

Verfahrenstechnische Aspekte der zweistufigen Druckfermentation von Biomasse

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
(Dipl.-Phys.) Anna-Maria Wonneberger
aus Maierhöfen

Referent: Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert
Koreferent: Prof. Dr.-Ing. Karlheinz Schaber
Tag der mündlichen Prüfung: 09. Dezember 2016

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Engler-Bunte-Institut im Bereich Chemische Energieträger - Brennstofftechnologie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert danke ich sehr herzlich für die Möglichkeit diese Arbeit zu Erstellen und die vielen bereichernden Gespräche. Besonders möchte ich mich auch für das stets entgegengebrachte Vertrauen und für den Gestaltungsspielraum bei der Erstellung dieser Arbeit bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Karlheinz Schaber bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferates und die wertvollen Anregungen im Laufe der Arbeit. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub, Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb und Prof. Dr. rer. nat. Hans Schulz für die hilfreichen Diskussionen im Seminar und bei anderen Gelegenheiten.

Bei Herrn Dr. sc. agr. Andreas Lemmer, Dr. sc. agr. Yuling Cheng und Dr. sc. agr. Simon Zilonka sowie den studentischen und technischen Mitarbeitern der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie der Universität Hohenheim bedanke ich mich sehr herzlich für die kollegiale Zusammenarbeit im B2G Projekt, die anregenden Diskussionen und den großzügigen Zugang zu den Laboranlagen und -einrichtungen.

Bei Dr.-Ing. Frank Graf möchte ich mich herzlich bedanken für das entgegengebrachte Vertrauen und Verständnis sowie die hilfreichen Gespräche und Anregung, auch im Rahmen meiner Beschäftigung als Projektingenieurin an der DVGW-Forschungsstelle in der Abteilung Gastechologie.

Ein großer Dank gilt darüber hinaus den technischen und administrativen Mitarbeitern der DVGW-Forschungsstelle und des Engler-Bunte Instituts, Sabina Hug, Kerstin Kröger und dem gesamten Team im Gastech Labor, Jörg Riedel, Annette Klesse, Thomas Kruse, Ramazan Kutlar, Sabine Hecht, Marion Benoit, Jörg Eckstein und Edgar Jäger, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ohne die Studenten, die ihre Bachelor- Studien- oder Diplomarbeiten unter meiner Betreuung durchgeführt haben, hätte diese Arbeit so nicht entstehen können. Dafür danke ich Angela Rodriguez Paredes, Stefan Wurster, Ariane Bisten, Roberto Aracil, Markus Busch, Sebastian Becker, Nicole Windheim und Johanna Grimbichler.

Allen Doktoranden und wissenschaftlichen Mitarbeitern der DVGW-Forschungsstelle danke ich sehr für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Sei es beim gemeinsamen Essen, Kaffeetrinken, Feiern, Ausflügen oder bei fachlichen Diskussionen, das freundschaftliche Miteinander und der wohlwollende Austausch haben meine Zeit am Institut zu etwas ganz besonderem gemacht.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich immer in meinen Ideen und Projekten unterstützt und auch in schwierigen Zeiten verständnisvoll begleitet.

Von Herzen bedanke ich mich bei meinem Mann Patrick für seine liebevolle und verständnisvolle Unterstützung während der Durchführung und besonders der Fertigstellung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Biogaserzeugung und -aufbereitung	3
2.1. Biogaserzeugung	3
2.1.1. Anaerobe Vergärung	3
2.1.2. Zweistufige Fermentation	7
2.1.3. Biogaserzeugung unter erhöhtem Druck	7
2.1.4. Biogasreaktoren	9
2.2. Biogasaufbereitung	12
3. Ausgewählte physikalisch-chemische Grundlagen	15
3.1. Zustandsgleichungen für die Gas- und die Flüssigphase	15
3.1.1. Beschreibung der Gasphase	15
3.1.2. Charakterisierung der Flüssigphase	17
3.1.3. Beschreibung der Flüssigphase	19
3.2. Gaslöslichkeit in wässriger Flüssigkeit	23
3.3. pH-Wert in wässriger Flüssigkeit	25
3.3.1. pH-Wert Berechnung	31
3.3.2. Löslichkeit von CO ₂ in gepufferter Flüssigkeit	33
3.4. Stofftransport und Produktbildung im Methanogenesereaktor	35
3.4.1. Antransport der Edukte	35
3.4.2. Reaktionskinetik	36
3.4.3. Abtransport der Produkte	39
4. Vorbereitende experimentelle Untersuchungen	43
4.1. Untersuchungen zur Löslichkeit von CO ₂ und CH ₄ in Fermentationsflüssigkeit	43
4.1.1. Versuchsanlage und Materialien zur Bestimmung der Gaslöslichkeit und des pH-Werts	43
4.1.2. Methodik	45
4.1.3. Ergebnisse und Diskussion	47
4.2. Untersuchung zum pH-Wert in Fermentationsflüssigkeit	50
4.2.1. Versuchsdurchführung und Auswertung	51
4.2.2. Ergebnisse und Diskussion	52

4.3.	Untersuchungen zur Bildung und zum Transport der Produktgase in der zweistufigen Druckfermentation	57
4.3.1.	Versuchsanlage und Materialien zur Untersuchung der zweistufigen Druckfermentation	57
4.3.2.	Methodik	61
4.3.3.	Untersuchung zum Antransport der Edukte in der Flüssigphase	68
4.3.4.	Untersuchung zum Abtransport der Produkte	70
4.3.5.	Untersuchung zur Produktbildungsgeschwindigkeit	73
5.	Mathematische Modellierung der Druckfermentation	82
5.1.	Modellierungsansatz	82
5.2.	Bilanzierung des Methanogenesereaktors	82
5.3.	Bilanzierung einer Entspannungsstufe	84
5.4.	Beschreibung von Kreislaufströmen	85
6.	Untersuchungen zur Druckfermentation	87
6.1.	Durchführung der Versuche	87
6.2.	Untersuchung zum Druckeinfluss auf den pH-Wert	88
6.3.	Untersuchung zum Druckeinfluss auf die Produktgasbildung	89
6.4.	Untersuchung zum Druckeinfluss auf die MR-Gas Zusammensetzung	97
6.4.1.	Ergebnisse und Diskussion	98
6.5.	Untersuchungen zum Einfluss von Flüssigkeitsrückführung	101
6.5.1.	Einfluss einer Kreislaufführung über die Entspannungsstufe	101
6.5.2.	Einfluss einer Kreislaufführung über den Hydrolysereaktor	104
7.	Prozessbetrachtung der zweistufigen Druckfermentation	106
7.1.	Bestimmung der Mindestverweildauer im Methanogenesereaktor	106
7.2.	Energetische Betrachtung der Druckfermentation	108
7.3.	Erkenntnisse dieser Arbeit für die Verfahrensführung der zweistufigen Druckfermentation	110
7.4.	Betrachtung für den technischen MaSSstab	112
7.4.1.	Substratbedarf	113
7.4.2.	Stoff- und Energiebilanzen	114
7.4.3.	Kreislaufführung	117
7.4.4.	Hydrolysereaktor und Hydrolysegasnutzung	119
7.4.5.	Methanogenesereaktor und Methanogenesegasnutzung	121
7.4.6.	Energetische Betrachtung	121
7.4.7.	Investitionsbetrachtung	122
7.4.8.	Erkenntnisse dieser Arbeit für den technischen MaSSstab	123
8.	Zusammenfassung und Ausblick	125

9. Summary and Outlook	129
10. Symbolverzeichnis	132
A. Zweistufige Fermentation	138
B. Stoffdaten	141
C. Rechnungen zur Kostenbetrachtung	148
C.1. Waddickenbestimmung	148
C.2. Verdichter	148
C.3. Gasaufbereitung	149
D. Analysemethoden	150
E. Analysenwerte und Abbildungen	154
Literaturverzeichnis	168

1. Einleitung

Anfang des Jahres 2016 gab es in Deutschland etwa 8.000 Biogasanlagen. Diese werden vorwiegend mit Energiepflanzen und Gülle beschickt und nutzen das produzierte Biogas vor Ort in einem Blockheizkraftwerk, um Strom und Wärme zu erzeugen [1]. An den meist ländlich geprägten Standorten kann die Wärme jedoch oft nur in geringem Umfang zur Heizung der Fermenter oder der angrenzenden Gebäude verwendet werden, während ein Großteil ungenutzt bleibt.

Die Effizienz der Biogasnutzung kann erhöht werden, indem das Biogas auf Erdgasqualität aufbereitet und in Erdgasleitungen eingespeist wird. Anschliessend kann es beispielsweise in KWK-Anwendungen oder als Kraftstoff genutzt werden.

Die Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz ist in Deutschland eine bereits etablierte Technologie. Im Jahr 2015 speisten bundesweit 182 Anlagen etwa 930 Mio. m³ aufbereitetes Biogas („Biomethan“) pro Jahr in Erdgasleitungen ein [1]. Das entspricht etwa einem Prozent des in Deutschland verbrauchten Erdgases. Bis 2030 sollen nach den Vorgaben der Bundesregierung 10 % des Erdgasbedarfes durch Biomethan gedeckt werden [2].

