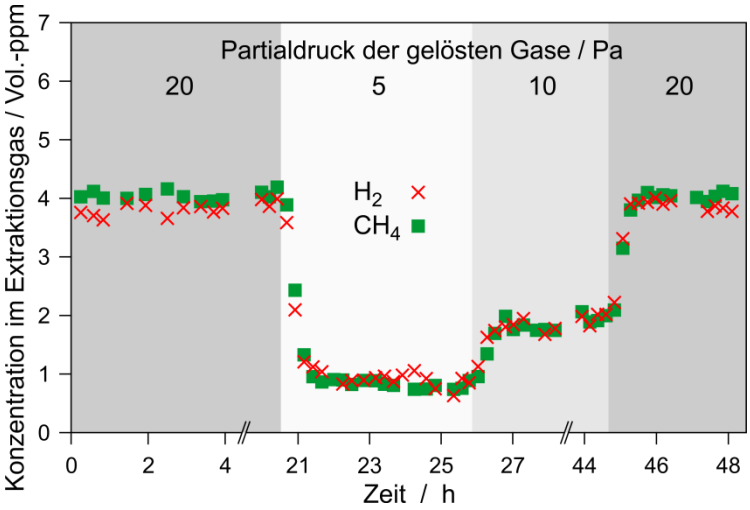


Abb. 7: Untersuchung der Signalstabilität unter konstanten Bedingungen.

Die mit unterschiedlichen Grautönen hinterlegten Bereiche kennzeichnen die Zeitabschnitte konstanter Konzentrationen von H_2 und CH_4 im mit dem Modellmedium im Gleichgewicht stehenden Spülgas. Diese Konzentrationen sind im oberen Bereich angegeben. Extraktionsgas-Volumenstrom = 2 mL/min, Medientemperatur: 25 °C.

2.1.3 Entwicklung und Bau von Betriebs- und Messschaltungen

2.1.3.1 Anfertigung von Analogschaltungen

Ein Analog-Digitalmodul zur automatischen Ansteuerung des Gaschromatographen mit coulometrischem Detektor für die Gelöstgasmessung in Biogasmedien ist in Abb. 8 aufgeführt. Es wurde im Verlauf des Vorhabens so weiterentwickelt, dass es mit der Messsystem-übergreifenden speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) angesteuert werden kann und der zuvor benötigte zusätzliche Windows-basierte Rechner entfällt.

Abb. 8: Analog-Digitalmodul mit KUSB-Wandler zur automatischen Ansteuerung eines Gaschromatograph mit coulometrischem Detektor für den Feldeinsatz

Eine weitere Analogschaltung wurde zur Ansteuerung der Mini-Gaspumpe aufgebaut, die das Extraktionsgas vom Gasextraktor zum Gaschromatograph transferiert.

2.1.3.2 Festlegung und Erprobung des Mess- und Kalibrierregimes

Das Mess- und Kalibrierregime wurde wie in Abschnitt 2.1.2.2 angegeben festgelegt.

2.1.3.3 Modifikation der Messsysteme und Versuchsaufbauten

Zur Einbindung des SEVERA-Multisensorsystems (SMS) in die SPS-Steuerung im Biogas-Technikum (GSPS) der GICON-Holding GmbH wurde vom KSI in enger Abstimmung mit den Projektpartnern TEB und GICON ein Konzept erarbeitet und auf dieser Basis Modifikationen am Messsystem vorgenommen, die im Folgenden beschrieben werden.

Die Messwertaufnahme durch das SMS soll immer dann stattfinden, wenn in den Unterflurspeichern der mehrstufigen Biogasanlage „frisches“ Perkolat aus den Hydrolyse-Containern zwischengespeichert wird. Ein vergleichsweise geringer Anteil des Perkolates (ca. 10 L) wird wenige Minuten nach dieser Einspeicherung automatisch von der SMS angesaugt und im Hinblick auf pH-Wert, Redoxpotenzial, Leitfähigkeit und gelöste Gase analysiert.

Um für die Messungen eine gleichmäßige Zeitspanne zwischen Perkolataustrag und Messwertaufnahme zu sichern, ist eine temporale Synchronisation zwischen dem Perkolationsvorgang und der Entnahme von Messmedium aus dem jeweiligen Unterflurspeicher durch die SMS notwendig. Der in der SMS enthaltenen SPS (KSPS) wird dazu eine digitale Information (Umschaltung von 0 auf 1) von der GSPS übermittelt.

Der Start eines Perkolationsvorgangs in einem ausgewählten Hydrolyse-Container wird von der speicherprogrammierbaren Steuerung GSPS zum Zeitpunkt t_0 dadurch initiiert, dass das Hauptventil des jeweiligen Containers geöffnet und das Perkolat in den Container gepumpt wird. Die steuerungsseitig für die Ventile vergebenen Nummern lauten 2AV16; 2AV17 und 2AV18. Nach einer voreingestellten Perkolationszeit wird das jeweilige Ventil zum Zeitpunkt t_p wieder geschlossen und der Perkolationsvorgang beendet.

Das Perkolat sickert dann in das Gärsubstrat im Container ein und nach einer Substrat- und Schüttdichte-abhängigen Sickerzeit beginnt es zum Zeitpunkt t_s, mit Hydrolyseprodukten angereichert in die am Containerboden befindliche Auffangwanne durch einen Tropfboden hindurch einzutropfen. Diese Wanne wird bei den ersten Perkolationsvorgängen nach Neubefüllung des Containers aufgefüllt. Nach Überschreitung eines bestimmten Füllstandes zum Zeitpunkt $t_ü$ läuft das angereicherte Perkolat durch einen Überlauf in den Unterflurbehälter. Die einzelnen Zeitpunkte sind in Abb. 9 graphisch dargestellt.

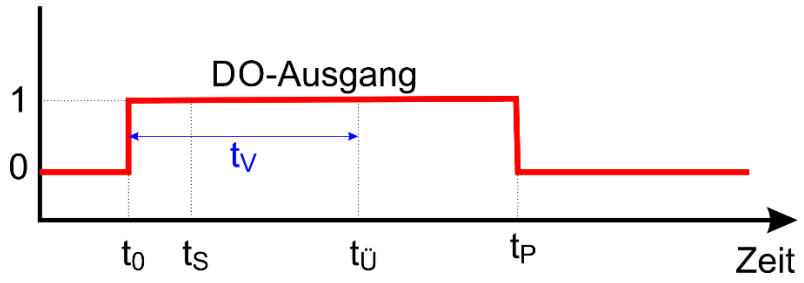


Abb. 9: Zeitschema eines Perkolationsvorgangs

Für die sichere Beschickung der SMS mit frischem Perkolat ist demnach die Zeitspanne zwischen t_0 und $t_ü$ abzuwarten, die vom Anlagenbetreiber ggf. container- und vorgangsindividuell

zu ermitteln und an der KSPS einzustellen ist. Zur automatischen Übermittlung des Zeitpunktes t_0 von der GSPS an die SMS ist vorgesehen, den von der GSPS im Schaltschrank des Technikums über das VIPA-DO-Modul SM322 IBL00 ausgegebenen Schaltzustand für das Öffnen eines der drei Perkolationsventile 2AV16/17/18 (DO-Gruppe A1.) parallel auf ein Trennrelais des Typs Finder 48.xxx an der KSPS zu führen (siehe Abb. 10).

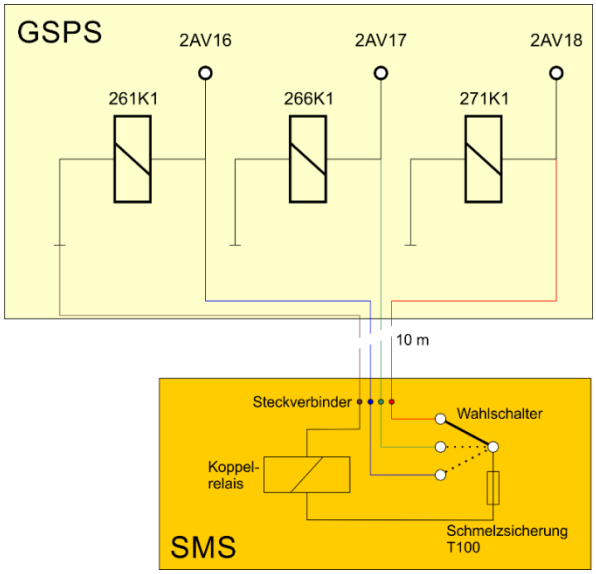


Abb. 10: Vorschlag zur Verknüpfung der beiden Steuerungen

Die Schaltinformation zum Öffnen der drei Perkolationsventile wird von der GSPS an drei Relais mit den Nummerierungen 261K1; 266K1 und 271K1 als 24 V = logisch 1 weitergegeben, die dann die Netzspannung für die Motorsteuerung der Ventile schalten. Die Klemmstellen für diese Relais sind in Abb. 11 dargestellt.

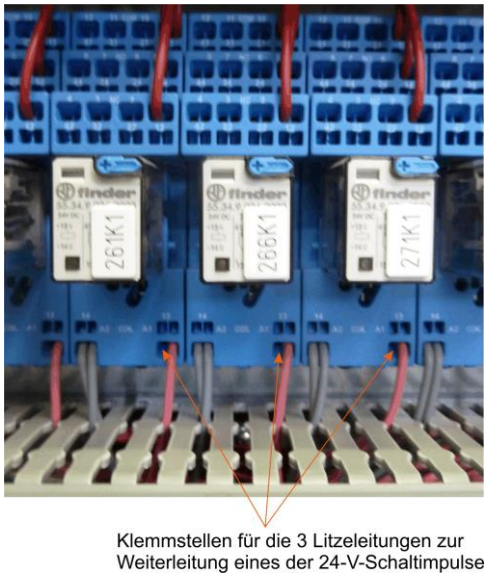


Abb. 11: Kennzeichnung der möglichen Klemmstellen für den Anschluss der Litzeleitungen gemäß Abb. 2

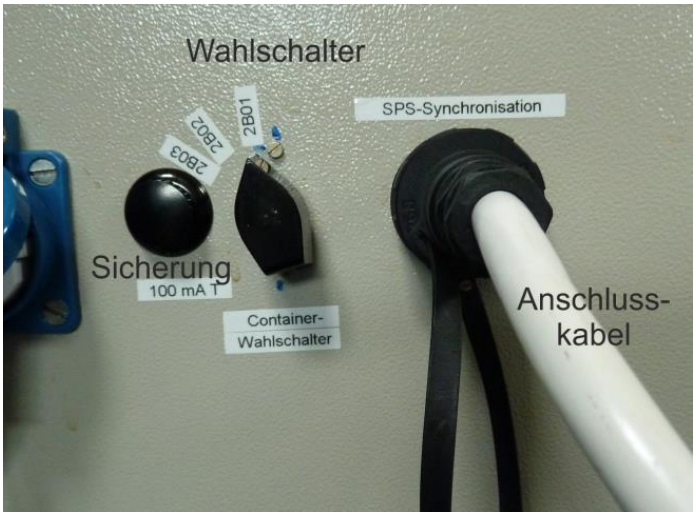


Abb. 12: Positionierung des installierten Wahlschalters und der Schmelzsicherung neben dem Verbindungsstecker

Der Strombedarf dieser Relais ist im Datenblatt mit 40 mA angegeben. Die Strombelastbarkeit der DO-Anschlüsse der SPS ist mit 1 A im Datenblatt verankert, wobei eine Gruppe von 8 DO nicht mehr als 2,5 A abgeben sollte.

Der Strombedarf des Koppelrelais Finder 48.xxx an der KSPS zur Weitergabe der Schaltinformation beträgt weniger als 30 mA (gemessen). Dessen Parallelschaltung zu einer der Spulen der Relais Nr. 261K1; 266K1 und 271K1 sollte demnach nicht zur Überlastung der DO-Anschlüsse der GSPS führen. Der Vorschlag zur Kopplung sieht vor, ein vieradriges Kabel mit 4 x $1{,}5^2$ Litze der Länge 10 m in den Schaltschrank an der Rückseite einzuführen und drei der Litzen auf die drei freien Ports +24 V der Finder-Schaltrelais 261K1; 266K1 und 271K1 zu legen. Die vierte Litze wird auf einen freien Anschluss der SPS-Masse (graue Anschlüsse) gelegt.

In der SMS wird ein dreistufiger Wahlschalter installiert, der einen der drei 24-V-Schaltimpulse auf die Spule des Koppelrelais zur KSPS weiterleitet. Dieser Wahlschalter wird neben dem spritzwassergeschützten Verbindungsstecker (Abb. 12) angebracht und ermöglicht die Auswahl des Containers, an dem die SMS aktuell positioniert worden ist. Der im Verbindungskabel geführte Masseleiter wird direkt mit dem Koppelrelais Finder 48.xxx verbunden. Zwischen dem Wahlschalter und dem mit einer Freilaufdiode gesicherten Koppelrelais wird noch eine Schmelzsicherung T100 mA installiert.

Auf diese Weise wird der Eingriff in die GSPS vollkommen reversibel, d.h. ohne Änderungen an der bestehenden Installation gestaltet und sollte keinerlei Auswirkungen auf die Funktion beider Steuerungen haben. Eine vollständige galvanische Trennung zwischen beiden Anlagen ist gewährleistet.

2.1.3.4 Modifikation der Messsysteme und Versuchsaufbauten

Bei der Signalübertragung zwischen der Technikums-Steuerung und dem SEVERA-Multisensorsystem nach dem in Abschnitt 2.1.3.3 beschriebenen Konzept kam es vereinzelt zu Übertragungsfehlern, die mit hoher Wahrscheinlichkeit durch elektromagnetische Wechselfelder im Technikum verursacht wurden. Aus diesem Grund wurde das Konzept gemäß Abb. 13 so erweitert, dass eine doppelte galvanische Trennung und eine separate Spannungsversorgung für die Signalübertragung genutzt werden. Nach Umsetzung der entsprechenden Maßnahmen wurden keinerlei Übertragungsfehler mehr beobachtet. Auf diese Weise gelang die sichere Einbindung der SEVERA-Anlage in die übergeordnete Steuerung des Biogas-Technikums.