Verfahrenstechnisch und ökonomisch ist die Aufbereitung von Biogas zu Biomethan jedoch aufwendig. Um den gewünschten Ausbau zu ermöglichen, ist es notwendig die Gesamtprozesskette aus Biogaserzeugung, -aufbereitung und -einspeisung zu vereinfachen und effizienter zu gestalten.

Ein verfahrenstechnischer Ansatz dafür ist die Biogaserzeugung durch zweistufige Druckfermentation. Dieses Verfahren ist Gegenstand der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen und in Abbildung 1.1 als Grundfließbild dargestellt. Die geschickte Ausführung als zweistufiger Prozess, mit einer Feststoffabtrennung nach der ersten Stufe, wurde an der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie der Universität Hohenheim bereits experimentell untersucht und weiterentwickelt [3]. Der neue Aspekt einer Methanerzeugung unter erhöhtem Druck in der zweiten Stufe verspricht für die Gasaufbereitung und -einspeisung hauptsächlich zwei Vorteile. Erstens bewirkt ein erhöhter Druck während der Gasbildung eine verstärkte Absorption der Gase in der Flüssigkeit. Die hohe Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid führt zu dessen verstärkter Absorption in der Flüssigkeit und bewirkt dadurch eine Anreicherung von Methan in der Gasphase. Je weniger Kohlenstoffdioxid im aufzubereitenden Biogas enthalten ist, mit desto weniger Aufwand kann dessen Abtrennung erfolgen, welcher der zentrale Schritt in der Gasaufbereitung ist. Wird allein schon durch die selektive Absorption der Grenzwert für Kohlenstoffdioxid für eine Einspeisung, der in den DVGW-Arbeitsblättern G260/G262 mit < 5 mol-% für H-Gas und < 10 mol-% für L-Gas [4] [5] festgelegt ist erfüllt, so könnte eine CO₂ Abtrennung ganz entfallen. Zweitens wird die oftmals notwendige Gasverdichtung während der Aufbereitung und für die Einspeisung durch das Pumpen von Flüssigkeit aus der Hydrolyse und der Methanogenese

2. Grundlagen der Biogaserzeugung und -aufbereitung

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten naturwissenschaftlichen und verfahrenstechnischen Grundlagen vorgestellt. Diese beinhalten die Biogaserzeugung, -aufbereitung und -einspeisung. Weiterhin werden die untersuchten Prozessflüssigkeiten charakterisiert und Beschreibungsmethoden für Realeffekte in Gas- und Flüssigphase sowie die Einflussfaktoren auf den pH-Wert beschrieben.

2.1. Biogaserzeugung

2.1.1. Anaerobe Vergärung

Als Substrat für die anaerobe Vergärung oder Fermentation zu Biogas dient nasse Biomasse. Der Wasseranteil sollte mindestens 70 m.-% betragen. Die leicht abbaubaren Bestandteile der Biomasse, wie Kohlenhydrate, Proteine, Fette und Cellulose werden von Mikroorganismen zu Methan und Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Strukturebende Bestandteile wie Lignin oder Hemicellulose können dagegen kaum umgesetzt werden [6].

Mikroorganismen erzeugen in der Flüssigphase im Reaktor durch anaerobe Vergärung Methan und Kohlenstoffdioxid, die als Biogas entweichen. Der mikrobiologische Abbauvorgang wird in vier Schritte eingeteilt, von denen jeweils zwei eng zusammenhängen (siehe Abb.2.1) [6][7].

In der **Hydrolyse** zerlegen extrazelluläre Enzyme die Makromoleküle des Substrates derart,

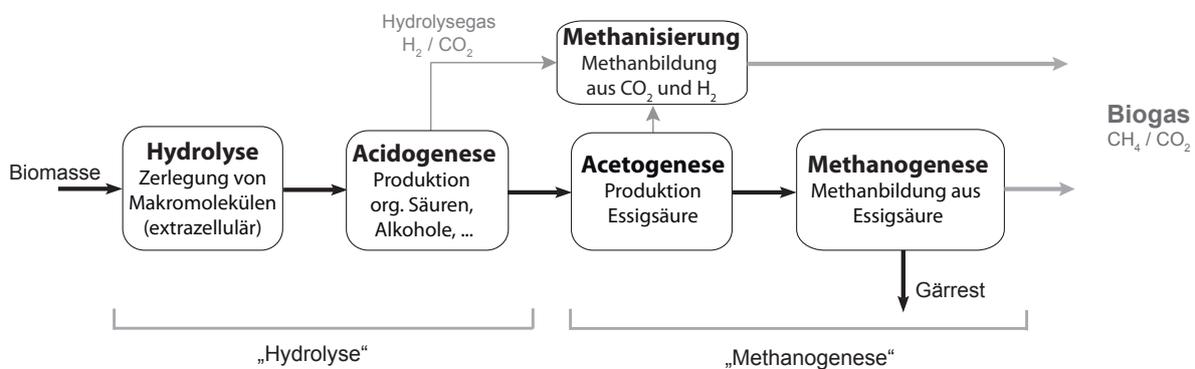
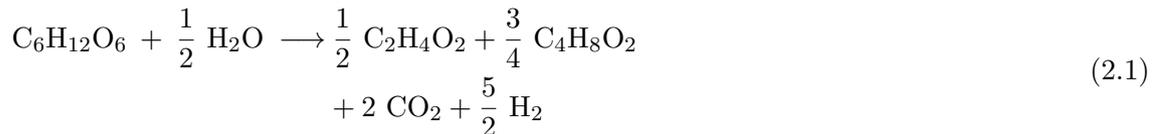


Abbildung 2.1.: Vereinfachter Ablauf der anaeroben Vergärung zu Methan (verändert nach [7])

dass sie anschließend von den Mikroorganismen durch ihre Zellwand hindurch aufgenommen

werden können. Die entstehenden Mono- und Disaccharide, Aminosäuren und Fettsäuren werden dann in der **Acidogenese** von fermentativen Mikroorganismen zu flüchtigen Fettsäuren (volatile fatty acids, vfa) wie Essigsäure, Propan-, Butter- und Valeriansäure sowie zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid (Hydrolysegas) umgesetzt. Die Säurenverteilung kann variieren und ist unter anderem vom pH-Wert abhängig [3]. Nach Rechtenbach [8] erfolgt der Glukoseabbau typischerweise in eine Mischung aus Essig- und Buttersäure:



Als Nebenprodukte entstehen bei der Säurenbildung Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid, nach der Reaktionsgleichung (2.1) im Verhältnis 44 mol-% CO_2 und 56 mol-% H_2 [8].

Die höheren Carbonsäuren werden durch acetogene Bakterien zu Essigsäure abgebaut (**Acetogenese**).

Am Beispiel Buttersäure lautet die Reaktionsgleichung:



Die entstehende Essigsäure (Acetat) wird in der **Methanogenese** direkt in Methan umgewandelt:



Eine weitere Gruppe methanogener Mikroorganismen (Archaeen) verwendet den in der Acidogenese und Acetogenese entstandenen Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid um Methan aufzubauen (**Methanisierung**):



Der Abbau von Buttersäure zu Methan ist zusammengenommen



Ein aus Maissilage entstehendes Biogas enthält typischerweise zwischen 50 - 60 mol-% CH_4 und 50 - 40 mol-% CO_2 [9]. Zudem werden durch den Abbau von Proteinen Schwefelwasserstoff und Ammoniak in niedrigen Konzentrationen gebildet und an die Gasphase abgegeben ($\text{H}_2\text{S} < 500$ ppm, NH_3 wenige ppm) [10].

Der hydrolysierende und der acidogene Abbauschritt werden oft zusammengefasst und im Folgenden auch verkürzt als Hydrolyse bezeichnet. Der acetogene und der methanogene Abbauschritt werden gemeinsam als Methanogenese bezeichnet [6].

Die beteiligten Gruppen von Mikroorganismen leben oft symbiotisch in enger räumlicher Nähe. Bisher ist jedoch lediglich ein Bruchteil der am Abbauprozess beteiligten Mikroorganismen identifiziert [6].

Der Fermentationsprozess bzw. die damit einhergehende Reproduktion der Mikroorganismen wird von mehreren Parametern beeinflusst. Deren Optimierung hat einen starken Einfluss auf die Gasbildung. Bei ungünstigen Bedingungen wird die Gasausbeute reduziert, und im Extremfall kann der Fermentationsprozess ganz zum Erliegen kommen (Umkippen).

Prozessbedingungen

Als wichtigste Parameter sind die Temperatur im Fermenter, der pH-Wert und die Konzentration an Nähr- und Schadstoffen zu nennen.

Die Mikroorganismen können sowohl im mesophilen (30 - 40 °C) als auch im thermophilen (50 - 60 °C) Temperaturbereich leben und Biomasse abbauen. Im Allgemeinen läuft die Vergärung, wie jede chemische Reaktion, umso schneller ab, je höher die Prozesstemperatur ist [6]. Daher erfordern unbeheizte Anlagen, die bei unter 25 °C betrieben werden, für denselben Umsatzgrad dreifache Verweilzeiten wie mesophile Anlagen [11]. Die meisten Anlagen in Deutschland werden mesophil betrieben. Da besonders viele Mikroorganismen den mesophilen Bereich bevorzugen, sind bei diesem Temperaturniveau auch besonders viele unterschiedliche Mikroorganismen am Abbauprozess beteiligt [12]. Eine vielfältige Biozönose garantiert einen stabilen Prozess, da sich bei Schwankung der Prozessparameter, wie Temperatur oder pH-Wert immer noch Mikroorganismen finden, die die veränderten Bedingungen ertragen und die Biogasbildung aufrecht erhalten.

Der pH-Wert hat in den jeweiligen Abbauschritten spezifische optimale Bereiche. Für die Hydrolyse ist ein leicht saurer pH-Wert (5,2 - 6,3) bevorzugt, während die Methanbildung im neutralen bis leicht basischen am besten arbeitet (6,7 - 7,8). Erfahrungsgemäß ist die Methanbildung bei pH-Werten kleiner 6,7 stark unterdrückt [6], und es sind bisher kaum Arten bekannt, die bei einem pH-Wert kleiner 6,5 überleben. Deshalb wird der pH-Wert in einstufigen Biogasanlagen überwacht und im Bereich 7 - 8 gehalten [13]. Damit liegt er in einstufigen Anlagen außerhalb des für die Hydrolyse/Versäuerung optimalen Bereichs.

Mikroorganismen benötigen für ihr Wachstum Nährstoffe wie Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Phosphor (P) und Schwefel (S). Das C:N:P:S-Massenverhältnis sollte optimalerweise bei etwa 500-1.000:15-20:5:3 liegen [6]. Mineralstoffe wie Eisen, Kobalt, Nickel, Selen, Wolfram oder Magnesium werden als Spurenelemente benötigt. In höheren Konzentrationen können einige dieser Elemente jedoch toxisch wirken.

Ebenso können äußere Parameter hemmend auf den Biogasbildungsprozess wirken. Sowohl Licht- als auch Sauerstoffeintrag wirken vermindern auf die Methanbildung und sollten daher möglichst vermieden werden.

Schwefelwasserstoff (H₂S) wird bei der Fermentation fast aller Substrate gebildet. In gelöster, undissoziierter Form wirkt H₂S bei Konzentrationen > 50 mg/l toxisch. Da bei höherem pH-Wert ein geringerer Anteil undissoziiert vorliegt, kann eine Anhebung des pH-Wertes die Hemmwirkung von Schwefelwasserstoff verringern [14].

Ammoniak und Ammonium wirken ebenfalls bei höheren Konzentrationen toxisch. Ammoniak

(NH₃) ist bereits bei Konzentrationen ab 80 mg/l hemmend [6]. Das dissoziierte Ammonium NH₄⁺ ist erst ab Konzentrationen von mehr als 3.000-6.000 mg/l schädlich [12], andere Literaturstellen nennen sogar 10.000 mg/l [6]. Die unterschiedlichen Angaben kommen dadurch zustande, dass sich die Mikroorganismen an höhere Stickstoffgehalte adaptieren und die Hemmschwelle dadurch nach oben verschoben werden kann [15]. Da sich das Verhältnis von Ammoniak und Ammoniumstickstoff mit dem pH-Wert verschiebt, sollte die Gesamtkonzentration möglichst unter 4.000 mg/l liegen [16].

Die Abbaurate eines Substrates wird durch den langsamsten Abbauschritt bestimmt. Für schwer abbaubare Pflanzenbestandteile wie Cellulose gilt die Hydrolyse als der geschwindigkeitslimitierende Schritt des Abbaus. Bei löslichen Substraten wie Zucker oder Säuren wird die Umwandlung von Essigsäure zu Methan geschwindigkeitsbestimmend [17]. Bei festen Substraten bewirkt eine mechanische Zerkleinerung (Häckseln, Zermahlen) oft einen schnelleren Abbau, da die abbaubaren Bestandteile in der Biomasse leichter zugänglich gemacht werden [6].

Verweildauer und Raumbelastung

Die hydraulische Verweildauer τ eines pumpbaren Substrats im Reaktor ist definiert als

$$\tau = \frac{V_R}{V \Phi_{ein}} \quad (2.6)$$

Hier bezeichnet V_R das nutzbare Reaktorvolumen und $V \Phi_{ein}$ den zugeführten Substratvolumenstrom. Die notwendige Verweildauer für den Umsatz des Substrats im Fermenter wird durch die Abbaugeschwindigkeit bestimmt. Weiterhin ist die Populationsdichte der Mikroorganismen eine wichtige Einflussgrößen. In vollständig durchmischten Reaktoren, die mit leicht abbaubarem Substrat beschickt werden, kann die langsame Reproduktionsrate der methanbildenden Mikroorganismen bestimmend sein. In vollständig durchmischten Reaktoren sollten daher Verweildauern von mindestens 15 - 20 d gewährleistet werden, um einen Austrag der methanbildenden Archaeenpopulation zu vermeiden [16].

Landwirtschaftliche Biogasanlagen mit faserreichen Substraten wie Maissilage werden in der Mehrheit mit Verweildauern von 40 - 120 d betrieben. Anlagen mit leicht abbaubarem Substrat, z.B. Gülle, können mit Verweildauern von unter 50 d betrieben werden [18].

Anstatt der Verweildauer wird auch die (Faul-)Raumbelastung B_R als Bewertungskriterium herangezogen. Sie ist definiert als

$$B_R = \frac{m \Phi_{CSB,ein}}{V_R} \quad (2.7)$$

und gibt den Massenstrom an chemischem Sauerstoffbedarf (CSB) an, der pro Reaktorvolumen eingetragen wird. Der CSB ist ein im Labor zu bestimmender Summenparameter, der den Nährstoffgehalt eines Substrats wiedergibt. Der CSB wird bestimmt, indem alle oxidierbaren Komponenten mit Kaliumdichromat oxidiert werden und der dafür benötigte Sauerstoff erfasst

wird. Die CSB Konzentration umfasst sowohl organische als auch anorganische Verbindungen [19]. In landwirtschaftlichen Biogasreaktoren beträgt die Raumbeladung meist 4 - 5 kg CSB/(m³ d) [20].

2.1.2. Zweistufige Fermentation

Ein relativ neuer Ansatz in der landwirtschaftlichen Biogaserzeugung ist die zweistufige Fermentation. Zweistufig bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Abbaustufen Hydrolyse/-Versäuerung und Methanogenese räumlich getrennt in zwei Reaktoren stattfinden. Das eröffnet die Möglichkeit an die jeweilige Abbaustufe angepasste Prozessbedingungen einzustellen.

Die Hydrolyse/Versäuerung hat ihren optimalen pH-Bereich im leicht sauren Bereich (pH Wert 5,0 - 6,5). Sie ist daher in einstufigen Verfahren, die bei pH-Wert 7 - 8 betrieben werden, tendenziell benachteiligt. Durch abgestimmte Prozessbedingungen kann der biologische Abbauprozess verbessert werden, wodurch sich die Verweildauer verringert (bzw. die Raumbeladung erhöht) [16].

Dies erscheint speziell bei feststoffreichen Substraten viel versprechend. Die dann geschwindigkeitslimitierende Hydrolyse kann durch optimierte Prozessbedingungen beschleunigt werden.

Bereits in den 1970-er und 1980-er Jahren untersuchten Gosh et al. die zweistufigen Verfahrensführung für die Vergärung von Klärschlamm und in 2000 für Hausmüll und konnten jeweils ein deutliches Potenzial zur Prozessoptimierung aufzeigen [21] [22] [23]. Andere Arbeiten zeigen auch für Energiepflanzen einen positiven Effekt [24]. Im Anhang A sind weitere Untersuchungen zur zweistufigen Fermentation aufgeführt (Tabelle A.2).

Neben angepassten pH-Werten haben sich auch unterschiedliche Temperaturniveaus in den Reaktoren bewährt, speziell eine thermophile Hydrolyse kombiniert mit einer mesophilen Methanogenese [8] [3]. Durch Rücklaufströme können Mikroorganismen zwischen den Reaktoren ausgetauscht werden, insbesondere methanogene Mikroorganismen werden in den Hydrolysefermenter eingetragen [25]. Dadurch kann die Trennung der Abbaustufen beeinträchtigt werden und es kann Methanbildung im Hydrolysereaktor auftreten. Dem wird durch einen möglichst geringen pH-Wert im Hydrolysereaktor sowie kurzen Verweildauern entgegengewirkt.

Durch die spezifische Einstellung der Bedingungen kann die notwendige Verweildauer in der Hydrolyse auf 1 - 4 Tage und in der Methanogenese auf 2 bis maximal 20 Tage gesenkt werden [8],[22], [25]- [31].

2.1.3. Biogaserzeugung unter erhöhtem Druck

Der Einfluss eines erhöhten Drucks auf die anaerobe Methangärung wurde bisher nur wenig untersucht.

Literaturdaten sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.

Hayes et al. fanden in ihren Untersuchungen zur in-situ Methananreicherung keine Beeinträchtigung durch einen erhöhten Druck bis 2 bar [32]. Jewell et al konstatierten ebenfalls sehr geringe bis keine Beeinträchtigung durch den leicht erhöhten Druck [33] . Laut Jewell et al. haben

Tabelle 2.1.: Untersuchungen zum Druckeinfluss auf die anaerobe Methanbildung.