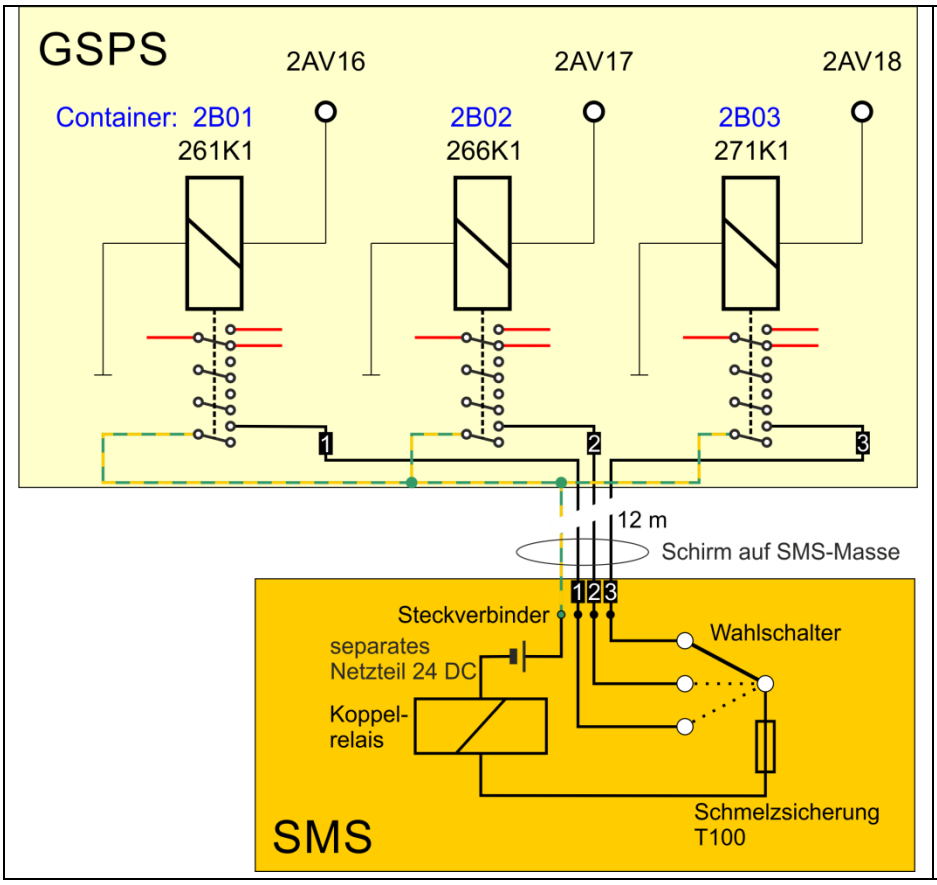


Abb. 13: Schaltbild der Signalübertragung

2.1.4 Erprobung der Messsysteme an einer großtechnischen Biogasanlage am Standort Cottbus

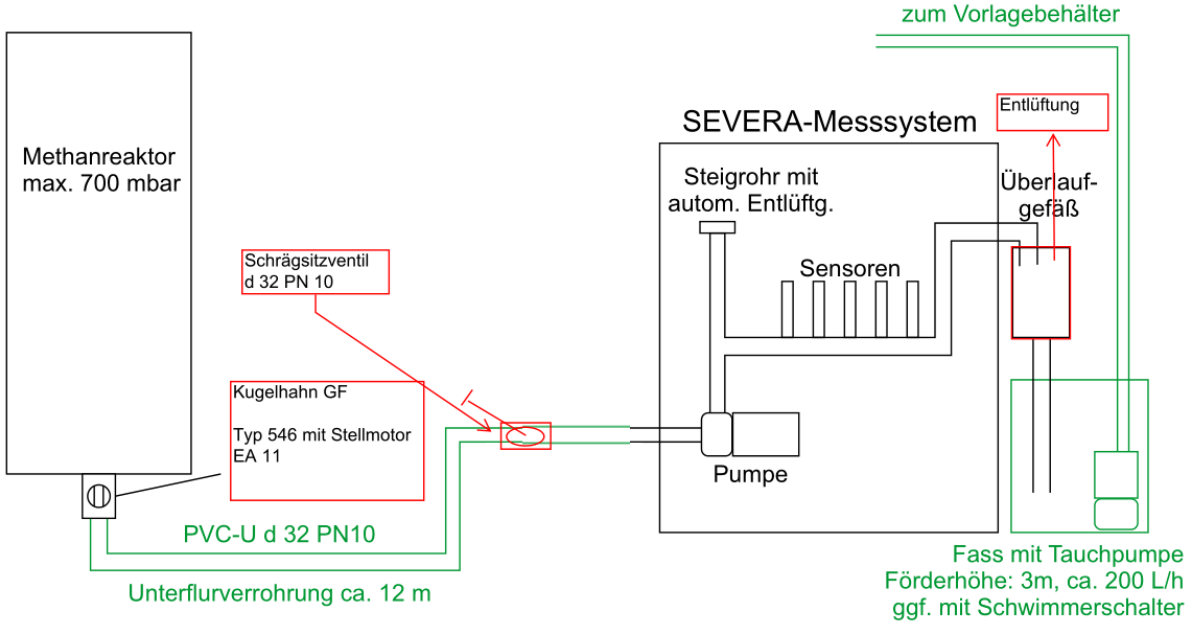
2.1.4.1 Einbau des Messsystems in die Anlage

Für den Einbau des Messsystems in eine großtechnische mehrstufige Biogasanlage gemäß Arbeitspaket 9 im Projektantrag ist insbesondere der im Vergleich zu den Perkolatoren der Technikumsanlage vielfach höhere Innendruck zu beachten. Aus diesem Grund wurden Erweiterungen am SEVERA-Multisensorsystem vorgenommen. Mittels eines elektrisch betriebenen Kugelhahns lässt sich sowohl eine vollständige Absperrung des Messsystems von der bis zu 1000 mbar unter Leitungsüberdruck stehenden Schnittstelle zur Biogasanlage bewerkstelligen, als auch die vollautomatische Öffnung zu bestimmbaren Messzeitpunkten. Ein zusätzlich installiertes Schrägsitzventil erlaubt die stufenlose manuelle Einstellung des Durchflusses, der zum Messzeitpunkt zu Stande kommt. Diese Einstellung ist bei weitgehend konstanten Druckverhältnissen im Messmedium nur einmal vorzunehmen.

Zur Minimierung der Fehleranfälligkeit sowie des personellen Aufwandes bei der Entlüftung des Messsystems wurde die Entlüftung der Messstrecke (Nr. 4 in Abb. 2, Abschnitt 2.1.2.1) mittels eines zusätzlich installierten Magnetventils sowie der vorhandenen Füllstandserfassung automatisiert. Die Eingangsentlüftung (Nr. 8 in Abb. 2, Abschnitt 2.1.2.1) konnte dadurch entfallen, was zu einer deutlichen Verringerung der Fehleranfälligkeit und zu weniger Ausfällen führte.

Abb. 14 zeigt zusammengefasst die für den Einbau in eine großtechnische mehrstufige Biogasanlage durchgeführten Erweiterungen und Modifikationen.

Das auf diese Weise weiterentwickelte Messsystem wurde an einen Methanreaktor im Biogastechnikum in Cottbus angeschlossen, der mit Innendrücken im Bereich von 50 bis 70 mbar betrieben wird und damit Randbedingungen wie in großtechnischen mehrstufigen Biogasanlagen bietet. Der Betrieb über mehrere Monate verlief störungsfrei.



Mit Gasentwicklung ist insbesondere zwischen dem Kugelhahn mit Stellmotor und dem SEVERA-Messsystem zu rechnen (Entspannung); für die Entgasung ist lediglich die automatische Entlüftung am Steigrohr im SEVERA-Messsystem verantwortlich

Abb. 14: Prinzipbild zur Ankopplung des SEVERA-Messsystems an einen unter vergleichsweise hohem Druck stehenden Methanreaktor

2.1.4.2 Integration des Messsystems in das vorhandene Datenerfassungssystem (Datenkonvertierung)

Zur Integration des Messsystems in das vorhandene Datenerfassungssystem wurde die Software und Benutzeroberfläche am SEVERA-Messsystem so erweitert, dass neben der Wahl von einem der drei beprobbaren Perkolat-Container mittels Wahlschalter (Siehe Abschnitte 2.1.3.3 und 2.1.3.4) zusätzlich eine über die Benutzeroberfläche getätigte Wahl des Methanreaktors stattfinden kann. Eine Datenkonvertierung war bei dem in Abschnitt 2.1.4.1 beschriebenen Betrieb nicht notwendig.

2.1.5 Endauswertung, Demonstrationsmaßnahmen und Transfer der Ergebnisse

2.1.5.1 Einleitung von Vernetzungs- und Transfermaßnahmen in Kooperation mit dem DBFZ

Wie im Projektantrag des abgeschlossenen Vorhabens im Arbeitspaket Nr. 10 geplant, wurden verschiedene Vernetzungs- und Transfermaßnahmen in Kooperation mit dem Deutschen Biomasse-Forschungszentrum in Leipzig (DBFZ) eingeleitet. Dazu gehören die Optimierung und Anpassung eines Messsystems zur Online-Messung flüchtiger Fettsäuren an großen Biogasan-

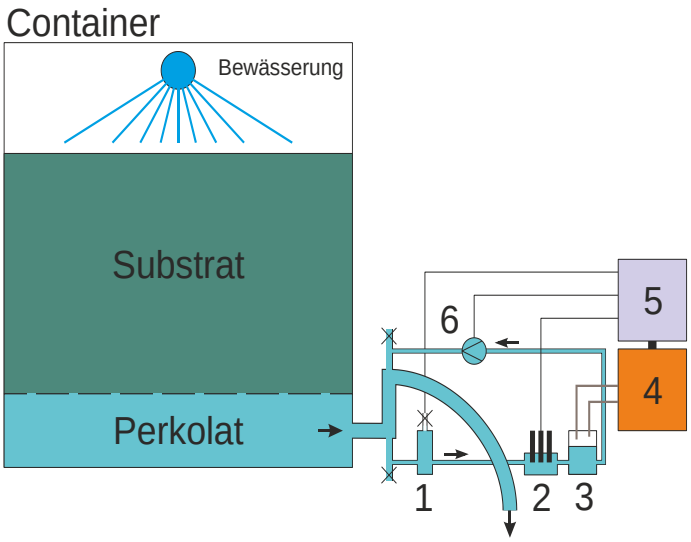
lagen und deren Einbindung in übergeordnete Prozessleitsysteme im Rahmen bereits laufender Vorhaben am DBFZ. Weitere Vernetzungs- und Transfermaßnahmen bestehen in der gemeinsamen Entwicklung von neuartigen alternativen biologisch basierten Sensorsystemen zur Inline-Messung von Essigsäure und anderen flüchtigen Fettsäuren. Auf diesem Gebiet sind bereits gemeinsame Publikationen entstanden, es wird vom KSI eine Dissertation am DBFZ betreut und ein gemeinsames neues Forschungsvorhaben wurde beantragt.

2.2 Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse – GICON

2.2.1 Aufbau und Erweiterung des Versuchsstandes zur Testung von Sensoren

Für die zuverlässige Erfassung von prozessrelevanten Parametern in Biogasanlagen spielt neben dem eigentlichen Messsystem, dessen Einbindung in die Anlage eine entscheidende Rolle. Hierbei ist insbesondere darauf zu achten, dass das Messsystem so angeordnet ist, dass eine repräsentative Messung ermöglicht und eine Beeinflussung der Messung durch das Messsystem vermieden wird.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurde ein Probenahmemodul/ Konzept entwickelt, welches es ermöglicht, in einem Bypassstrom das zu analysierende Medium dem Messmodul/ Sensoren zuzuführen (Abb. 15). Dieses Modul ermöglichte es, dass Messsystem sowohl am die labor- als auch großtechnische GICON-Anlage anzuschließen.



1 Filterung und automatische Entgasung,
2 elektrochemische Sensoren
3 Extraktor,
4 Gasmesssystem,
5 Steuerrechner und Signalwandlung,
6 Perkolatpumpe

Abb. 15: Versuchsanordnung zur Online-Überwachung der Hydrolyseeinheit einer mehrstufigen Biogasanlage beim Projektpartner GICON

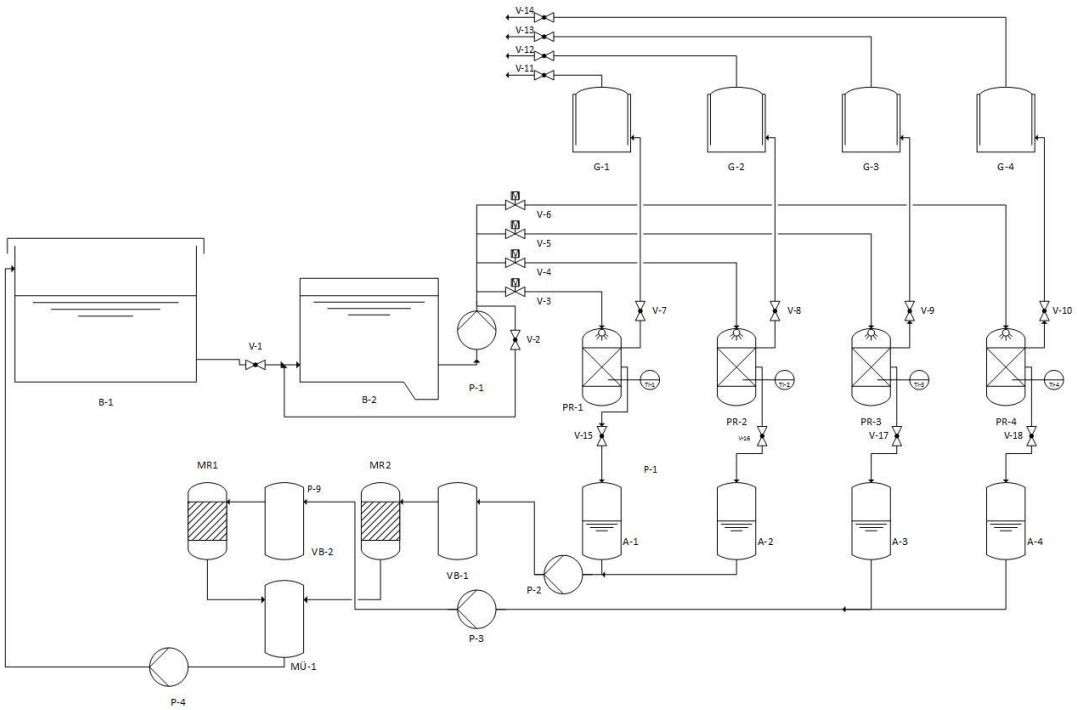
Herausforderung beim Bau und Betrieb des Probenahmesystems bestand in der Vermeidung zu starker Blasenbildung. Anders als bei offenen Systemen, handelt es sich bei Biogasreaktoren um geschlossene Systeme, die mit leichtem Überdruck betrieben werden. Bei der Probenahme unter Umgebungsdruck kommt es somit zu einer Entspannung und damit zu Entgasung

(Basenbildung) der Probe. Die Bildung von Gasblasen findet auch bei längerer Verweilzeit der Prozessflüssigkeit im Probenahme/ Messsystem statt, da die dafür verantwortlichen biologischen Umsatzprozesse weiter stattfinden. Da die Gasblasen im Leitungssystem, die Strömung der Probenflüssigkeit zu den Sensoren verhindert, müssen Maßnahmen getroffen werden, die die Ansammlung von Gasblasen im Messsystem verhindern. Zur Lösung der beschriebenen Problematik wurde die in Abb. 16 dargestellte Entnahmestation konzipiert und aufgebaut. Diese ermöglicht das Entweichen nicht erwünschter Blasen vor dem Zulauf in das Messsystem. Mit Hilfe dieser Änderung wurde der Blasenanteil erfolgreich reduziert. Aufgrund des Füllstandes der Hydrolysereaktoren und deren Betriebsweise beträgt die Druckdifferenz des Prozesswassers aus der Hydrolyse gegenüber der Umgebung etwa 15 mbar. Dies ermöglicht bei Entspannung der Flüssigkeit nach der Entnahme weiterhin ein „Ausgasen“ der Prozessprodukte. Um die Vorlaufleitung des Messsystems auch vor dieser Blasenbildung zu schützen, wurde ein halboffenes Entlüftungssystem entwickelt, dass die Füllstandsschwankung durch Blasenbildung ausgleicht und gleichzeitig nicht erwünschte Gase entweichen lässt.

Abb. 16: Probenahmestation für SEVERA Messsystem

Nach erfolgreicher Installation des Probenahmemoduls wurde das Messsystem im Technikum in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern KSI und TEB aufgebaut. Beim Einsatz des Messsystems an der großtechnischen Biogasanlage erfolgte zur Sicherstellung einer repräsentativen Probenahme dessen Anbindung an die SPS der Versuchsanlage. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass zu den Zeitpunkten, an denen das Messmodul durchströmt wurde, auch eine neue Messung gestartet wurde.

Weiteres Ziel bestand in der Erweiterung des labortechnischen Versuchssandes, um einzelne Prozessabschnitte messtechnisch besser bewerten sowie Sensoren testen zu können. Dazu wurde der in Abb. 17 dargestellte Versuchsstand aufgebaut.



B-1	**Vorlagebehälter 1,6 m³**	**MÜ-1**	**Überlauf Methanreaktor**
B-2	**Vorlagebehälter 1,0m³**	**V-3 - V-6**	**Motorventil**
V-1, V-2	**Kugelhahn**	**V-7 - V-10**	**Kugelhahn/ Ableitung Gas**
P-1	**Kreiselpumpe**	**V-11 - V-14**	**Kugelhahn/ Ablauf Perkolat**
P-2 - P-4	**Tauchpumpe**	**V-15 - V-17**	**Kugelhahn / Gasentnahme**
MR-1, MR-2	**Methanreaktor**	**TI-1 - TI-4**	**Thermostat/ Temp.anzeige**
PR-1 - PR-4	**Perkolationsreaktor**	**G-1 - G-4**	**Gasbehälter**
VB-1, VB-2	**Vorratsbehälter Methanreaktor**		

Abb. 17: labortechnischer Versuchsstand GICON®-Verfahren

Mit dem aufgebauten Versuchsstand wurden verschiedene Versuche durchgeführt, die es erlaubten Anforderungen an das Messsystem abzuleiten sowie Einflüsse der Betriebsweise auf die Proessabläufe zu untersuchen.

2.2.2 Validierung und Vergleich von Methoden zur Bestimmung von Schlüsselkomponenten für die Beurteilung der Stabilität mehrstufiger Gärprozesse

Für die Bestimmung des Prozesszustandes an Biogasanlagen im täglichen Betrieb werden derzeit verschiedene Methoden genutzt. Dabei handelt es sich vor allem um Offline-Messmethoden, die eine vergleichsweise einfache und kostengünstige aber auch robuste Aussage zum Prozesszustand erlauben. Nachteil dieser Methoden ist, dass die Ergebnisse oft deutlich zeitversetzt vorliegen. Diese Methoden galt es, für den Vergleich mit den Messwerten des Gelöstgas-Sensors bzw. Messsystems zu validieren.

Neben dem pH-Wert und der Temperatur hat sich der FOS/TAC- Wert als wichtiger Parameter für die Überwachung des Biogasprozesses etabliert. Mittels Titration werden die flüchtigen organischen Säuren (FOS) sowie die Pufferkapazität bezogen auf Calciumcarbonat bestimmt. Bei einem Verhältnis FOS/TAC von < 0,3 geht man allgemein von einem stabilen Reaktorbetrieb aus. Je größer dieser Wert ist, desto mehr Säuren haben sich im System angereichert, so dass bei unzureichender Pufferkapazität die Gefahr einer Versäuerung des Reaktors besteht. Durch die Zweistufigkeit des GICON-Verfahrens sowie die Batchbetriebsweise der Hydrolysestufe (Perkolation) können gezielt verschiedene Prozesszustände hervorgerufen werden. In Abb. 18 und Abb. 19 ist der Verlauf des FOS/TAC-Verhältnisses während des Betriebes eines Perkolators dargestellt. Außerdem sind der pH-Wert sowie das Redox-Potential abgebildet.

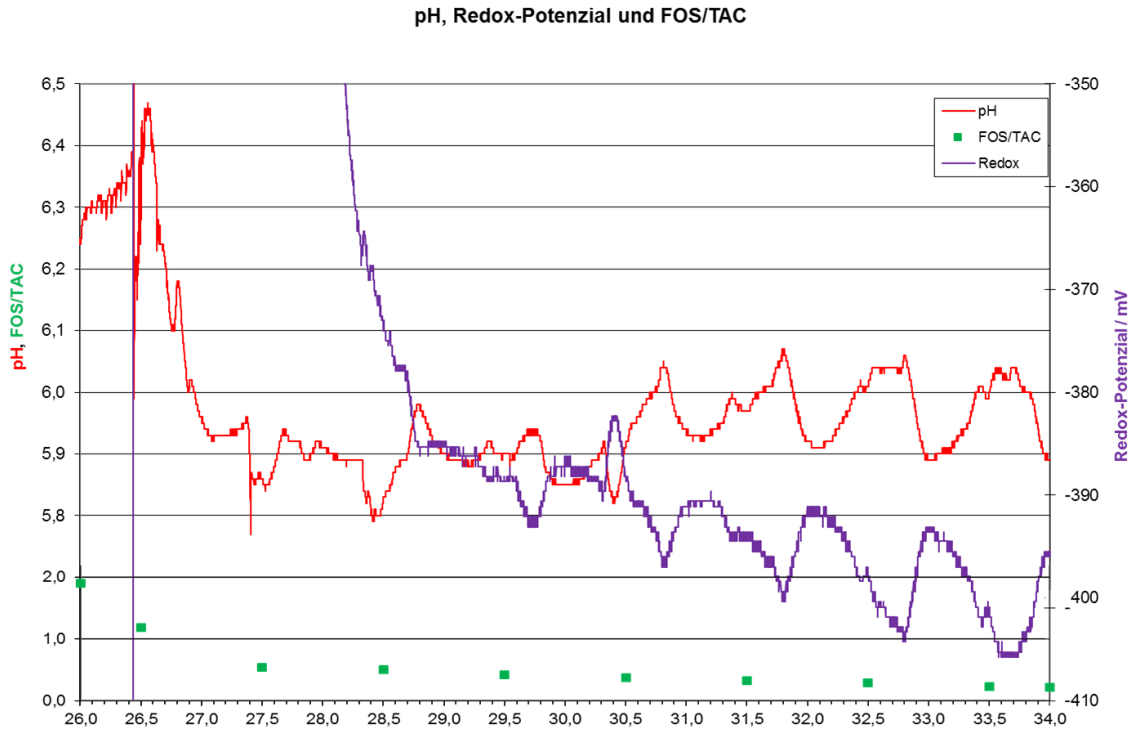


Abb. 18 Änderungen bei FOS/ TAC-Verhältnis und pH-Wert (Maissilage SE05)

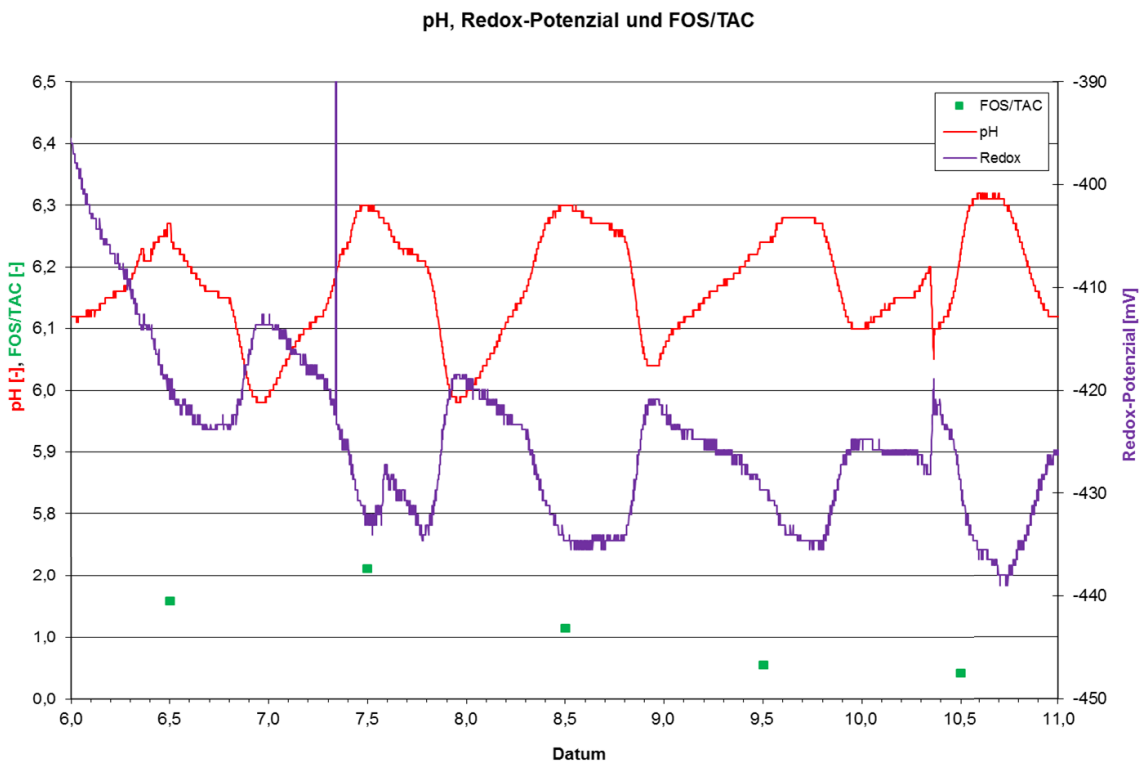


Abb. 19 Änderungen bei FOS/ TAC-Verhältnis und pH-Wert (Grassilage SE04)

Zu erkennen ist, dass der pH-Wert kaum auf die Änderungen des FOS/TAC-Verhältnis reagiert und damit keine geeignete Prozessgröße für die (kurzfristige) Steuerung/ Überwachung von Biogasanlagen darstellt. Demgegenüber ist beim Redox-Potential ein vergleichsweise stärker ausgeprägter Trend zu beobachten.

Neben den bereits genannten Parametern wurde der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) in der Prozessflüssigkeit analysiert. Mit diesem ist eine Bilanzierung der einzelnen Prozessstufen (Hydrolyse/ Methanreaktor) möglich, indem die Input- und Outputkonzentrationen verglichen werden. Der CSB stallt somit ebenfalls eine anlagenspezifische Differenzgröße dar, die aber unter bekannten Voraussetzungen, wie Kenntnis der o.g. Flüssigkeitsparameter, Prozessstufe, Substratart als robuste Regelgröße genutzt wird. Da der CSB-Wert sehr gut mit dem Gehalt an organischen Säuren und dem oTS-Gehalt korreliert, wird er als Parameter für die dynamische Bewertung des Prozesszustandes (z.B. Einschätzung der Hydrolysestufe) genutzt werden. Nachteilig ist, dass bisher keine zuverlässige Online-Analytik für die CSB-Bestimmung existiert. In Abb. 20 ist der Verlauf der CSB-Konzentration im Prozesswasser nach der Perkolation (Hydrolyse) aufgezeigt. Anhand dieser Kurven kann abgeleitet werden, wie hoch der Konzentrationsbereich (substratspezifisch) und die zeitliche Änderung (substrat- und betriebsspezifisch) verlaufen.

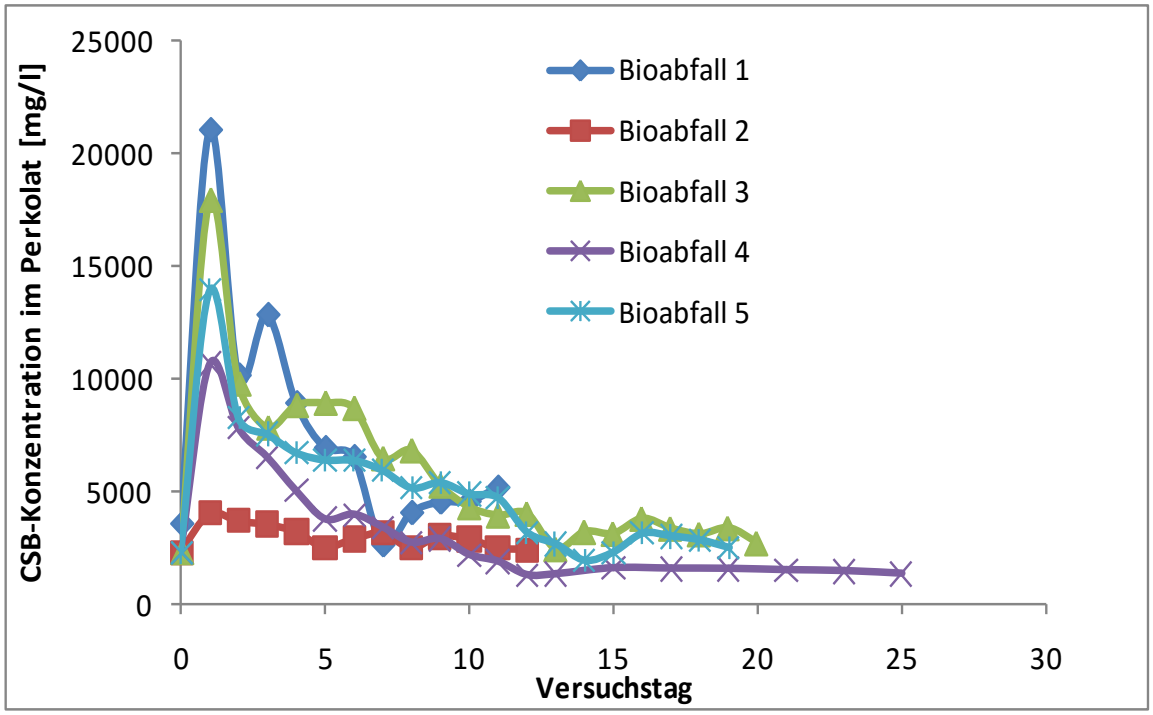


Abb. 20: Verlauf der CSB-Konzentration im Prozesswasser während der Perkolation von Bioabfall in der GICON-Fassanlage

2.2.3 Erprobung des Messsystems im GICON Biogastechnikum

Durch die in Abb. 14 beschriebenen Änderungen konnte eine störungsfreie Prozesswasserentnahme sichergestellt werden. Es wurden außerdem mehrere Benchmark-Versuche durchgeführt, um insbesondere die Einsatzfähigkeit der Gelöstgasextraktion zu bewerten. Dabei wurden hohe Konzentrationen Wasserstoff und/oder Methan im Reaktor hervorgerufen. Durch die Abstimmung der mobilen Messeinrichtung mittels Online-Zugriff, konnte die technische Betreuung vom KSI-Meinsberg zeitnah auch ohne Anfahrt und die Ursachen aufgetretene Abweichungen bei den Benchmark-Versuchen erfolgreich beseitigt werden.

Weiterhin wurden gemeinsam konstruktive Verbesserungsvorschläge erarbeitet, um die Prototypenentwicklung voranzutreiben (vgl. Kap. 2.1.4.1 und Kap. 2.2.1).

Nachdem das Messsystem im Technikum installiert und die Reihe von Vorversuchen abgeschlossen war, wurden verschiedene Messreihen durchgeführt, bei denen eine parallele Probenahme und (offline-)Analyse der Prozessflüssigkeit erfolgte. Wie in Abb. 21 beispielhaft dargestellt zu erkennen ist, konnte in den Versuchen für die Parameter pH-Wert und Leitfähigkeit ein deutliches Delta zwischen den offline und online gemessenen Werten festgestellt werden.

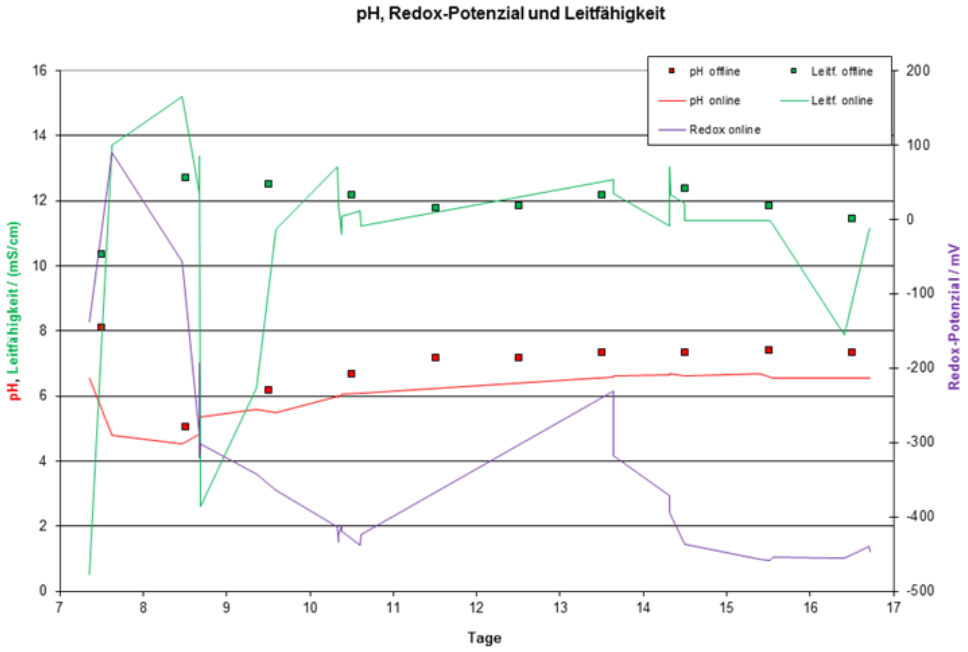


Abb. 21: Vergleich Messwertverlauf offline/ online gemessener Parameter

Dieses Delta resultiert erwartungsgemäß aus der Ausgasung von CO_2, da es bei der Probenahme zu einer Verschiebung der partiellen Druckgleichgewichte kommt. Unabhängig davon ist zu erkennen, dass beide Messwertmethoden einen weitestgehend gleichen Messwertverlauf zeigen und damit zu einer gleichen Bewertung des Prozesses führen. Außerdem ist erkennbar, dass in diesem Versuch die zeitliche Änderung der Messgrößen sehr gering ist und somit der Vorteil des „online"-Messsystems nur wenig zum Tragen kommt.