Druck	System	Ergebniss	Referenz
bis 2 bar	Methanogenese Laboruntersuchungen	bei konstantem Druck keine Hemmung	[32][33]
bis 3 bar	Methanogenese Labor- und Pilotanlage	bei konstantem pH-Wert keine Hemmung	[34]
bis 25 bar	Tiefsee Methanogenese	keine Hemmung	[35]
bis 90 bar	Methanogenese Laboruntersuchungen	keine signifikante Hemmung	[36][37]
bis 400 bar	Methanisierung von CO ₂ und H ₂	bei konstantem pH keine Hemmung	[38]

schnelle Druckänderungen eine stark negative Auswirkung während ein erhöhter Gesamtdruck nicht direkt hemmend auf die Fermenterbiologie wirkt. Es kann allerdings zu einer indirekten Hemmwirkung durch Kohlendioxid kommen. Das Zielprodukt Methan zeigt keine Hemmwirkung. Kohlenstoffdioxid senkt jedoch durch die Bildung von Kohlensäure den pH-Wert. Der pH-Wert ist seinerseits eine wichtige ProzessgröSse und kann durch ein Absinken eine Hemmung der Biogasbildung bewirken.

Friedmann untersuchte die anaerobe Methanbildung bei erhöhtem Druck bis 4 bar. Dabei wurde keine Prozesshemmung festgestellt, sofern eine indirekte Hemmung über den pH-Wert oder eine erhöhte H₂S Konzentration ausgeschlossen werden konnte [34]. Der H₂S-Gehalt ist stark substratabhängig und eine Hemmung kann beispielsweise bei stark schwefelhaltigen Abwässern auftreten [34].

Lindeboom et al. zeigten experimentell, dass die Methanproduktion bis 90 bar möglich ist. In einer ersten Veröffentlichung wurde eine Verlangsamung der Gasproduktion um 30 % festgestellt. Die Ursache dafür war ungeklärt [36]. In einer zweiten Veröffentlichung wurde bei Drücken bis 20 bar keine Prozesshemmung festgestellt. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Puffermedien konstant gehalten [37].

Bernhardt et. al. [38] untersuchten den Einfluss eines erhöhten hydrostatischen Drucks sowie eines erhöhten CO₂ -Partialdrucks auf thermophile, methanbildende Mikroorganismen (*Methanococcus thermolithotrophicus*). Ein Gesamtdruck bis 400 bar (H₂ und CO₂ im Verhältnis 4:1) hatte bei konstantem pH-Wert keine negative Wirkung auf die Mikroorganismen. Ohne eine pH-Wert Regulierung sank der pH-Wert durch das gelöste Kohlenstoffdioxid allerdings stark ab, wodurch es ab etwa 20 bar Gesamtdruck ($p_{CO_2} = 4$ bar) zu einem Absterben der Mikroorganismen kam.

In den Untersuchungen wird deutlich, dass zwischen dem Einfluss des Gesamtdrucks und dem des CO₂-Partialdrucks unterschieden werden muss.

Der Gesamtdruck beeinflusst die Gasbildung in einer (näherungsweise) inkompressiblen Flüssigkeit bis zu einem sehr hohen Niveau (400 bar) kaum. Der erhöhte CO₂-Partialdruck hat hingegen -indirekt- eine signifikante Auswirkung, da der pH-Wert wegen der zunehmenden Kohlensäure-

bildung absinkt. Durch geeignete Pufferung des pH-Werts kann der Absenkung entgegengewirkt werden.

Vavilin et. al. [14] untersuchten die Auswirkungen eines erhöhten Gesamtdrucks auf die Hemmwirkungen von Ammoniak (NH_3) und von Schwefelwasserstoff (H_2S). Sie stellten fest, dass eine verstärkte oder abgeschwächte Wirkung wiederum nicht direkt durch den Gesamtdruck, sondern durch den erhöhten Partialdruck und die damit einhergehenden pH-Änderungen auftritt.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erläutert, wirkt Ammoniak NH_3 in nicht-dissoziierter Form stärker toxisch als Ammonium (NH_4^+). Bei erhöhtem Gesamtdruck verringert sich durch gelöstes CO_2 der pH-Wert, was das Dissoziationsgleichgewicht des basisch wirkenden Ammoniak in Richtung NH_4^+ verschiebt. Das bewirkt, dass sich die Hemmwirkung von Ammoniak durch erhöhten Druck (geringerer pH-Wert) verringert. Auf diesen Zusammenhang wird in Kapitel 3.3 noch detaillierter eingegangen.

Beim sauer reagierenden Schwefelwasserstoff tritt der gegenteilige Effekt auf. Sinkt mit erhöhtem Druck der pH-Wert durch gelöstes CO_2 wird das Dissoziationsgleichgewicht von Schwefelwasserstoff in Richtung nicht-dissoziiertes H_2S verschoben (siehe auch Kapitel 3.3). Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt wirkt nicht dissoziiertes H_2S bereits in deutlich geringeren Konzentrationen toxisch als dissoziiertes H_2S^- . Dadurch wird die hemmende Wirkung von H_2S bei erhöhtem Druck (geringerem pH-Wert) verstärkt.

Diese Effekte treten nur in nicht oder unzureichend gepufferten Medien auf. Bei ausreichender Pufferkapazität sinkt der pH-Wert nicht oder nur leicht mit dem steigenden Partialdruck von CO_2 , und die negativen Auswirkungen bleiben aus.

Ab welchem Partialdruck p_{CO_2} eine Hemmung auftritt, lässt sich nicht allgemein sagen, sondern hängt von der Pufferkapazität der Fermentationsflüssigkeit ab. Der pH-Wert sollte für die Mikroorganismen der Hydrolyse/Versäuerung etwa innerhalb des Bereiches 5,0 - 6,5 bleiben, für die Methanogenese bei etwa 6,5 - 7,8.

2.1.4. Biogasreaktoren

Die anaerobe Vergärung eines Substrates kann in unterschiedlichen Reaktoren geschehen

In landwirtschaftlichen Biogasanlagen, in denen meist Energiepflanzen und Gülle als Substrat dienen, werden überwiegend gerührte Reaktoren (CSTR) eingesetzt [18]. Diese sind verfahrenstechnisch einfach zu handhaben und gewährleisten im besten Fall eine homogene Verteilung des Substrates. Die Mikroorganismen liegen in diesen Reaktoren vorwiegend frei schwebend (planktonisch) vor. Daher werden sie mit dem Gärrest ausgetragen. Für Mikroorganismen mit langen Reproduktionszeiten, wie die essigsäureverwertenden, methanbildenden Mikroorganismen, kann es daher zur Ausschwemmung kommen, was die Population stark reduziert.

In der anaeroben Abwasserreinigung werden daher Aufstrom-Reaktoren mit Schlammrückhaltung (Upflow Anaerobic Sludge Blanket UASB) eingesetzt [40]. In diesen wird ein pumpfähiges Substrat von unten in den Reaktorbehälter eingebracht und oben über einen Überlauf abge-

zogen. Die Durchmischung geschieht durch die aufwärts gerichtete Flüssigkeitsbewegung und durch die aufsteigenden Gasblasen. In Abb. 2.2 ist schematisch ein UASB-Reaktor gezeigt.

Ein Vorteil des UASB liegt darin, dass hohe Feststoffgehalte des Substrates (bis zu 60 m-%

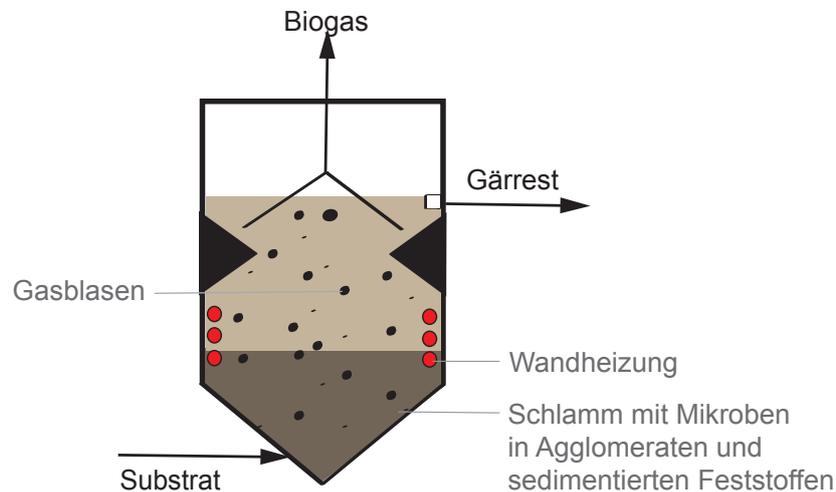


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau eines UASB-Reaktors. Im unteren Teil sammelt sich sedimentierter Feststoff- oder Schlammanteil. Gasblasen werden über die Deflektoren in den Gasauslass geleitet.

ungelöster CSB [6]) toleriert werden, ohne zu einer Verstopfung zu führen. Diese Angabe ist allerdings auf Abwasser und Klärschlamm bezogen, nicht auf faserreiche Energiepflanzen. Der Feststoffanteil sedimentiert in den unteren Teil des Reaktors und muss in regelmäßigen Abständen entfernt werden. Da sich Feststoff, Flüssigkeit und Gas räumlich trennen, wird ein UASB manchmal als System mit Phasentrennung bezeichnet [16].