2.2.4 Durchführung von Versuchen zum Methodenvergleich im Technikumsmaßstab

Gemäß AP 7 wurden mit dem Messsystem weitere Versuchsreihen durchgeführt, um die Dynamik des Messsystems zu analysieren. Dafür wurden in den Versuchen unterschiedliche Substrate eingesetzt sowie verschiedene Betriebsweisen gewählt.

Bei der Untersuchung verschiedener Substrate wurde eine große Streuung der Absolutwerte festgestellt. Beispielhaft sind die in Abb. 18 und Abb. 19 angegebenen Unterschiede. Für weitere Substrate konnten Wertebereiche der online und offline aufgezeichneten Prozessdaten nachgewiesen werden, wobei die Schwankungen innerhalb der Bereiche nicht unbedingt selektiv für die untersuchten Einsatzstoffe sind. Somit wurde in dieser Untersuchung festgestellt, dass die betrachteten absoluten Parameter selbst für ein Substrat mit unterschiedlichen Qualitäten Schwankungen unterliegen, so dass verlässliche Prozessleitgrößen durch weiterführende Versuche präzisiert werden müssen. Somit ist die wesentliche Verbesserung der Prozessanalyse gegenüber der offline-Datenerfassung nur durch die Betrachtung mehrerer online-Parameter und deren Interpretation möglich.

In der Hydrolysestufe (Perkolation) sind die Auswaschung an organischem Material sowie das Pufferverhalten des Prozesswassers, bei Normalbetrieb ohne Lastschwankungen (siehe Abb. 22) einer stetigen Abnahme unterworfen. Die Aufzeichnung der Betriebsdynamik anhand der offline-Parameter (CSB, FOS/TAC) geschieht mit einem zeitlichen Versatz von 2 bis 24 Stunden. Der in Abb. 22 erkennbare, typische Verlauf erlaubt eine sichere Prozessanalyse und Verwendung der beiden Parameter als Leitgrößen, wobei in diesem Projekt ein Ersatz mit vergleichbarer Qualität und Wiederfindungsrate gefunden werden sollte.

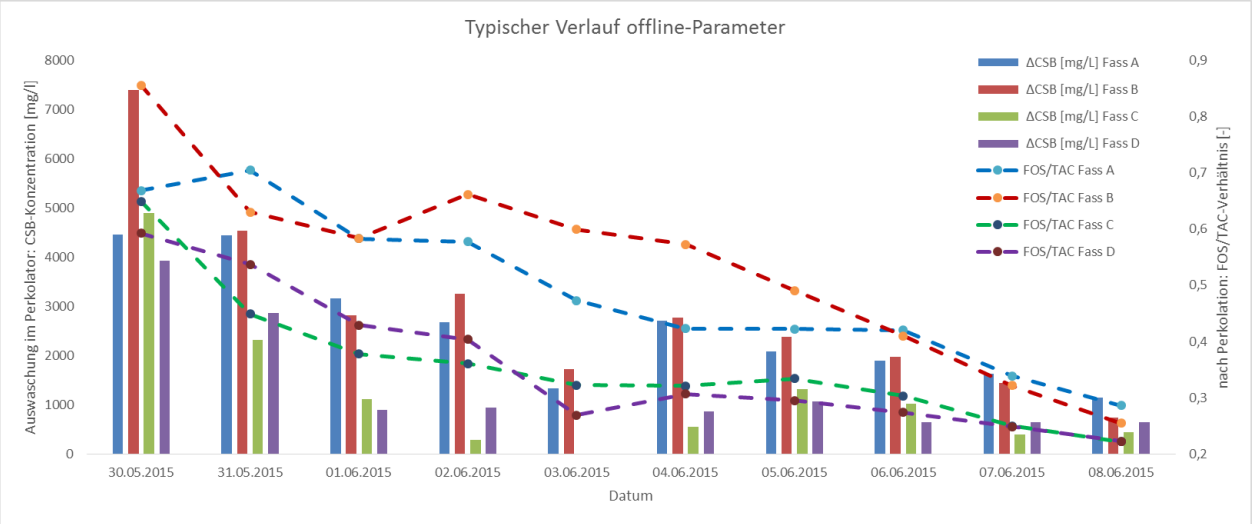


Abb. 22 Typischer, stetig abnehmender Verlauf der CSB-Auswaschung und des FOS/TAC-Verhältnis nach Perkolation in einer GICON-Fassanlage

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abb. 18 und Abb. 19 auf die gleichzeitige Darstellung der CSB-Konzentration verzichtet. Denn aus Abb. 22 ist der Zusammenhang zwischen der Auswaschung von organischem Material und dem FOS/TAC-Verhältnis ersichtlich. Als Ergänzung dazu wird aus Abb. 20 der Verlauf der CSB-Konzentration betrachtet. Der quantitative Verlauf einer stetigen Abnahme von CSB-Auswaschung und FOS/TAC-Verhältnis ist spezifisch für Substrate und Betriebsweise, aber der qualitative Verlauf ist gleichbleibend.

Im Versuchsbetrieb wurden einige Fähigkeiten der Online-Messung nachgewiesen, die eine Offline-Erfassung nicht leisten kann, bzw. konnten ebenfalls Parameter identifiziert werden, für die eine kontinuierliche Erfassung keine Erhöhung der Messqualität bedeutet. Eine Zusammenfassung der Einzelparameter als Ergebnis verschiedener Versuchsreihen ist in

Tab. 5 dargestellt.

Tab. 5: Methodenvergleich Online/Offline-Datenerfassung von Biogasanlagen

Messwert	*Offline-Erfassung (täglich)* *Basis der Datenqualität*	*Online-Erfassung (stündlich)* *Änderung der Qualität*
pH-Wert	Messwert Delta durch Ausgasen	Erhöhte Datenqualität, da Ausgasen durch Probenhandling verhindert
Leitfähigkeit	Langzeitparameter mit ausreichender Wertdichte	Keine Verbesserung
Redox-Potential	Punkteinsicht ohne sichtbaren Parameterverlauf ist schwer analytisch interpretierbar	Gesamtverlauf erkennbar, dadurch Interpretierbarkeit erhöht, Beitrag zur Anlagenregelung möglich
FOS/TAC-Verhältnis	Wertdichte ausreichend für Verwendung als Regelgröße	Keine Erfassung
CSB-Konzentration	Wertdichte ausreichend für Verwendung als Regelgröße	Keine Erfassung
Gelöst-O_2	Keine Erfassung	Ggfs. Erkennung von Anlagenstörungen, aber ohne Praxisrelevanz, da Gasanalyse mit gleicher Aussage
Gelöst-CH_4	Keine Erfassung	Zeitnahe Aussagen über Prozessdynamik, Beitrag zur Anlagenregelung möglich
Gelöst-H_2	Keine Erfassung	Zeitnahe Aussagen über Prozessdynamik, Beitrag zur Anlagenregelung möglich

Bei der parallelen Online-/Offline-Analyse verschiedener Lastsituationen in der Hydrolysestufe zeigte sich eine hohe Aussagekraft der Online-Parameter gelöst-CH_4/-H_2. Aus der Betrachtung beider Parameter lassen sich mögliche Regelgrößen für die Reaktorbelastung ableiten. Wie in Abb. 23 dargestellt. Hat eine Hochlast-Beschickung (Punktdaten hellblau) mit organischem Ma-

terial eine erhöhte Bildung von Wasserstoff zur Folge, die mit hoher Genauigkeit durch die Gelöst-Gaskonzentration erfasst werden kann (siehe Tage 5 bis 7 in Abb. 23).

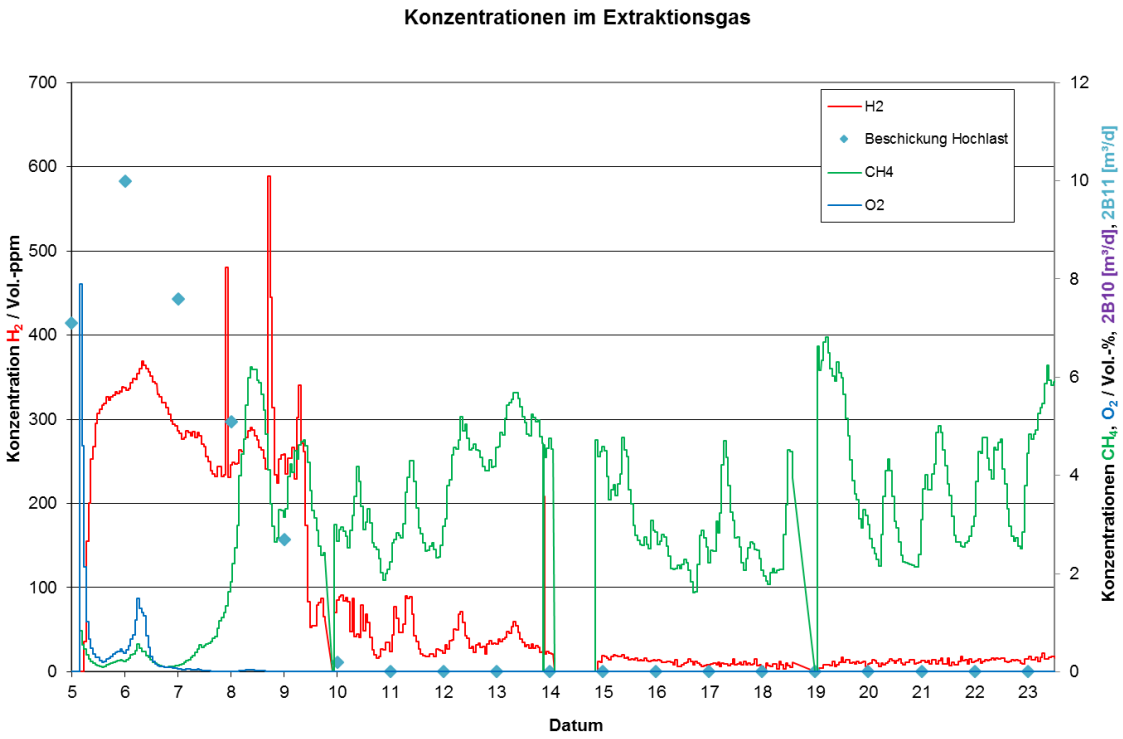


Abb. 23 Einfluss der organischen Belastung auf Gelöst-Gaskonzentrationen in der Hydrolysestufe (Hausmüll FE08)

Weiterhin wird durch die Verminderung der Hochlast-Beschickung, bei bleibend hoher Wasserstoffkonzentration, die Methanproduktion verstärkt (siehe Tage 7 bis 9 in Abb. 23). Die Flüssigkeitsmessung zeigt verlässlich den Umschlagpunkt der einsetzenden Methanproduktion an (vgl. Abb. 24).

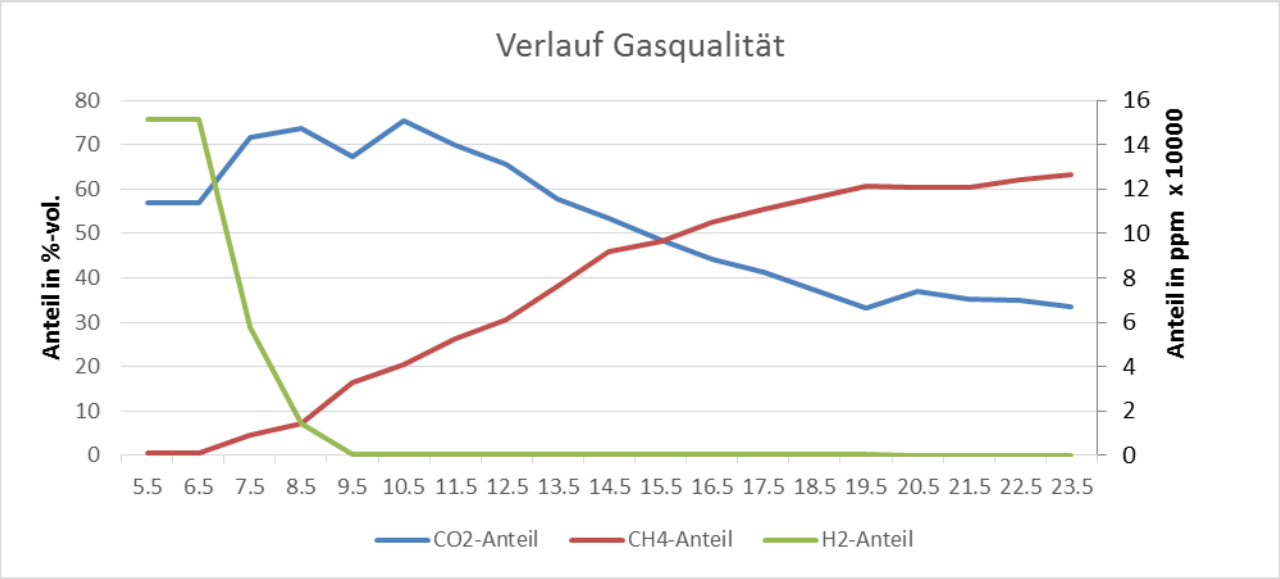


Abb. 24 Verlauf der Gasqualität in der parallelen Beprobung zur Online-Messung der Flüssigkeitsparameter (Hausmüll FE08)

In der Betriebsführung eines zweistufigen Biogasprozesses muss die Fragestellung der organischen Fracht von der ersten in die zweite Reaktorstufe ebenso geklärt werden, wie die Pufferkapazität des Prozesswassers. Die dazu verwendeten Offline-Parameter (CSB, FOS/TAC) lassen sich durch das erprobte Messsystem nicht vollständig ersetzen. Diese Offline-Werterfassung ist jedoch an eine konservative, unflexible Betriebsweise mit spezifischer Anlagenerfahrung gekoppelt. Im GICON®-Verfahren wird die Lastflexibilität durch die Ausnutzung der chemischen Energiespeicherung in der Hydrolysestufe erreicht. Es ist auch hier notwendig Lastwechsel nach einem geplanten Betriebsregime durchzuführen. Wobei mit den bisherigen Offline-Methoden das Betriebsregime in der Perkolation sowie der Methanisierung nur täglich zeitversetzt erfasst wird.

Die Auswirkungen von Lastwechseln sind bisher nur durch die Gasqualität Online zu bewerten, also als Symptom. Die Ursachen einer ändernden Gasqualität können allerdings mit dem erprobten System beobachtet werden. Es wurde im Projektverlauf festgestellt, dass geänderte Reaktionsbedingungen qualitativ durch die Schwankung von Gelöst-CH_4, Gelöst-H_2 und Redox-Potential angezeigt werden (siehe Abb. 25). Die Werterfassung von Gelöst-O_2 und Leitfähigkeit liefert dabei Basisparameter, die zwar grundlegende Eigenschaften des Betriebszustandes anzeigen, jedoch keine dynamischen Bewertungen zulassen.

Es wurde mit hoher Selektivität beobachtet, dass bei paralleler Erhöhung der Parameter (Redox-Potential und Gelöst-H_2) ein Regeleingriff erforderlich ist. Der Erfolg der Stellgrößenänderung, hier (in Abb. 23 und Abb. 25) die Verringerung der organischen Belastung, ist ebenfalls an der Änderung beider Parameter zu beobachten. Beim Vergleich des Verlaufes von Online-pH-Wert, FOS/TAC-Verhältnis und Redox-Potential wird ebenfalls deutlich, dass eine alleinige Online-pH-Wert-Messung zu träge ist, um Änderungen des Betriebszustandes im Prozesswasserregime anzuzeigen. Das Plateau von Tag 6,5 bis 8,5 wird von einer signifikanten Änderung der beiden o.g. Parameter begleitet, wobei sich das FOS/TAC-Verhältnis ebenfalls auf ein neues

Niveau einstellt. Damit kann aus dem Verlauf dieser Größen eine grundlegende Aussage über die Pufferkapazität des Prozesswassers gewonnen werden. Diese Qualität der Prozessbewertung unterliegt allerdings einem wissensbasierten Zwischenschritt. Insbesondere der Verlauf aller aufgezeichneten Parameter zum Zeitpunkt des angegebenen Plateaus und der Verlauf zum vorherigen Zeitpunkt müssen interpretiert werden.

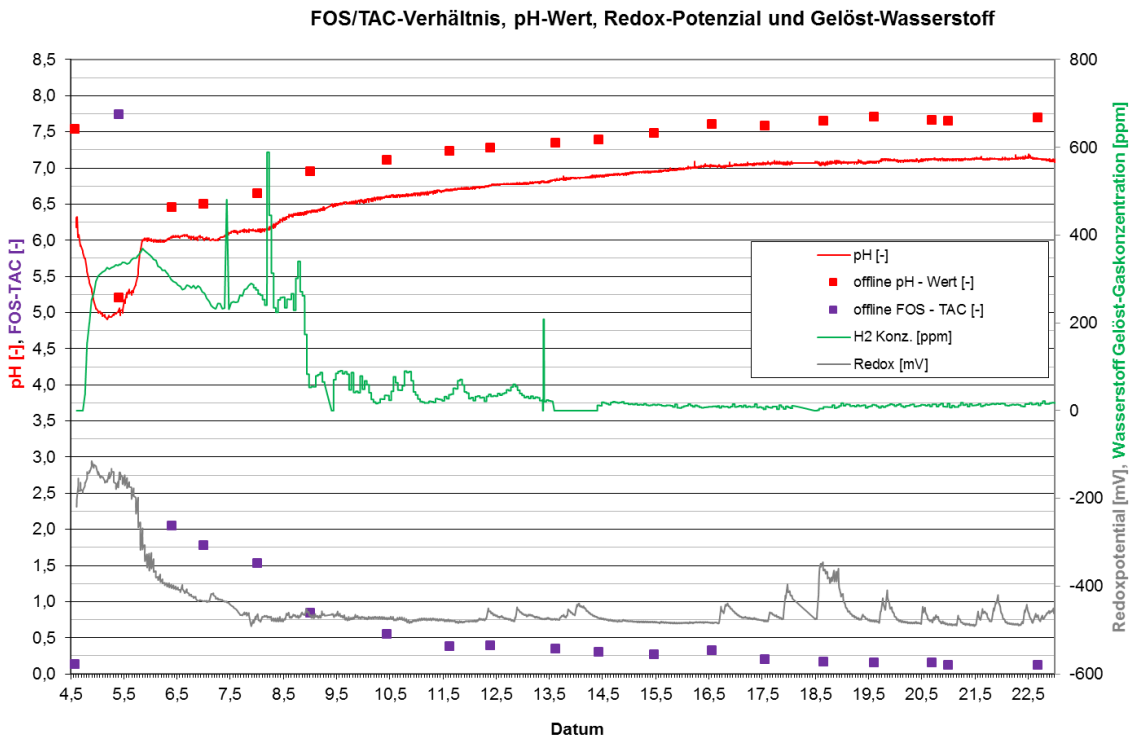


Abb. 25 Verlauf der Flüssigkeitsparameter, Vergleich Online/Offline in der parallelen Beprobung

2.2.5 Durchführung von Versuchen zur Praxistauglichkeit und zweite Zwischenauswertung der bisherigen Ergebnisse

In diesem Arbeitspaket wurden analog zu AP 7 weiterer Versuchsreihen durchgeführt. Hierbei standen die Stabilität des Messsystems sowie die Testung möglicher Sensoroptimierungen im Vordergrund.

Das Messsystem zeichnet sich durch eine besonders hohe Wertdichte in der Erfassung der Flüssigkeitsparameter aus. Die Online-Datenerfassung und serverbasierte Datenspeicherung ermöglicht ein großes Maß an Datensicherheit für den Anwender, bei gleichzeitiger Nutzerfreundlichkeit der Bedienoberflächen und der mitgelieferten Software. Es wurden gemeinsam anwendungsorientierte Vereinfachungen der Nutzerschnittstellen entwickelt.

Hinsichtlich der Langzeitstabilität zeigten das Sensorsystem, respektive der Gelöstgassensor sehr gute Ergebnisse. So waren während der gesamten Versuchsdauer nur sehr wenige Arbeiten (Sensorkalibrierung, Wechsel Betriebsmittel, Wartung Betriebssystem) am Messsystem

erforderlich. Durch verschiedene Optimierungsmaßnahmen konnte die Messwertstabilität verbessert werden. Auch nach mehrmonatiger Versuchsdauer konnten keine negativen Änderungen festgestellt werden.

Auch das beim Einsatz von Messtechnik in Biogasanlagen oft auftretende Problem der Belagsbildung an Sensoren oder des Verstopfens von Messleitungen wurde während der Versuchszeit nicht festgestellt.

In dieser Phase der Erprobung wurden ausschließlich beide Prozessbewertungsmethoden (Online+Offline) angewendet, um ausreichend Betriebserfahrung zu sammeln. Nach derzeitigem Kenntnisstand hat die Substratspezifik große Auswirkungen auf die Absolutwerte beider Messmethoden, wobei in der Praxiseinführung die Parallelbeprobung notwendig wäre und die Offline-Methodik schrittweise durch die Online-Erfassung ersetzt werden müsste. Die in dieser Phase wird eine vorgegebene Bewertungsmatrix vervollständigt, wobei die Richtigkeit der Interpretation der Online-Daten durch die Offline-Messungen validiert werden muss.

Die Bandbreite der in Biogasanlagen verwendeten Substrate ist im Versuchszeitraum nicht abdeckbar gewesen. Es hat sich gezeigt, dass sich durch die genauere Werterfassung eine Streuung ergibt, die vorab nicht bekannt war. Das heißt durch die Erhöhung der Messqualität werden Schwankungen sichtbar, die vorher als Messfehler gar nicht in den Betrachtungen bzw. Wertinterpretationen berücksichtigt wurden. Somit ist es für die abschließende Bewertung der Praxistauglichkeit erforderlich die Frage des substratspezifischen Verhaltens für die wichtigsten Substrate im Langzeitverhalten zu kennen.

Grundsätzlich ist mit der Kombination der Messwerte einer Online-Erfassung die Offline-Messung ersetzbar. Allerdings ändert sich dabei der Informationsgehalt wie in Tab. 6 gegenübergestellt.

Tab. 6: Methodenvergleich Online/Offline zur Bewertung praxisrelevanter Parameter

Prozessinformation, -interpretation, -bewertung	*Offline-Messung*	*Online-Messung*
Prozessflüssigkeit hinsichtlich guter oder hemmender Bedingungen	Ungenau, zeitversetzt	Genau, zeitnah
Organische Fracht bzw. Prozessbilanz	Genau ausreichend zeitnah	Keine Information
Dynamik des biologisch/chemischen Systems	Genau, zeitversetzt	Indirekte Interpretation, zeitnah
Prozessprodukt (Gasqualität)	Keine Information	Ungenau und tendenziell
Erfordernis Regeleingriff	Genau, Zeitversetzt	Indirekte Interpretation, zeitnah

Bei der Gegenüberstellung beider Methoden fällt auf, dass insbesondere die fehlende Bewertung der organischen Fracht im biologischen/chemischen Kontext in der Online-Erfassung nur

indirekt bis gar nicht möglich ist. Damit fehlt im Vergleich zu Standardmethoden ein direkter Parameter, der bei ordnungsgemäßer Probenaufbereitung als richtig, selektiv und wiederholbar gilt. Es ist abzusehen, dass die Online-Methode für eine erfolgreiche Anwendung in der Praxis auch mindestens einen Parameter direkt verfügbar machen muss oder substituieren muss. Die hier gefundene Substitution des FOS/TAC-Verhältnis durch Interpretation der Änderungen verschiedener Online-Parameter ist nach qualitativer Einschätzung ebenfalls wiederholbar und selektiv. Bei quantitativer Betrachtung fehlt allerdings eine Validierung, die in der Einführungsphase durch Offline-Methoden gewonnen werden muss.

2.2.6 Erprobung der Messsysteme an einer großtechnischen Biogasanlage am Standort Cottbus

Beim Einsatz des Messsystems an der großtechnischen Anlage des zweistufigen GICON®-Verfahrens wurden verschiedene konstruktive Voraussetzungen für den lang andauernden und verlässlichen Einsatz des Online-Messsystems identifiziert. Die Validierung der Online-Parameter durch Offline-Methoden wurde beibehalten, wobei versuchsweise ausschließlich Online-Parameter als Regelgrößen verwendet wurden.

Es wurde gezeigt, dass vergleichbar zur handelsüblichen Online-Gasmessung eine jährliche Kalibrierung, sowie die Einbeziehung eines Spülzyklus in die Online-Beprobung erforderlich sind. Der Grundsätzlich Messaufbau kann jedoch beibehalten werden, wobei weitere Entwicklungsarbeit für die Bedienerfreundlichkeit aufgewendet werden muss.

Im Praxisbetrieb wurde als interpretierbarer Parameter das Redox-Potential genutzt, wobei bei dessen Informationsgehalt bei wiederkehrenden Betriebszuständen und bekannten Basisparametern ausgewertet wurde. Aus der parallelen Online-/Offline-Beprobung wurden Betriebsregeln erstellt, deren Übertragbarkeit auf andere Substrate und Betriebsweisen innerhalb des Versuchszeitraumes nicht wiederlegt werden konnte. Dabei bildet das Redox-Potential den Kernpunkt einer heuristischen Prozessbewertung (siehe Abb. 26). Dieser Parameter allein ist allerdings nicht einsetzbar, er muss durch die Gelöst-Gaskonzentration verifiziert werden, da insbesondere die Belüftung des Prozesswassers starke Schwankungen im Redox-Potential hervorruft.

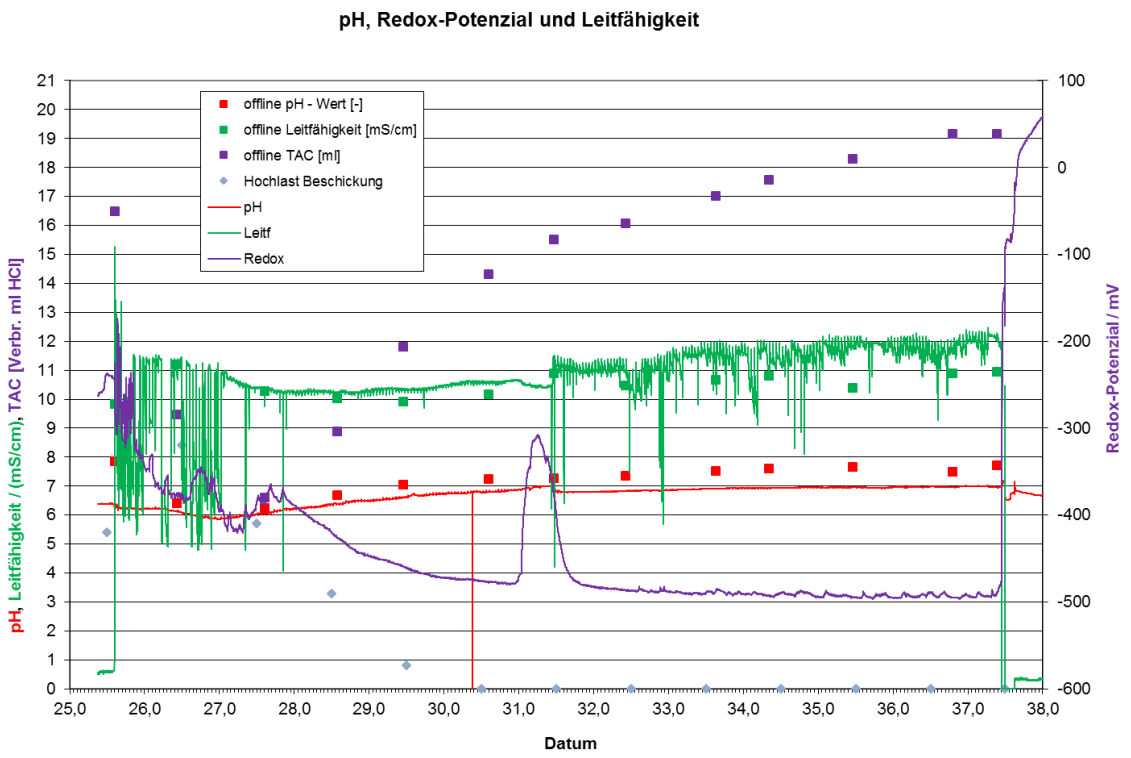


Abb. 26 Redox-Potential als Kernpunkt einer heuristischen Prozessbewertung

Ergänzt werden muss die heuristische Bewertung durch die handelsüblichen Online-Messungen von Volumenströmen und Gasqualitäten woraus sich nach derzeitigem Kenntnisstand folgende Handlungsweisen ableiten lassen:

1. Redox-Potential knapp über -400 mV (oder -350 mV)
2. Wasserstoffanteil hoch
3. Methananteil gering
4. Sauerstoffanteil = 0

   → Hydrolyse mit Verssäuerungspotential
5. Redox-Potential auf Niveau um -200 mV

   → Prozesshemmung der Hydrolyse
6. Redox steigend (z.B. mehr als +5 mV pro Stunde) und 2. Bis 4. gültig

   → Raumbelastung auf Reaktor hoch, Pufferkapazität sinkend
7. Redox fallend (z.B. ca. -5 mV pro Stunde) 2. Fallend, 3. Steigend

   → Raumbelastung auf Reaktor niedrig, Pufferkapazität steigend
8. Redox-Potential unter -400 mV und 2. = 0

   → Methanisierung mit Pufferaufbau

Die o.g. Regelliste dient als Ausgangspunkt für weitere Betrachtungen, die erforderlich sind, um bereits festgestellte Ausnahmen hinsichtlich ihrer Systematik zu untersuchen.

Die großtechnische Erprobung hat somit klargestellt, dass die Herausforderung für die Einführung der Online-Messung darin besteht, entweder:

a) aus der verlässlichen Kombination der bis jetzt erfassten Parameter allgemeingültige Betriebszustände zu identifizieren, wobei langfristige Versuchszeiträume nochmals gewählt werden müssten, um möglichst viele Substrate und Fahrweisen zu erfassen, oder

b) es ist erforderlich einen zusätzlichen direkten Online-Parameter zur Bewertung der organischen Fracht im Prozesswasser messbar zu machen, um damit eine Validierung der interpretierbaren Größen zu ermöglichen.