Ein weiterer Vorteil des UASB ist, dass die Mikroorganismen im Reaktor zurückgehalten und weniger stark ausgeschwemmt werden. Durch das Absinken der Feststoffe und das Abziehen der Flüssigphase am oberen Rand können die Mikroorganismen im unteren Teil des Reaktors Agglomerate bilden [6]. Darin leben zahlreiche Arten von Mikroorganismen symbiotisch auf engstem Raum zusammen. Innerhalb der Agglomerate bilden die Mikroorganismen eine dicke, extrazelluläre Matrix, einen sogenannten Biofilm. Dieser besteht hauptsächlich aus Exopolysacchariden, die zusätzlich Wasser einbinden. Innerhalb dieser Schicht sind die Mikroorganismen besser vor hohen Säuregehalten oder anderen toxisch wirkenden Bedingungen geschützt [41]. Um die Agglomerate im UASB nicht zu zerstören, wird die Fließgeschwindigkeit meist gering gehalten. Typischerweise liegt sie bei 1 m/h [6]. Typische Verweildauern für Abwässer in UASB-Reaktoren sind nach Wiesmann 0,2 - 2 d (bzw. 2 - 25 kg CSB/(m³ d) [40].

Eine höhere Fließgeschwindigkeit (bis 2 m/h) kann in Festbett-Reaktoren mit Einbauten oder Füllkörpern erreicht werden. Die Mikroorganismen bilden einen Biofilm auf den Füllkörpern und werden dadurch immobilisiert, d.h. nicht mehr einfach mit der Flüssigkeit ausgetragen. Solche Reaktoren werden auch Biofilmreaktoren genannt. Geeignete Aufwuchsmaterialien sind z.B.

Plastik- oder Glaspartikel, kleine Steine, Naturfasern (Kokosfasern, Baumwolle) oder auch Stroh [6]. Biofilmreaktoren sind eher für flüssige Substrate geeignet, da sie verblockt werden können. In Biofilmreaktoren kann sich eine stabile, immobilisierte Biozönose ausbilden. Die Verweildauer der Flüssigkeit wird dadurch von der Reproduktionszeit der Mikroorganismen entkoppelt. Biofilmreaktoren können daher bei kürzeren Verweildauern (bzw. höheren Raumbeladungen) betrieben werden als gerührte Fermenter. Die schützende Wirkung des Biofilms bewirkt darüber hinaus eine hohe Stabilität auch bei Schockbelastung und schwankenden pH-Werten.

Varianten von Biofilmreaktoren sind Reaktoren mit Membranen oder rotierenden Scheiben, in denen den Mikroorganismen spezielle Aufwuchsflächen geboten werden. Vereinzelt gibt es Systeme mit bewegten Füllkörpern, d.h. Wirbelschichtverfahren [16] [40]. Für begaste Reaktoren werden auch Rieselbettreaktoren mit einem geringem Flüssigkeitsanteil und Schlaufenreaktoren mit Strömungsröhr (Airlift-Reaktoren) eingesetzt

Vier Biofilmreaktortypen, die in der Praxis eingesetzt werden sind in Abbildung 2.3 gezeigt. Sie können eingeteilt werden in Reaktoren mit stationären Füllkörpern (Rieselbettreaktor (a) und Festbettreaktor (b)) sowie Reaktoren mit bewegten Füllkörpern (Wirbelschichtreaktor (c) und Airliftreaktor (d)). Reaktoren mit stationären Füllkörpern bieten, im Vergleich zu bewegten Füllkörpern, eine geringere spezifische Oberfläche und eine schlechtere Durchmischung [43]. Allerdings sind die mit Biofilmen bewachsenen Füllkörper in diesen Reaktortypen einer geringeren mechanischen Belastung ausgesetzt. In Reaktoren mit bewegten Füllkörpern (Wirbelschicht- und Airliftreaktoren) kann aufgrund der höheren Oberfläche und der besseren Durchmischung unter Umständen eine höhere Produktivität erreicht werden. Für Mikroorganismen, deren Biofilme sich leicht vom Füllkörper ablösen, sind sie wegen der hohen mechanischen Beanspruchung nicht geeignet. Im Vergleich zu den Fest- und Rieselbettreaktoren ist der Energiebedarf dieser Reaktoren höher [44].

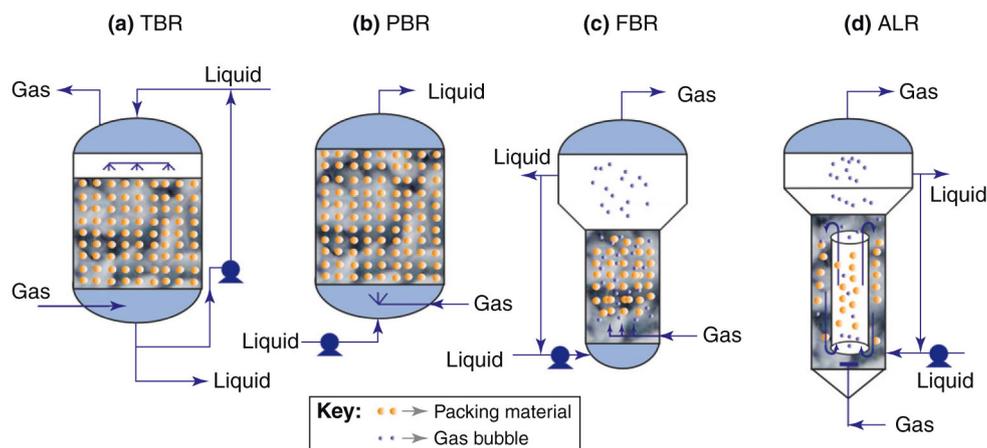


Abbildung 2.3.: Biofilmreaktortypen: a) Rieselbettreaktor, b) Festbettreaktor, c) Wirbelschichtreaktor, d) Airlift-Reaktor [43]

Neben den bisher beschriebenen Nassverfahren gibt es auch sogenannte Trockenverfahren. Trockenverfahren werden beispielsweise für faserreiche Energiepflanzen eingesetzt. Die Benennung ist etwas irreführend, da die Mikroorganismen in jedem Fall ein flüssiges Medium benötigen.

Von Trockenfermentation wird gesprochen, wenn das Substrat aus stapelbar Biomasse besteht, die weder pump- noch fließfähig ist und eine stichfeste Konsistenz aufweist [45]. Das entspricht einem Trockensubstanzgehalt von ≤ 30 m.-%. Vor allem bei diskontinuierlichen Verfahren erfolgt keine Durchmischung des Fermenterinhalt.

Eine kontinuierliche Trockenfermentation wird über das Pfropfenstrom Verfahren realisiert (kontinuierliche Perkolation). Dabei wird das Substrat in meist liegenden Fermentern durch Schnecken oder horizontal angebrachte Zentralrührwerke durchmischt und vorwärts befördert. Zur Verbesserung der Durchmischbarkeit kann auch Flüssigkeit zurückgeführt werden und dadurch der Feuchtegehalt erhöht werden.

In zweistufigen Systemen können unterschiedliche Fermentertypen für die einzelnen Abbaustufen zum Einsatz kommen.

Für feste Substrate ist eine geschickte Ausführung die Hydrolyse als Trockenfermentation mit einer kontinuierlichen Perkolation zu realisieren. Anschließend wird lediglich die mit Nährstoffen angereicherte Flüssigphase in den zweiten Reaktor gepumpt. Dadurch vereinfacht sich die Verfahrenstechnik in der zweiten Stufe, da keine Feststoffe verarbeitet werden müssen. Die zweite Stufe kann als CSTR, UASB oder Biofilmreaktor ausgeführt werden.

2.2. Biogasaufbereitung

Die Anforderungen, die erfüllt werden müssen um in Deutschland ein Gas in eine Erdgasleitung einzuspeisen, sind in den DVGW Arbeitsblättern G 260 und G 262 festgelegt [4][5]. In kleinen Mengen kann Biogas als sogenanntes Zusatzgas direkt in die Erdgasleitung zugegeben werden. Wenn durch die Zugabe die Gasbeschaffenheit in der Leitung nicht zu sehr verändert wird, so dass das Mischgas den Anforderungen noch genügt, so muss das Biogas kaum aufbereitet werden. Größere Gasströme erfordern jedoch eine Aufreinigung des Biogases um die Einhaltung der Spezifikationen zu gewährleisten. In diesem Fall wird das Gas als Austauschgas bezeichnet. Die einzuhaltenden Grenzwerte sind in Tabelle 2.2 gezeigt.

Die für die Einhaltung notwendige Gasaufbereitung für Biogas besteht im Wesentlichen aus einer Trocknung, der Entfernung von Schwefelkomponenten und der Abtrennung eines Großteils des Kohlenstoffdioxids. Im Anschluss erfolgt, abhängig von den Einspeisevorgaben des Netzbetreibers und den brenntechnischen Daten des in der Erdgasleitung verteilten Erdgases eine Brennwert- und Wobbeindexanpassung (Konditionierung), eine Odorierung des Gases sowie eine eichamtliche Messung.