2.3 Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse – TEB

2.3.1 Optimierung der Betriebsparameter

Bei der Entwicklung der Hard- und Softwarekomponenten für die Versuchsanlage wurde großer Wert auf die spätere Applikationsmöglichkeit an industrielle Großanlagen gelegt. Daher erhielten die analoge Messdaten liefernden Sensoren und Module Standardschnittstellen (4–20 mA) 0-10 V), deren Daten mit einem Messwerterfassungssystem und 16-Bit-AD-Wandlung zu erfassen sind. Digitale Eingangs- und Ausgangssignale entsprechen dem TTL-Pegel-Standard. Derartigen Schnittstellenkonfigurationen sind Voraussetzung für die einfache Applikation von Sensoren und Steuerungsmodulen in bestehende industrielle Anlagen. Es war vorgesehen, die Versuchsanlage im GICON Großtechnikum zu installieren und unter industrienahen Bedingungen zu betreiben. Dies erforderte eine flexible hydraulische und technologische Anpassung an die im Großtechnikum vorhandenen Komponenten und Strategien. Die Synchronisierung von Messabläufen mit dem Masterprozess im Großtechnikum musste in geeigneter Weise erfolgen, damit Zusammenhänge zwischen Messergebnissen und den aktuellen Prozesszuständen gefunden werden konnten (vgl. Abschnitt 2.1.3.3). In Vorversuchen wurden die optimalen Betriebsbedingungen für die Versuchsanlage ermittelt. Da das Messmedium (Perkolat) die Messstrecke nicht permanent, sondern in Intervallen und pumpengestützt durchströmte, waren Einstellparameter für die Fördermenge und den Förderdruck zu ermitteln. Über eine Füllstandsregelung im Gasextraktor war in jedem Fall sicherzustellen, dass keine Verstopfungen der dünnen, gasführenden Leitungen auftreten konnten. Die unmittelbare Folge dieses Fehlers hätte den Ausfall der gaschromatographischen Ermittlung der Gaszusammensetzung bedeutet und wäre mit umfangreichen Reinigungs- und Servicearbeiten verbunden gewesen.

Bereits bei der Konzipierung der Versuchsanlage wurde das Ziel verfolgt, den Personal- und Wartungsaufwand beim Betrieb der Anlage möglichst gering zu halten. Durch die Entwicklung geeigneter Hard- und Softwaremodule wurde ein hoher Automatisierungsgrad der internen und externen Prozessabläufe bei Einhaltung der ermittelten optimalen Betriebsparameter erreicht.

2.3.2 Entwicklung der erforderlichen Anlagensoftware

Für die Versuchsanlage wurde ein spezielles Software- und Bedienkonzept entwickelt, das folgende Aufgaben übernahm:

- Initialisierung und Prüfung der wesentlichen Anlagenkomponenten unmittelbar nach dem Einschalten
- Sofortiger Start vielschichtiger Sicherheitsroutinen zur Ermittlung von Fehlfunktionen
- Ausgabe von Fehlermeldungen zur Vermeidung von Fehlbedienungen
- Bei kritischen Störungen Blockierung der Anlage
- Steuerung der zeitlich festgelegten internen Abläufe
- Erfassung, Parametrierung und Speicherung der Messdaten
- Speicherung ausgewählter Betriebsdaten der Anlage zur Bewertung/Einordnung von Messdaten
- Mehrstufige Datensicherung zur Vermeidung von Informationsverlusten infolge von Anlagen- oder Systemstörungen
- Bereitstellung der gespeicherten Daten zur weiteren Verarbeitung für berechtigte Nutzer
- Realisierung einer Fernwartungsmöglichkeit des softwareseitigen Anlagenbetriebes

Klares Ziel für die Konzipierung des Hard- und Softwaresystems war, die Anlage auch in rauer Betriebsumgebung stabil, aber dennoch komfortabel und kostengünstig zu betreiben. Daher wurde der Aufbau in zwei Funktionseinheiten gegliedert:

a) Programmierbare Steuerung (SPS) System WAGO 750 mit der Software Codesys ® der Fa. Smart Software Solutions GmbH und
b) Bedien-, Steuer- und Netzwerkrechner mit WINDOWS-Betriebssystem und der grafischen Programmierumgebung AGILENT-VEE.

Der Einsatz einer SPS als robuste Industriesteuerung ist besonders vorteilhaft bei Anlagen, die in Feldversuchen eingesetzt und längere Zeit unbeaufsichtigt betrieben werden. Eine besonders hervorzuhebende SPS-Eigenschaft ist die selbstständige Wiederaufnahme der Funktion nach einer Unterbrechung der Versorgungsspannung.

Die eingebaute SPS enthält alle erforderlichen Programmbausteine und Module, um die in der Anlage ablaufenden Prozesse zu steuern und die Anlagensicherheit zu überwachen. In einstellbaren Zeitintervallen wurden sämtliche Messdaten erfasst und zunächst auf einer internen Speicherkarte abgelegt. Über digitale Ein- und Ausgänge erfolgte zudem die zeit- und ereignisabhängige Steuerung der Anlage. Mit dieser Konfiguration wurde ein stabiler Anlagenbetrieb mit hoher Fehlertoleranz erzielt.

Die grafische Darstellung des Anlagenschemas und Visualisierung des Anlagenzustandes, sowie die online Anzeige ausgewählter Messwerte auf einem Monitor wurde mittels eines Bedien-, Steuer- und Netzwerkrechners und des grafischen Programmiersystems „AGILENT-VEE“ realisiert. Die Kommunikation zwischen SPS und Rechner erfolgte über ein Transferprogramm „Modbus“. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt die Bedien- und Informationsoberfläche des Systems als Hauptbildschirm.

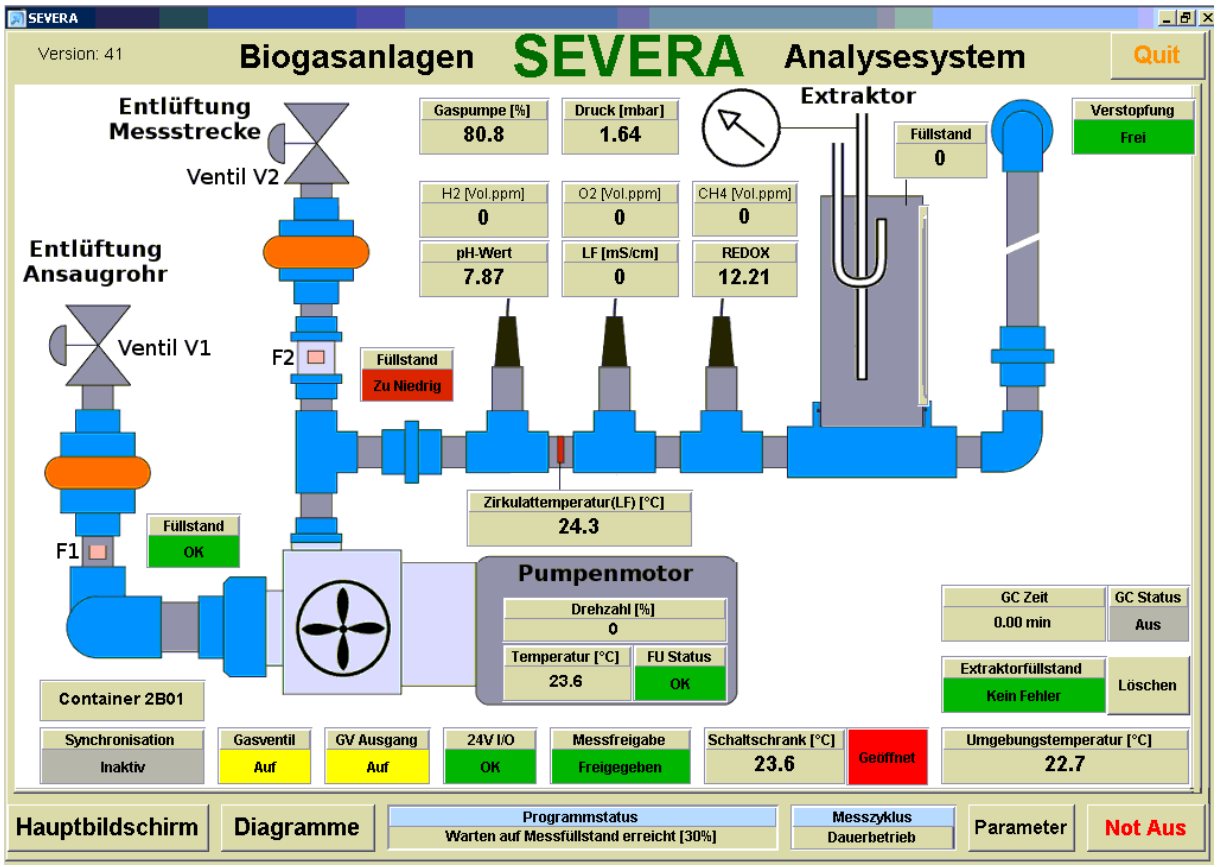


Abb. 27 Hauptbildschirm

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zeigt den prinzipiellen Aufbau der ersuchsanlage mit der Anordnung der Sensoren und wesentlicher Funktionselemente. Die symbolisch dargestellte Verrohrung mit Ventilen, Substratpumpe, Sensoraufnahmen und Füllstandsüberwachungen lässt die Prozesstechnologie erkennen. Über einen (hier nicht dargestellten) Rohranschluß an der linken Seite gelangt das zu messende Perkolat in die Anlage. Pumpenunterstützt wird es durch die Verrohrung gedrückt, umströmt dabei die Sensoren für pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential, gelangt in den Extraktor und verlässt das System über den Abfluss im rechten Teil des Bildes.

Für die Beurteilung des ordnungsgemäßen Betriebes wichtige Informationen werden online in Anzeigefeldern dargestellt. Dazu zählen die Angaben für die Extraktorsteuerung (Gaspumpenleistung, Druck und Füllstand) im oberen Teil des Bildes. Verstopfungen am Anlagenausgang würden einen schweren Fehler bedeuten und werden ebenso überwacht wie die Füllstände an funktionswichtigen Stellen in der Anlage. Die Signalisierung der Zustände erfolgt durch grün oder rot unterlegte Anzeigen. In Abhängigkeit vom Gefährdungspotential erfolgt eine teilweise oder vollständige Unterbrechung des Anlagenbetriebes, der dann erst nach Fehlerbeseitigung weitergeführt werden kann.

Am linken unteren Bildrand wird die Bezeichnung des an die Anlage angeschlossenen

Substratcontainers angegeben und darunter findet sich die Information, ob die Versuchsanlage mit der GICON-Steuerung synchronisiert ist. Weitere Anzeigen informieren über Gasventilstel-

lungen, Spannungsversorgung, laufenden Messbetrieb, verschiedene Temperaturen und die Stellung der Schaltschranktür. An der rechten Seite wird über den Schaltzustand des angeschlossenen Gaschromatographen und den zeitlichen Ablauf seiner Messroutine informiert.

Wichtige Auswahltasten sind am unteren Bildrand angeordnet. Hier kann das Bedienpersonal zwischen der Anzeige des Hauptbildschirms, einer Diagrammdarstellung ausgewählter Messdaten und einer Oberfläche zur Parametrierung von Systemeinstellungen wählen. Alle für den Betrieb und die Beurteilung der in der Anlage ablaufenden Prozesse wurden in wählbaren Zeitabständen in Logfiles gespeichert und standen nach mehrstufiger Sicherung zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung.

Zur schnellen Information über den zeitlichen Verlauf ausgewählter Parameter kann über die Taste „Diagramme“ die in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellte ynamische Plotdarstellung aufgerufen werden.

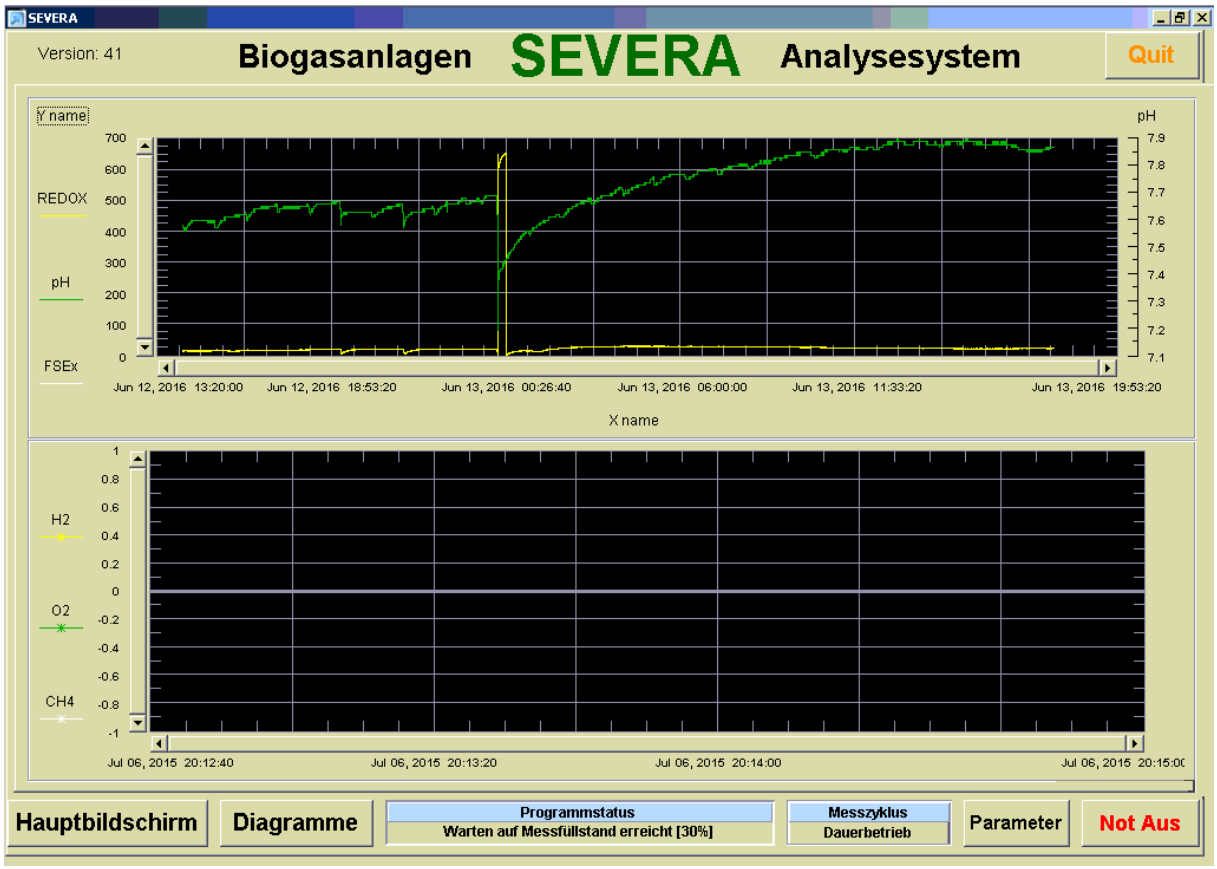


Abb. 28 Übersichtsdiagramme

Das obere Diagramm enthält die Daten für REDOX-Potential, pH-Wert und Füllstand des Extraktors. Im unteren Diagramm werden die vom Gaschromatographen (GC) aus dem Extraktorgas ermittelten H_2-, O_2- und CH_4-Werte dargestellt. (Anmerkung: Zum Zeitpunkt der Bildaufnahme war der GC aktuell nicht aktiv. Deshalb enthält die Darstellung keine Werte.).

Die Steuerungssoftware wurde so konzipiert, dass der Anlagenbetrieb flexibel an veränderte äußere Bedingungen (z.B. Viskositäts- und Vordruckänderung des Messmediums) angepasst werden konnte. Über die am unteren Rand der Monitoroberfläche befindliche Taste „Parameter“ wird ein webbasiertes, allerdings aus Sicherheitsgründen passwortverschlüsseltes Einstellungsmenü für die SPS erreicht. In Abb. 29 werden die zur Programmanpassung verfügbaren Parameter gezeigt.