Je nach Verfahren zur CO_2 -Entfernung und dem vorliegenden Druck in der Einspeiseleitung muss das Gas zusätzlich an ein oder mehreren Stellen verdichtet werden. Ein Grundfließbild der Prozesskette zur Gasaufbereitung ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Die gängigen Verfahren zur CO_2 -Abtrennung sind Druckwechseladsorption (DWA), Druckwasserwäsche (DWW), Polyglykolwäsche, Aminwäsche und Membrantrennverfahren. Diese sind mit Betriebsparametern und Energiebedarf in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Verfahren findet sich beispielsweise in [47] oder [48].

Tabelle 2.2.: Typische Zusammensetzungen von Biogas und die jeweiligen Anforderungen für eine Einspeisung in eine Erdgasleitung. * gilt am Übergabepunkt zu (Untergrund-) Gasspeichern oder bei grenzüberschreitendem Verkehr.

	Typische Werte Rohbiogas [46]	Anforderungen nach G260/G262 [4][5]
H_S in kWh/m ³	5 - 7,7	8,4 - 13,1
y_{CH_4} in mol-%	50 - 75	≥ 95 mol-% (H-Gas) ≥ 90 mol-% (L-Gas)
y_{CO_2} in mol-%	25 - 45	≤ 5 mol-% (H-Gas) ≤ 10 mol-% (L-Gas)
y_{O_2} in mol-%	< 0 - 2	$p_{Netz} < 16$ bar: 3 $p_{Netz} \geq 16$ bar: 0,001 *
y_{H_2O} in ppm	gesättigt	$p_{Netz} \leq 10$ bar: < 224 $p_{Netz} > 10$ bar: < 62
y_{H_2S} in ppm	20 - 20.000	3,3
y_{NH_3} in ppm	2 - 500	technisch frei

Für die Konditionierung des aufbereiteten Gases wird, je nach Ergasbeschaffenheit, entweder Luft bzw. Stickstoff oder Flüssiggas (Liquified Petroleum Gas LPG) zugegeben.

Erdgasleitungen werden bei unterschiedlichsten Druckstufen betrieben. In den meisten Verteilungen liegen wenige hundert mbar Überdruck vor (minimaler Anschlussdruck 20 mbar [4]). Transportleitungen werden bei erhöhtem Druck betrieben. Bis zu 80 bar sind üblich, die Nord Stream Pipeline hat sogar 200 bar, da sie unterseeisch verlegt ist und keine Nachverdichtung möglich ist [49]. Innerhalb Deutschlands sind die Druckstufen 4 bar und 16 bar häufig vertreten, da sich bei diesen Druckstufen jeweils die technischen Regeln zu Bau und Betrieb ändern [50] [51] [52].

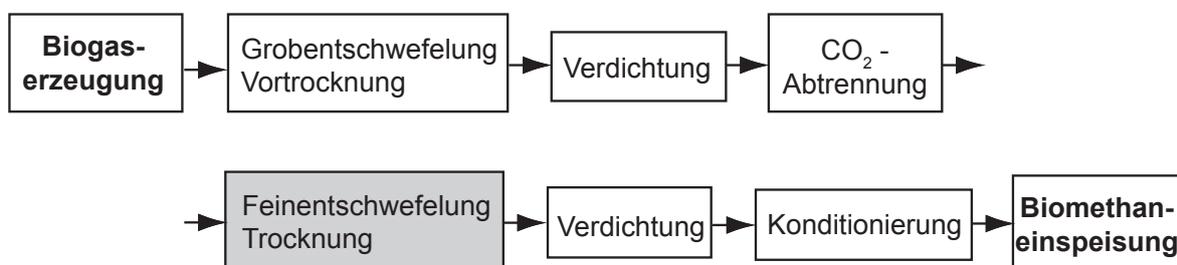


Abbildung 2.4.: Grundfließbild einer herkömmlichen Prozesskette aus Biogasaufbereitung. Die grau hinterlegten Prozessschritte können, je nach CO₂-Abtrennungsverfahren, auch an einer anderen Stelle im Prozess geschehen.

Tabelle 2.3.: Typische Kennwerte der gängigen Aufbereitungsverfahren bezogen auf ein Biogas mit 53 mol-% CH₄ nach [48].

	DWA	DWW	Polyglykol- wäsche	Amin- wäsche	Membran- verfahren
Strombedarf in kWh/m ³ CH ₄	0,2 - 0,25	0,2 - 0,3	0,23 - 0,27	0,09 - 0,11	0,18 - 0,25
Wärmebedarf in kWh/m ³ CH ₄	-	-	0,1 - 0,15	0,5 - 0,7	-
Temperaturniveau in °C	-	-	40 - 50	106 - 160	-
Prozessdruck in bar	4 - 7	4 - 10	6 - 7	0,05 - 4	7 - 20
Methanverlust in %	1,5 - 2,5	1,5 - 2,0	≈ 1,5	≈ 0,1	1 - 5
Abgas- nachbehandlung	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja
Schwefelentfernung im Prozess	Nein vor	Ja -	Ja -	Nein vor	Nein vor
Trocknung im Prozess	Nein vor	Nein nach	Ja -	Nein nach	Nein vor

Bereits in der Gasaufbereitung wird das Biogas für die meisten Verfahren (DWA, DWW, Polyglykolwäsche und Membranverfahren) verdichtet. Der Bedarf an elektrischer Energie für die Verdichtung auf 5 bar ist 0,08 kWh/(m³ Biogas) (berechnet mit Gleichung 7.12, Polytropenexponent 1,3, Verdichterwirkungsgrad 0,73, Ausgangstemperatur 20°C, Volumen bei Normbedingungen). Bei einem Methangehalt von 53 mol-% im Biogas entspricht das 0,15 kWh/(m³ CH₄). Ein Vergleich mit den Kennwerten für den Strombedarf in Tab. 2.3 zeigt, dass ein großer Teil des Strombedarfs der Verfahren, die mit erhöhtem Druck arbeiten, auf die Gasverdichtung zurückzuführen ist.

Eine Nachverdichtung des aufbereiteten Biogases auf 16 bar benötigt bei einem Aufbereitungsdruck von 5 bar lediglich weitere 0,05 kWh/(m³ CH₄). Insgesamt werden für die Verdichtung des Gases während der Aufbereitung und Einspeisung 0,2 kWh/m³ Methan benötigt.

3. Ausgewählte physikalisch-chemische Grundlagen

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten physikalisch-chemischen Grundlagen behandelt. Neben der Beschreibung der Gasphase unter Druck werden ausgewählte Grundlagen zur Mehrphasenthermodynamik vorgestellt, die für die Beschreibung der Vorgänge in der Flüssigphase verwendet werden. Des Weiteren werden einige Grundlagen zur Reaktionskinetik und zum Transport der Produkte im Reaktor beschrieben.

3.1. Zustandsgleichungen für die Gas- und die Flüssigphase

Das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren der zweistufigen Druckfermentation findet bei erhöhten Drücken statt. Zur Beschreibung der Vorgänge in der Gasphase wird daher eine Zustandsgleichung benötigt, die an die gegebenen Bedingungen angepasst ist.

Die Gasproduktion selbst findet in der Flüssigphase statt. In der Fermentationsflüssigkeit sind neben den erzeugten Gasen noch Säuren, Ionen und Makromoleküle vorhanden, die das Verhalten der Gase (Gleichgewichtskonzentration, Dissoziation) beeinflussen. Diese Effekte werden in der Literatur oft über Aktivitätskoeffizienten beschrieben [53].

Im folgenden Kapitel werden daher einige Grundlagen zur Berechnung von Realeffekten vorgestellt. Ausführliche Darstellungen finden sich in [53] bis [55].

3.1.1. Beschreibung der Gasphase

Bei erhöhtem Druck bewirken die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen eines Gases Abweichungen vom idealen Verhalten, das von punktförmigen Teilchen ohne zwischenmolekulare Wechselwirkungen ausgeht.

Die Beschreibung dieser Realgaseffekte, d.h. die Abweichungen vom idealen Gasgesetz

$$pV = nRT \tag{3.1}$$

erfolgt oft über einen Kompressions- oder Realgasfaktor Z .

$$Z = \frac{pV}{nRT} \tag{3.2}$$

Der Kompressionsfaktor ist eine gasspezifische und druckabhängige GröÙße und kann über eine (Realgas-) Zustandsgleichung berechnet werden. Im Folgenden wird die zweiparametrische Zustandsgleichung nach D.Y. Peng und D.B. Robinson verwendet [56]. Sie ist besonders für die

Beschreibung von CO₂ geeignet (siehe Anhang B.1).

Die Peng-Robinson Zustandsgleichung lautet:

$$p = \frac{RT}{\frac{V}{n} - b_{PR}} - \frac{a_{PR}(T)}{\frac{V}{n}(\frac{V}{n} + b_{PR}) + b_{PR}(\frac{V}{n} - b_{PR})} \quad (3.3)$$

Die gasspezifischen Parameter $a_{PR}(T)$ und b_{PR} berechnen sich über

$$a_{PR}(T) = 0,45725 \frac{RT_{cr}}{p_{cr}} \left[(1 + (0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2)) \left(1 + \sqrt{\frac{T}{T_{cr}}} \right) \right] \quad (3.4)$$

$$b_{PR} = 0,07780 \frac{RT_{cr}}{p_{cr}} \quad (3.5)$$

Die Grössen T_{cr} und p_{cr} bezeichnen die Temperatur und den Druck des Gases am kritischen Punkt. Der azentrische Faktor ω ist eine molekülspezifische Grösse, die die Abweichung eines Moleküls von der Kugelform angibt. Für CO₂ beträgt er 0,23, und für CH₄ ist $\omega_{CH_4} = 0,01$ [56]. In dieser Form kann die Peng-Robinson-Gleichung für Reingase verwendet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die ideale Mischung realer Gase betrachtet.