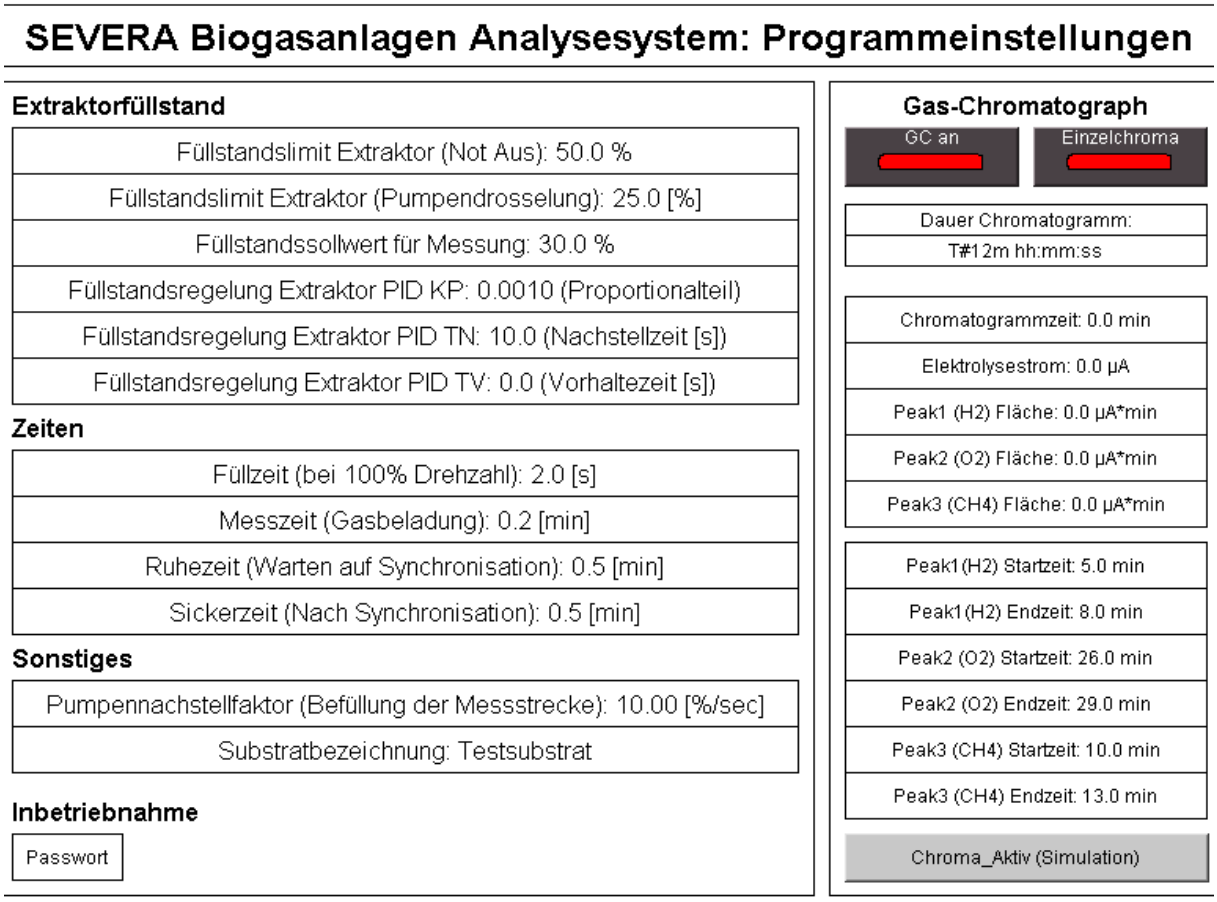


Abb. 29: Menü zur Programmanpassung

Der linke Teil der Darstellung enthält die Einstellmöglichkeiten für den Extraktorfüllstand, die Zeitvorgaben für die in der Anlage ablaufenden Prozesse und die Parametrierung der Pumpenleistung. Die in das Feld „Substratbezeichnung“ eingetragene Bezeichnung für das jeweils aktuelle Messmedium wurde in das Datenfile übernommen und ermöglichte so die einfache Zuordnung der Messwerte bei der nachfolgenden Auswertung. Der rechte Teil der Darstellung enthält die einstellbaren Parameter für den Betrieb des Gaschromatographen.

2.3.3 Anfertigung von Hardwaremodulen zum Test der Software

Die Programmierung der Software erfolgte parallel mit dem Aufbau der Versuchsanlage. Auch wegen der großen Entfernung zwischen dem KSI (Anlagenbau) und TEB (Programmierung) war es nicht möglich, einzelne Programmmodule auf ihre Funktionalität zu testen oder auch die Interaktion verschiedener Bausteine zu erproben. Es war erforderlich, Hardwaremodule anzuferti-

gen, mit deren Hilfe die Software auch ohne die noch im Bau befindliche Versuchsanlage geprüft werden konnte. Abb. 30 zeigt die Zusammenstellung der einzelnen Baugruppen.

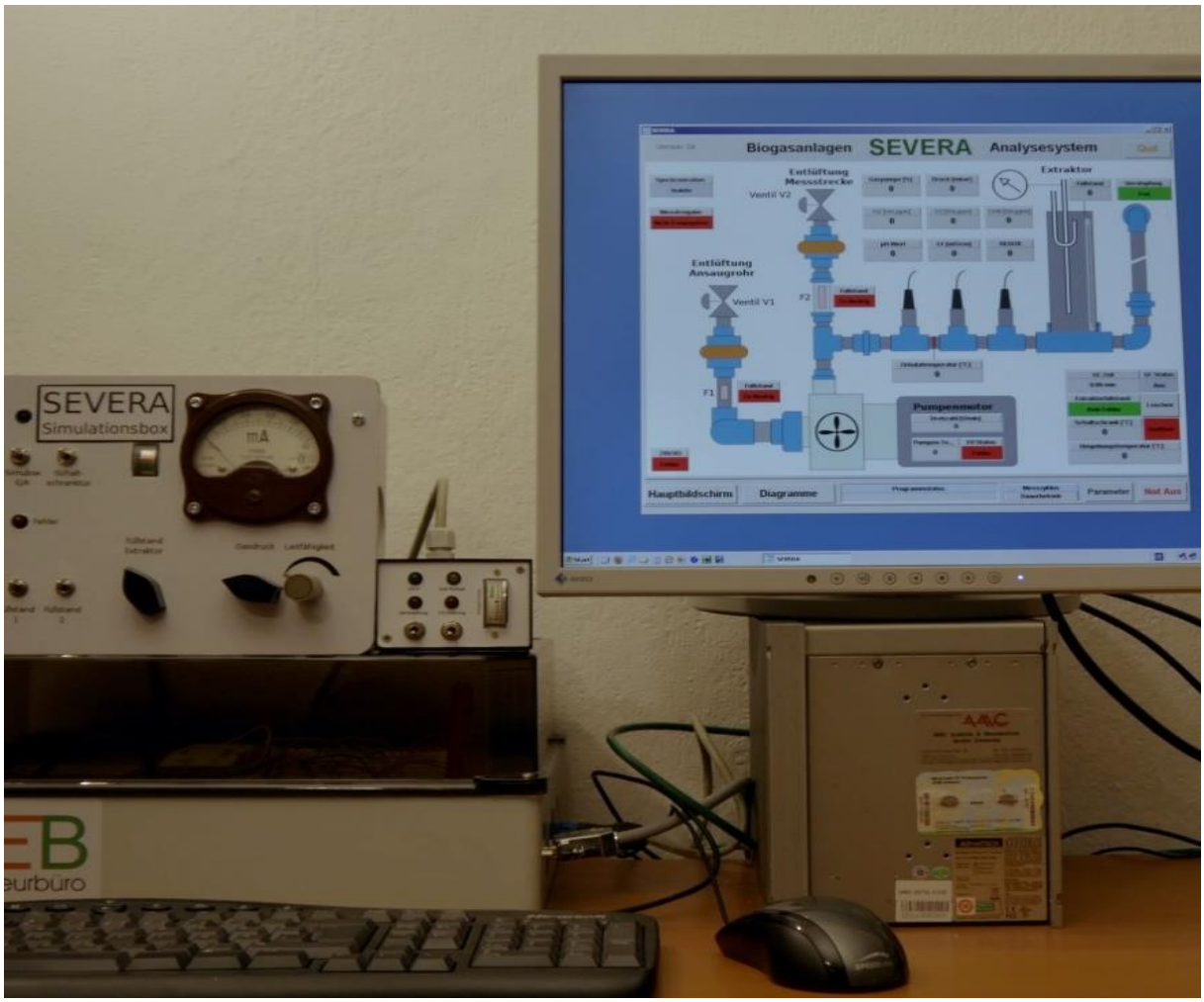


Abb. 30: Testeinrichtung

Das Monitorbild zeigt den Hauptbildschirm der Anlagensteuerung (vgl. **Fehler! Verweisquelle onnte nicht gefunden werden.** in Abschnitt 2.3.2). Darunter befindet sich der Steuerrechner. Auf der linken Seite sind die Hardwaremodule zur Anlagensimulation zu sehen. Die Testeinrichtung enthielt eine SPS in identischer Konfiguration wie in der Versuchsanlage. Es war möglich, Sensorsignale in den zu erwartenden Wertebereichen zu simulieren, in der vorgesehenen Weise mit der SPS zu messen und zu speichern und somit die in der späteren Anlage ablaufenden Prozesse zu modellieren. Abb. 31 zeigt die in der Testeinrichtung eingesetzte SPS.

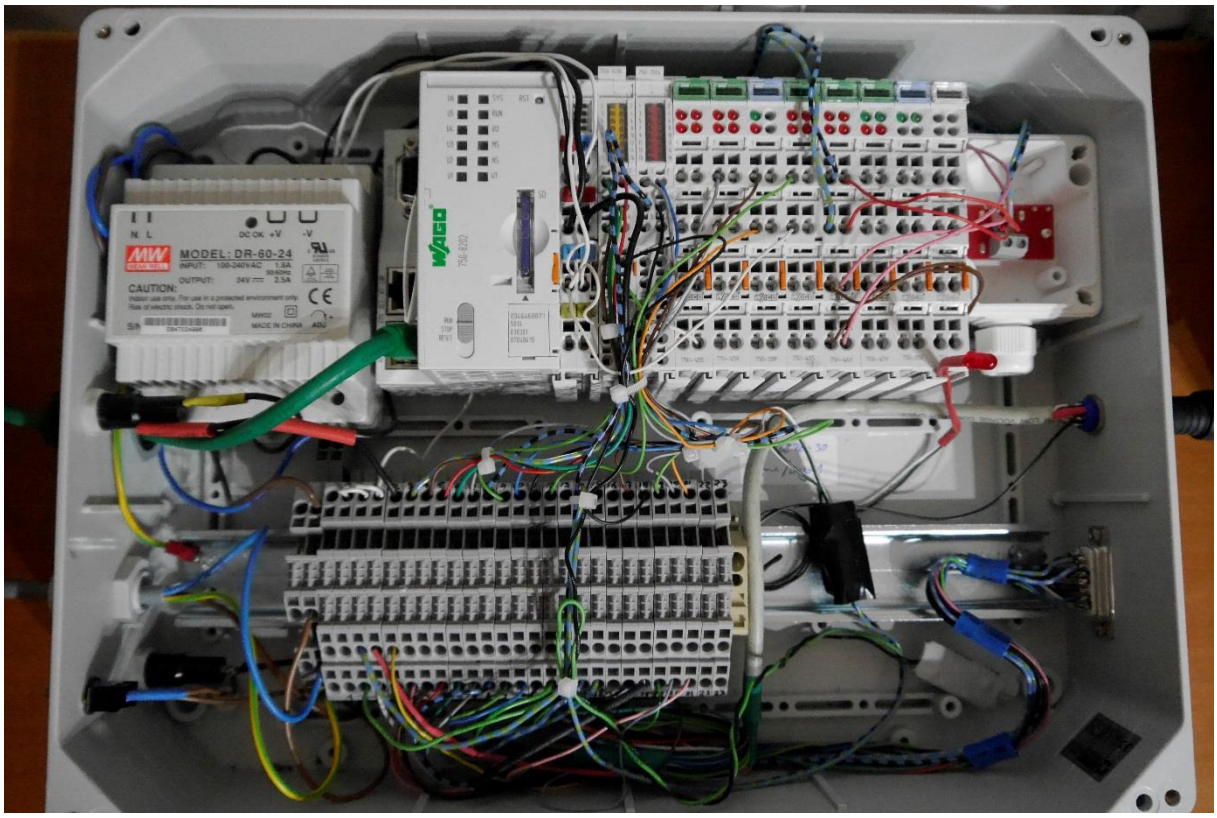


Abb. 31: Eingesetzte SPS

Von besonderer Bedeutung in der Phase der Programmentwicklung war die Prüfung der verschiedenen Sicherheitsroutinen auf ihre ordnungsgemäße Funktion bei auftretenden Fehlern. Mit den angefertigten „SEVERA-Simulationsbox“ war es möglich, vorstellbare Fehlfunktionen auszulösen und die Richtigkeit und Zuverlässigkeit der Systemantworten zu kontrollieren. Abb. 32 zeigt die Ansicht dieses Moduls. Mittels der eingebauten Schalter, Taster und Drehpotentiometer konnte sowohl „Normalbetrieb“ eingestellt, als auch Fehlfunktionen simuliert werden. Sehr nützlich war diese Testeinrichtung auch während des Anlagenbetriebes im GICON-Großtechnikum. Notwendige Änderungen/Anpassungen der Software konnten ohne Beeinträchtigung oder Gefährdung der Versuchsanlage zunächst getestet werden. Erst nach Sicherstellung zuverlässiger Funktion wurden die geänderten Programmversionen auf die Anlage übertragen. Dieses Verfahren lieferte einen erheblichen Beitrag zur Realisierung eines sicheren Anlagenbetriebs.

Abb. 32: Simulationsbox

2.3.4 Erprobung von Fernwartungsprozeduren und Datenfernübertragung

Ein wesentliches Entwicklungsziel für die SEVERA-Versuchsanlage war, den sicheren Anlagenbetrieb im GICON-Großtechnikum mit möglichst geringem Personalaufwand zu erreichen. Neben den erforderlichen Arbeiten für den Anschluss der Anlage an die Perkolat Container oder andere, zu messendes Medium enthaltende Aggregate durch das Betreuungspersonal sollten vor Ort keine intensiven Kontroll- und Wartungsaufgaben erforderlich sein. Zur Umsetzung dieser Aufgabenstellung wurden zwei verschiedene Methoden für eine sichere Fernwartung der Versuchsanlage erprobt:

a) Nutzung des Mobilfunknetzes zur Verbindung zweier Rechner per Internet und
b) direkte Anbindung des Steuerrechners an vorhandene Internet-Infrastruktur.

Der Vorteil der Mobilfunk-Version besteht in der vollständigen Entkopplung der Gastanlage von am Aufstellungsort vorhandenen Netzstrukturen. Besonders zu Beginn von Erprobungszeiten kann dies von erheblichem Nutzen sein. Die Unabhängigkeit ist allerdings mit vom jeweiligen Mobilfunkprovider abhängigen Übertragungskosten verbunden. Zudem ist die Übertragungsgeschwindigkeit häufig geringer als bei direkter Netzanbindung.

Der direkte Anschluss der Gastanlage an vorhandene Internet-Infrastruktur muss in jedem Fall von den zuständigen Betreibern genehmigt werden, stellt dann aber eine einfache und stabile Verbindung für die Durchführung von Fernwartungen und Datenübertragungen dar. Im GICON-Großtechnikum wurden beide Versionen erprobt. Abb. 33 zeigt einen Aufbau der SEVERA-Simulationseinrichtung im frühen Entwicklungsstadium während der Übertragungstests im Technikum. Beide Verfahren erwiesen sich als durchführbar. Da seitens GICON keine Beden-

ken gegen die direkte Internetanbindung bestanden, wurde diese Variante gewählt. Während der Versuche im Projektzeitraum traten keine Störungen auf.

Abb. 33: Test von Internetanbindungen

Eine weitere, bis zum Beginn der Dauerversuche im GICON-Großtechnikum zu lösende Aufgabe bestand in der Gewährleistung einer sicheren Messdatenspeicherung. Gleichzeitig sollten berechtigte Nutzer unabhängig voneinander auf diese Daten zur weiteren Auswertung zugreifen können. Gewählt wurde eine mehrstufige Prozedur. Zunächst wurden die von der SPS zyklisch erfassten Daten auf der SPS-internen Speicherkarte abgelegt und auf die im Steuerrechner befindliche Festplatte kopiert. In festen, einstellbaren Intervallen (z.B. 60 Minuten) wurden die in der Zwischenzeit angesammelten Datenfiles per Fernübertragung auf einen entfernten Server übertragen. Um dabei nicht unnötig große Datenmengen zu übertragen, erfolgte jedes Mal ein Abgleich zwischen bereits vorhandenen Files und den neuen, noch nicht übertragenen. Nach fehlerfreier Übertragung wurden die Daten auf der Speicherkarte gelöscht. Dieses Verfahren wurde mit einem speziellen Datentransferprogramm realisiert, welches automatisch über den auf Windows-Rechnern vorhandenen Taskmanager gestartet wurde. Den berechtigten Nutzern wurde ein passwortgesicherter Zugang zum Server zur Verfügung gestellt, so dass jederzeit die Möglichkeit zur Auswertung bestand.