Mit den Hilfsgrössen

$$A_{PR} = \frac{a_{PR}(T)p}{R^2T^2} \quad (3.6)$$

$$B_{PR} = \frac{b_{PR}p}{RT} \quad (3.7)$$

sowie mit Gleichung (3.2) wird Z aus der Zustandsgleichung (3.3) über folgendes Polynom berechnet (nach [56])

$$Z^3 - (1 - B_{PR})Z^2 + (A_{PR} - 3B_{PR}^2 - 2B_{PR})Z - (A_{PR}B_{PR} - B_{PR}^2 - B_{PR}^3) = 0 \quad (3.8)$$

Für Erdgase oder andere methanreiche Gasmischungen kann die Zustandsgleichung GERG-2004 verwendet werden [57]. Diese beruht auf einer Minimierung der freien Energie in Abhängigkeit von Dichte, Temperatur und Zusammensetzung des Gases. Realgasfaktoren können über Anwenderprogramme wie GasCalc[®] berechnet werden. Eine weitere gängige Zustandsgleichung ist die Virialgleichung. Sie ist in Anhang B.1 dargestellt. Ein Vergleich der aus den Zustandsgleichungen Peng-Robinson, GERG-2004 und Virialgleichung berechneten Realgasfaktoren ist ebenfalls in Anhang B.1 gezeigt.

3.1.2. Charakterisierung der Flüssigphase

Um das Realverhalten der Flüssigphase zu beschreiben werden in diesem Abschnitt zunächst die zwei im Prozess auftretenden wässrigen Flüssigkeiten näher charakterisiert: Die Perkolationsflüssigkeit aus der Hydrolyse und der flüssige Gärrest aus der Methanogenese. Beide werden im Folgenden zusammenfassend als Fermentationsflüssigkeit (HR-Flüssigkeit und MR-Flüssigkeit) bezeichnet. Um die Realeffekte durch gelöste Stoffe zu beschreiben, wurden die Inhaltsstoffe bestimmt. In Tab. 3.1 sind die gelösten Bestandteile und weitere Eigenschaften von Fermentationsflüssigkeit nach der Hydrolyse und nach der Methanogenese aufgeführt.

Die HR-Flüssigkeit tritt mit Säuren und weiteren Nährstoffen angereichert aus der Hydrolyse aus und dient im Methanogenesereaktor als Substrat. Ihr Trockenmasseanteil liegt bei etwa 1 m-%.

Beim Austritt aus dem Hydrolysereaktor ist die Farbe gelblich und die Flüssigkeit riecht charakteristisch nach Buttersäure. Kleine Partikel von deutlich unter 1 mm Durchmesser sind in der Flüssigkeit suspendiert und setzen sich nach einigen Minuten ab. In der Flüssigkeit gelöst sind Carbonsäuren, Alkohole und anorganische Komponenten. Die Carbonsäuren (volatile fatty acid, vfa) werden oft zusammengefasst als Essigsäureäquivalente angegeben. Der Hintergrund dafür ist in Kapitel 3.3 näher erläutert. Die Säurenkonzentrationen zeigen teilweise starke Streuung. Das ist zum einen auf unterschiedliche Chargen von Maissilage zurückzuführen, die in die Hydrolysereaktoren gegeben werden, andererseits auf die Batch-Betriebsweise der Reaktoren. Diese wird in Kapitel 4.3.1 näher erläutert.

Nach der Methanogenese sind kaum noch Säuren oder Alkohole in der Fermentationsflüssigkeit enthalten. Anorganische Komponenten wie Kalium, Ammonium, Phosphat, Magnesium oder Calcium liegen ionisch vor und sind in ähnlichen, manchmal leicht höheren Konzentrationen vertreten wie/als in HR-Flüssigkeit. Die Flüssigkeit ist bräunlich und neben kleinen Partikeln sind flockenartige Gebilde mit einem Durchmesser von etwa 1 mm sichtbar. Der Trockenmasseanteil liegt bei unter 1 m-%. Fotos der beiden Flüssigkeiten sind im Anhang in Abbildung A.1 gezeigt.

Die Dichte der Fermentationsflüssigkeiten liegt bei 22 °C bei etwa 1.000 g/l. Die Leitfähigkeit in der HR Flüssigkeit ist $\kappa = 5,4 \pm 1,4$ mS/cm und in der MR-Flüssigkeit $\kappa = 10,4 \pm 0,6$ mS/cm. Für Definition und Verwendung der Leitfähigkeit κ wird auf Kapitel 3.1.3 verwiesen. Die Viskosität wurde nicht gemessen, die Flüssigkeiten wirken wässrig. In dieser Arbeit wird daher die Viskosität von Wasser verwendet.

Die meisten nachgewiesenen Ionen sind einwertig (vfa, Ammonium, Kalium, Natrium, Chlorid). Lediglich Magnesium und Calcium, die knapp 10 % der Ionenkonzentration ausmachen, sind zweiwertig.

Die Säurenwerte stammen aus einem Zeitraum, in dem der Methanogenesereaktor mit einer Raumbelastung $B_R = 5$ kgCSB/(m³d) betrieben wurde. Für die Bestimmung der gelösten Flüssigbestandteile mit HPLC bzw. IC (Messmethoden siehe D.2) wurden die Partikel durch 0,45 μ m Membranfilter abgetrennt.

Tabelle 3.1.: Inhaltsstoffe der Flüssigkeit nach der Hydrolyse und nach der Methanogenese (Raumbeladung $B_R = 5 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$). Angegeben sind der Mittelwert mit der Standardabweichung sowie die maximale und die minimale Konzentration und die Anzahl der Messungen.

	Hydrolyse		Methanogenese	
Nährstoffe	\tilde{m}_i in 10^{-3}mol/kg (min. - max. Konz. / Anzahl Analysen)			
Essigsäure	47±15	(8 - 81 / 62)	0,6 ± 1,7	(0,0 - 8,9 / 102)
Propionsäure	6 ± 3	(0,0 - 15 / 62)	0,2 ± 0,5	(0,0 - 2,8 / 102)
iso-Buttersäure	0,4 ± 0,3	(0,0 - 1,4 / 62)	0,01 ± 0,06	(0,0 - 0,4 / 102)
n-Buttersäure	39 ± 16	(3 - 70 / 62)	0,07 ± 0,4	(0,0 - 3,8 / 102)
iso-Valeriansäure	0,7 ± 0,5	(0,0 - 2 / 62)	0,02 ± 0,06	(0,0 - 0,4 / 102)
n-Valeriansäure	1,9 ± 1,6	(0,0 - 6 / 62)	0,01 ± 0,07	(0,0 - 0,5 / 102)
Capronsäure	4,7 ± 4,2	(0,0 - 22 / 62)	0,01 ± 0,08	(0,0 - 0,7 / 102)
Essigsäure- äquivalent	100 ± 36	(34 - 157 / 62)	0,9 ± 2,6	(0,0 - 13 / 102)
Saccharose	0,4 ± 0,7	(0,0 - 3 / 66)	0,08 ± 0,3	(0,0 - 1,3 / 102)
Glukose	0,9 ± 1,7	(0,0 - 9 / 66)	0,01 ± 0,07	(0,0 - 0,6 / 102)
Fruktose	0,4 ± 0,4	(0,0 - 2 / 66)	0,0 ± 0,0	(0,0 - 0,0 / 102)
Ethanol	18 ± 8	(0,0 - 42 / 66)	0,0 ± 0,0	(0,0 - 0,0 / 102)
1,2-Propandiol	2 ± 3	(0,0 - 17 / 66)	0,0 ± 0,0	(0,0 - 0,0 / 102)
Anorganik				
Chlorid (Cl^-)	6,4 ± 1,2	(5 - 9 / 6)	5,2 ± 0,8	(4 - 6 / 11)
Nitrit (NO_2^-)	0,4 ± 0,2	(0,3 - 0,7 / 6)	0,6 ± 0,5	(0,2 - 1,6 / 11)
Nitrat (NO_3^-)	0,08 ± 0,2	(0,0 - 0,46 / 6)	0,2 ± 0,3	(0,0 - 1,1 / 11)
Phosphat (PO_4)	3,9 ± 0,7	(3 - 5 / 6)	1,9 ± 0,6	(1 - 3 / 11)
Sulfat (SO_4)	0,5 ± 0,1	(0,4 - 0,8 / 6)	0,06 ± 0,04	(0,02 - 0,14 / 11)
Natrium (Na^+)	4,8 ± 0,9	(3,5 - 6 / 6)	4,9 ± 1,1	(3,8 - 7,4 / 11)
Ammoniak (NH_3)	47 ± 2	(45 - 51 / 6)	52 ± 6	(43 - 60 / 11)
Kalium (K^+)	46 ± 6	(40 - 55 / 6)	46 ± 5	(37 - 51 / 11)
Magnesium (Mg^{2+})	5 ± 1	(4 - 6 / 6)	3 ± 1	(1 - 5 / 11)
Calcium (Ca^{2+})	5 ± 1	(3 - 6 / 6)	1,5 ± 0,4	(1,1 - 2,1 / 11)
Trockenmasse- anteil TS in m.-%	1,1 ± 0,5	(0,6 - 2,6 / 39)	0,6 ± 0,1	(0,4 - 0,8 / 39)
Dichte ρ (22 °C) in kg/m^3	1000 ± 1	(1000 - 1001 / 3)	1002 ± 1	(1001 - 1003 / 3)
Leitfähigkeit κ in mS/cm	5,4 ± 1,4	(3,7 - 8,7 / 32)	10,4±0,6	(9,2 - 11,6 / 80)