2.3.5 Systembetreuung, Sensorwartung, Softwareanpassung und -optimierung

Nach Installation und Erprobung der sicheren Fernwartung der Versuchsanlage war jederzeit die Möglichkeit gegeben, Änderungen, Anpassungen und Optimierungen der Software vorzunehmen, ohne am Aufstellungsort präsent zu sein. Diese effektive und kostensparende Methode wurde von TEB und KSI vielfach während der Projektlaufzeit genutzt. Besondere Sicherheit erfuhr das Verfahren durch die Möglichkeit, mit der bei TEB vorhandenen Simulationseinrichtung Änderungen an der Software zu testen, bevor eine Übertragung auf die Versuchsanlage erfolgte. Wartungsarbeiten an Sensoren, Umbauten und Erweiterungen an der Anlage wurden je nach Zuständigkeit durch die Projektpartner vorgenommen.

2.4 Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit

Die gewonnenen Erkenntnisse sind notwendig zur Weiterentwicklung der Biogastechnik, insbesondere der zweistufigen Biogaserzeugung nach dem GICON-Verfahren sowie bei der verfahrensneutralen Errichtung von neuen Anlagen zur Behandlung von biogenen Rest- und Wertstoffen. Im Vorhaben gewonnene umfangreiche Daten und neue Informationen zum Zusammenhang zwischen Betriebsweisen und wesentlichen Biogasparametern haben das Verständnis von Biogasprozessen vertieft und dienen als Grundlage für ein optimiertes, wissenschaftlich fundiertes Anlagendesign, das für die Effizienzsteigerung und das stabile Betreiben der Biogasanlagen besonders wichtig ist.

Mit einer Effizienzsteigerung im einstelligen Prozentbereich durch eine optimierte Messtechnik lassen sich Kosteneinsparungen von ca. 5 % realisieren. Bei Betriebskosten von ca. 80.000 EUR/a für eine Biogasanlage mit einer Kapazität von 350 kW lassen sich Einsparungen in Höhe von ca. 4.000 EUR/a erzielen. Werden nur 100 der in Deutschland derzeit mehr als 8.000 betriebenen Anlagen mit der neuartigen Sensortechnik ausgerüstet, können Einsparungen in Höhe von ca. EUR 400.000 erzielt werden. Diese Betrachtung zeigt, dass der Aufwand für die Bearbeitung des Vorhabens gerechtfertigt und angemessen ist.

2.5 Voraussichtlicher Nutzen

Die Ergebnisse der Projektbearbeitung sind besonders interessant für Betreiber von Biogasanlagen, die vorwiegend biogene Reststoffe verarbeiten. Mit biogenen Reststoffen oder häufig wechselnden Substraten betriebene Biogasanlagen können ein erheblich instabileres Betriebsverhalten zeigen als Anlagen, die über lange Zeit mit gleichen Substraten betrieben werden. Diese Anwendergruppe kann aus dem Projekt vielfältigen Nutzen ziehen, indem sie u.a.:

- ihre Biogasanlagen höher belasten und damit deren Effizienz erhöhen,
- Inbetriebnahmephasen durch optimierte Führung der Bioprozesse verkürzen,
- verlustreiche Reaktorausfälle rechtzeitig erkennen und verhindern sowie
- die Gasqualität verbessern

und damit ihren Gewinn steigern.

Darüber hinaus werden die Ergebnisse des Vorhabens auch von auf dem Gebiet der Mess- und Sensortechnik tätigen KMU vorteilhaft genutzt werden können. Aus der Applikation des neuen Online-Messverfahrens resultiert die Notwendigkeit, elektrochemische Sensoren und elektronische Mess- und Regeleinrichtungen zu fertigen, was ein typisches Arbeitsgebiet von mittelstän-

dischen Unternehmen ist. Angesichts der großen Anzahl von Biogasanlagen ist ein erheblicher Bedarf an derartigen Komponenten zu erwarten.

2.6 Fortschritt auf dem Vorhabengebiet

Während der Laufzeit des Projektes sind auch bei anderen Stellen verschiedene Fortschritte und relevante Ergebnisse bekannt geworden. Diese sind vollständig im Abschnitt I.4 aufgeführt. Da die Zielsetzungen dieser Forschungsarbeiten sich jedoch z.T. grundsätzlich von der Zielsetzung in diesem Vorhaben unterschieden, wurden keine Änderungen der Vorgehensweise in diesem Projekt erforderlich. Die kontinuierlich durchgeführten Literatur- und Patentrecherchen zeigen weiterhin, dass die Online-Kontrolle von Biogasanlagen eine immer größere Beachtung findet und auch an anderen Forschungseinrichtungen mit verschiedenartigen Lösungsansätzen bearbeitet wird. Beispiele mit Literaturangaben sind ebenfalls im Abschnitt I.4 dieses Berichtes aufgeführt.

2.7 Veröffentlichungen und Patente

Im Zusammenhang mit der Thematik des Vorhabens wurden folgende Publikationen veröffentlicht, Vorträge gehalten und Poster präsentiert:

Publikationen

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: A solid electrolyte sensor for tracegas analysis. Sensors & Actuators B: Chemical, DOI: 10.1016/j.snb.2012.10.111.

J. Zosel, W. Vonau: Schädigung elektrochemischer Sensoren in Biogasprozessen. 2. VDI-Konferenz „Prozessmesstechnik in Biogasanlagen“. Tagungsband, VDI Wissensforum GmbH, Düsseldorf 2012, S. 97-107, ISBN 978-3-942980-99-9.

J. Zosel: Messung H_2 (gelöst – gasförmig) in: Messhandbuch Biogas - Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich, herausgegeben von der Programmbegleitung des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“.

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, E. Ritzi, V. Wragge, B. Habermann, M. Mertig: Inline-Messung organischer Säuren in Biogasmedien. Proceedings 11. Dresdner Sensor-Symposium, 9.-11. Dezember 2013, DOI: 10.5162/11dss2013/L9.

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, M. Mertig: A novel method for measuring dissolved gases in liquids. Sensors and Actuators B Chemical 193 (2014), pp. 113-120; DOI: 10.1016/j.snb.2013.11.070.

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: Cyclovoltammetrische Bestimmung redoxaktiver Gase mittels eines Festelektrolytsensors. Proceedings 12. Dresdner Sensor-Symposium, 07.-09.12 2015, DOI: 10.5162/12dss2015/P7.7.

J. Zosel, M. Schelter, V. Vashook, U. Guth, M. Mertig: Coulometrische Festelektrolytsensoren - Anwendungen und Fehlerquellen. Proceedings 12. Dresdner Sensor-Symposium, 07.-09.12 2015, DOI: 10.5162/12dss2015/4.3.

J. Zosel, M. Schelter, P. Zimmermann, E. Ritzi, B. Habermann, W. Oelßner, M. Mertig: Langzeitstabile Inline-Messung organischer Säuren zur Beurteilung von Biogasprozessen. Biogas in der Landwirtschaft - Stand und Perspektiven. Proceedings of Kongress der KTBL und der FNR, 22./23.9.15, Potsdam.

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: Hochselektiver Festelektrolytsensor für die Analyse von Gasgemischen. Proceedings der 18. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2016, 112-117, DOI:10.5162/sensoren2016/2.2.1, ISBN: 978-3-9816876-0-6.

M. Schelter, J. Zosel, V. Vashook, U. Guth, M. Mertig: Electrolyte Related parameters of coulometric solid state devices. Solid State Ionics 288 (2016) 266-270, DOI: 10.1016/j.ssi.2016.01.020.

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: Highly selective solid electrolyte sensor for the analysis of gaseous mixtures. Eingereicht: Journal of Sensors and Sensor Systems, 2016.

Vorträge und Poster

J. Zosel, M. Schelter, V. Vashook, U. Guth: New developments on coulometric solid electrolyte sensors. 19th International conference on solid state ionics, Kyoto, Japan, 2-7 June 2013 (Vortrag).

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: Neue Anwendungen von coulometrisch betriebenen Festelektrolytsensoren, Seminar des „Arbeitskreises Elektrochemie in Sachsen“. Jena, 09.07.2013 (Vortrag).

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, E. Ritzi, V. Wragge, B. Habermann, M. Mertig: Inline-Messung organischer Säuren in Biogasmedien. 11. Dresdner Sensor-Symposium, 9.-11. Dezember 2013 (Poster)

J. Zosel, M. Schelter, A. Klockow, W. Vonau, W. Oelßner, M. Mertig: New sensor platform for monitoring of biogas processes. IMCS 2014, 15th International Meeting on Chemical Sensors, Buenos Aires, Argentinien, 16.-19.03.2014 (Vortrag).

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, M. Mertig: New in-situ sensors and sensor platform for optimization of biogas plants. BioTech 2014 Chemical Sensors Forum, Wädenswil, Schweiz, 4.-5.9.2014 (Poster).

M. Schelter, J. Zosel, V. Vashook, U. Guth, M. Mertig: Electrolyte related parameters of coulometric solid state devices. International conference on Solid State Ionics, 14.-19.06.2015, Keystone, Colorado, USA (Poster).

J. Zosel: Coulometrie mit Festelektrolyt-Sensoren - Chancen und Grenzen der Anwendung. Institutskolloquium der Hochschule Karlsruhe, 23.07.2015, Karlsruhe (Vortrag).

J. Zosel, M. Schelter, P. Zimmermann, E. Ritzi, B. Habermann, W. Oelßner, M. Mertig: Langzeitstabile Inline-Messung organischer Säuren zur Beurteilung von Biogasprozessen. Biogas in der Landwirtschaft - Stand und Perspektiven. Kongress der KTBL und der FNR, 22. - 23.9.2015, Potsdam (Vortrag).

J. Zosel, M. Schelter, V. Vashook, U. Guth, M. Mertig: Coulometrische Festelektrolytsensoren - Anwendungen und Fehlerquellen. 12. Dresdner Sensorsymposium, 07.12.-09.12.2015, Dresden (Vortrag).

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: Cyclovoltammetrische Bestimmung redoxaktiver Gase mittels eines Festelektrolytsensors. 12. Dresdner Sensor-Symposium, 07.-09.12.2015, Dresden (Poster)

J. Zosel: Potentiometrische und coulometrische Festelektrolyt-Gassensoren und –aktoren. Fortbildungsseminar: Hochtemperatur Sensorik, 25.02.-26.02.2016, Goslar (Vortrag).

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: Hochselektiver Festelektrolytsensor für die Analyse von Gasgemischen. 18. GMA/ITG Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2016 ,10.-11.05.2016, Nürnberg (Vortrag).

Patente

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, M. Mertig: Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung flüchtiger organischer Säuren in Gasgemischen. DE 10 2013 021 943.4 vom 20.12.2013.

M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig: Verfahren zur selektiven Bestimmung redoxaktiver Gase in Gasgemischen mit einem Festelektrolytsensor. DE 10 2015 008 638.3 vom 03.07.2015.

Literaturquellen

[1] T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach: Hydrogen sensors – A review, Sensors and Actuators B: Chemical 2011, 157, 329–352.

[2] E. Heinzle, R. M. Lafferty: Continuous mass spectrometric measurement of dissolved H_2, O_2, and CO_2 during chemolithoautotrophic growth of Alcaligenes eutrophus strain H 16, European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology 1980, 11, 17–22.

[3] T. N. Whitmore, D. Lloyd: Mass spectrometric control of the thermophilic anaerobic digestion process based on levels of dissolved hydrogen, Biotechnology Letters 1986 , 8, 203–208.

[4] B. Meyer, E. Heinzle: Dynamic determination of anaerobic acetate kinetics using membrane mass spectrometry, Biotechnology and Bioengineering 1998, 57, 127–135.

[5] W. J. Smolenski, J. A. Robinson: In situ rumen hydrogen concentrations in steers fed eight times daily, measured using a mercury reduction detector, FEMS Microbiology Letters 1988, 53, 95–100.

[6] H. Krämer, R. Conrad: Measurement of dissolved H2 concentrations in methanogenic environments with a gas diffusion probe, FEMS Microbiology Ecology 1993, 12, 149–158.

[7] R. Cord-Ruwisch, T. I. Mercz, C. - Y. Hoh, G. E. Strong: Dissolved hydrogen concentration as an on-line control parameter for the automated operation and optimization of anaerobic digesters, Biotechnology and Bioengineering 1997, 56, 626–634.

[8] A. Pauss, R. Samson, S. Guiot, C. Beauchemin: Continuous measurement of dissolved H2 in an anaerobic reactor using a new hydrogen/air fuel cell detector, Biotechnology and Bioengineering 1990, 35, 492–501.

[9] A. Pauss, S. R. Guiot: Hydrogen monitoring in anaerobic sludge bed reactors at various hydraulic regimes and loading rates, Water Environment Research 1993, 65, 276–280.

[10] K. Kuroda, R. Gaiger Silveira, N. Nishio, H. Sunahara, S. Nagai: Measurement of dissolved hydrogen in an anaerobic digestion process by a membrane-covered electrode, Journal of Fermentation and Bioengineering 1991, 71, 418–423.

[11] T. Takeshita, K. Tanaka, A. Ishizaki, P. F. Stanbury: Development of a dissolved hydrogen sensor and its application to evaluation of hydrogen mass transfer, Journal of Fermentation and Bioengineering 1993, 76, 148–150.

[12] G. E. Strong, R. Cord-Ruwisch: An in situ dissolved-hydrogen probe for monitoring anaerobic digesters under overload conditions, Biotechnology and Bioengineering 1995 , 45, 63–68.

[13] L. Björnsson, M. Murto, T. G. Jantsch, B. Mattiasson: Evaluation of new methods for the monitoring of alkalinity, dissolved hydrogen and the microbial community in anaerobic digestion, Water Research 2001, 35, 2833–2840.

[14] L. Björnsson, E. G. Hörnsten, B. Mattiasson: Utilization of a palladium-metal oxide semiconductor (Pd-MOS) sensor for on-line monitoring of dissolved hydrogen in anaerobic digestion, Biotechnology and Bioengineering 2001, 73, 35–43.

[15] C. Huck, A. Poghossian, P. Wagner, M. Schöning: Combined amperometric/field-effect sensor for the detection of dissolved hydrogen, Sensors and Actuators B: Chemical 2013, 187, 168–173.

[16] C. Huck, Diss., Hasselt University, 2014.

[17] P. v. Zumbusch, T. Meyer-Jens, G. Brunner, H. Märkl: On-line monitoring of organic substances with high-pressure liquid chromatography (HPLC) during the anaerobic fermentation of waste-water, Applied Microbiology and Biotechnology 1994, 42, 140–146.

[18] P. F. Pind, I. Angelidaki, B. K. Ahring: Dynamics of the anaerobic process: Effects of volatile fatty acids, Biotechnology and Bioengineering 2003, 82, 791–801.

[19] P. F. Pind, I. Angelidaki, B. K. Ahring: A new VFA sensor technique for anaerobic reactor systems, Biotechnology and Bioengineering 2003, 82, 54–61.

[20] K. Boe, D. J. Batstone, I. Angelidaki: An innovative online VFA monitoring systemfor the anerobic process, based on headspace gas chromatography, Biotechnology and Bioengineering 2007, 96, 712–721.

[21] D. Wolf, H. von Canstein, C. Schröder: Optimisation of biogas production by infrared spectroscopy-based process control, Journal of Natural Gas Science and Engineering 2011, 3, 625–632.

[22] H. M. Falk, P. Reichling, C. Andersen, R. Benz: Online monitoring of concentration and dynamics of volatile fatty acids in anaerobic digestion processes with mid-infrared spectroscopy, Bioprocess and Biosystems Engineering 2014, 38, 237–249.