3.1.3. Beschreibung der Flüssigphase

Alle folgenden Betrachtungen beziehen sich auf wässrige Lösungen. Daher wird die Molalität (massenbezogene Stoffmengenbeladung des Lösungsmittels Wasser) \tilde{m} verwendet, die in der Einheit mol/(kg Lösungsmittel) ausgedrückt wird [54]. Die hier untersuchten Beladungen sind gering (10^{-3} mol/kg) und daher wird die Abweichung von einer (massenbezogenen) Konzentration, die sich auf die Lösung bezieht, in dieser Arbeit vernachlässigt. Die Dichte von Wasser kann temperaturabhängig nach Gl. (B.12) berechnet werden und damit können volumenbezogene Konzentration und Beladung ineinander umgerechnet werden.

Durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen eines gelösten Stoffes mit sich selbst, mit anderen gelösten Komponenten oder mit dem Lösungsmittel (Wasser) wird das chemische Potential des gelösten Stoffes leicht verändert. Für die Abbildung von Wechselwirkungen in der Flüssigphase wird die rationale Aktivität a_i („Wirkkonzentration“) verwendet. Die Abweichung von der Stoffmengenbeladung \tilde{m}_i wird allgemein durch einen Aktivitätskoeffizienten γ ausgedrückt.

$$a_i = \gamma_{\pm/0} \cdot \frac{\tilde{m}_i}{\tilde{m}_0} \quad (3.9)$$

Für ionische Spezies wird im folgenden γ_{\pm} verwendet und für nicht ionische Spezies γ_0 . Durch die Einführung einer Bezugsmolalität $\tilde{m}_0 = 1$ mol/kg wird die rationale Aktivität a_i einheitenlos [54] [58]. Diese Form ist geeignet um gelöste Komponenten in geringer Beladung zu beschreiben. Eine deutliche Abweichung vom idealen Verhalten tritt insbesondere bei Elektrolytlösungen, d.h. Lösungen mit gelösten Ionen auf, verursacht durch die elektrostatische Anziehung und Abstoßung der Ionen. In wässrigen Lösungen ohne Ionen werden Aktivitätskoeffizienten für nichtionische Spezies γ_0 oft gleich 1 gesetzt.

Je nach Wechselwirkung wird der Aktivitätskoeffizient unterschiedlich berechnet. Im Folgenden werden Berechnungsmethoden für Ionische Spezies und für nicht ionische Spezies in Elektrolytlösungen vorgestellt. Weitere Ausführungen finden sich in [55] oder [59].

Ionische Spezies

In schwachen Elektrolytlösungen kann der Aktivitätskoeffizient ionischer Spezies $\gamma_{+/-}$ über das Grenzgesetz von Debye und Hückel berechnet werden [58]. Es beschreibt die gegenläufigen Kräfte durch elektrostatische Anziehung und thermische Bewegung. Der Aktivitätskoeffizient ist nicht komponentenspezifisch, sondern für alle Ionen gleich. Im Debye-Hückel-Grenzgesetz werden Ionengrößen oder ionenspezifisches Verhalten vernachlässigt [59]. Er wird über die Ionenstärke I_m (gewichtete, massenbezogene Salzkonzentration in mol/kg) in der Lösung

$$I_m = \frac{1}{2} \sum \tilde{m}_I z_I^2 \quad (3.10)$$

berechnet. Hier wird über alle vorkommenden Ionensorten I summiert und z_I ist die jeweilige Ladungszahl der Ionensorte. Im Fall von 1-1-Elektrolyten ist die Ionenstärke gleich der Konzentration des Salzes bzw. eines Ions. Der Aktivitätskoeffizient γ_{\pm} wird berechnet über [58]

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_0 |z_k z_a| \sqrt{I_m} \quad (3.11)$$

Hier bezeichnet z_k die Ladungszahl des Kations und z_a die Ladungszahl des Anions. A_0 bezeichnet die Debye-Hückel-Konstante, die über

$$A_0 = (2\pi N_a \rho_{lm})^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e^3}{(k_B T 4\pi \epsilon_r \epsilon_0)^{3/2}} \quad (3.12)$$

berechnet wird [55]. Die Dichte des Lösungsmittels ρ_{lm} wird als $\approx 1000 \text{ kg/m}^3$ angenommen. Bei 25 °C und im Lösungsmittel Wasser ist $A_0 = 0,5108 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$.

Der über Gl. (3.11) und (3.12) bestimmte Aktivitätskoeffizient γ_{\pm} ist ein mittlerer Aktivitätskoeffizient für alle Ionen, da auSSer der Ladungszahl z keine Eigenschaften berücksichtigt werden. Aus diesem Grund ist das Grenzgesetz nur für geringe Ionenkonzentrationen anwendbar (Ionenstärken $I_m < 0,005 \text{ mol/kg}$ [55]). Die Ionenstärke der im vorigen Kapitel charakterisierten Flüssigkeiten liegt bei bis zu 0,2 mol/kg. Für Ionenstärken $I_m \leq 0,3 \text{ mol/kg}$ kann das Debye-Hückel-Gesetz durch die Berücksichtigung eines weiteren Parameters erweitert werden (z.B. nach Davies [60] oder Pitzer [61]). Für noch höhere Ionenstärken gibt es Weiterentwicklungen, sogenannte „Local Composition“- Modelle wie NRTL, UNIQUAC oder UNIFAC, die die tatsächliche Zusammensetzung der Elektrolytlösung berücksichtigen [55].

Für die Anwendung der „Local Composition“- Modelle muss die genaue Zusammensetzung der Elektrolytlösung d.h. die Konzentrationen aller enthaltenen Ionen bekannt sein [55]. Die ist bei natürlichen Medien, wie einer Fermentationsflüssigkeit in der Regel nicht bestimmbar. Daher wird hier auf eine genauere Darstellung dieser Modelle verzichtet.

Die von Pitzer eingeführte Erweiterung des Debye-Hückel-Gesetzes (PDH) bezieht einen Parameter r_{PDH} als Maß für den mittleren Ionenradius mit ein. Als Wert wurde $r_{PDH} = 14,9$ vorgeschlagen [62]. Davis verwendet einen mathematisch einfacheren Ansatz mit einem ebenfalls empirisch bestimmten Parameter [60]. In Anhang B.2 sind beide Ansätze im Vergleich gezeigt. Sie ergeben einen weitgehend deckungsgleichen Verlauf für γ_{\pm} mit steigender Ionenstärke. Im Folgenden wird daher nur der neuere Ansatz von Pitzer vorgestellt.

Das PDH-Gesetz verwendet eine leicht angepasste Konstante A_{Φ} , die sich folgendermaßen aus A_0 berechnet:

$$A_{\Phi} = \frac{1}{3} \cdot \sqrt{\frac{10^3}{\widetilde{M}_{lm}}} \cdot A_0 \quad (3.13)$$

Die von Pitzer entwickelte Berechnungsmethode für den Aktivitätskoeffizienten ist

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\Phi} \cdot \left\{ \frac{2z_I^2}{r_{PDH}} \ln \left(1 + r_{PDH} \sqrt{\frac{I_m \tilde{M}_{Im}}{10^3}} \right) + \frac{z_I^2 \sqrt{\frac{I_m \tilde{M}_{Im}}{10^3}} - 2 \left(\frac{I_m \tilde{M}_{Im}}{10^3} \right)^{3/2}}{1 + r_{PDH} \sqrt{\frac{I_m \tilde{M}_{Im}}{10^3}}} \right\} \quad (3.14)$$

Für die Anwendung von Gleichung (3.14) muss die Ionenstärke I_m in der Fermentationsflüssigkeit bekannt sein. Die Ionenstärke der Fermentationsflüssigkeit kann über eine detaillierte Ionenanalyse der Fermentationsflüssigkeit bestimmt werden. Dies ist jedoch aufwendig, und u. U. werden nicht alle Ionen identifiziert weshalb hier ein alternatives Vorgehen vorgeschlagen wird.

Die elektrische Leitfähigkeit κ ist eine experimentell leicht zugängliche Grösse und kann zur Bestimmung der mittleren Ionenstärke herangezogen werden. Die Leitfähigkeit κ und die Ionenkonzentration \tilde{m}_I sind nach der Debye-Hückel-Onsager Theorie über folgenden Zusammenhang verknüpft [63]:

$$\kappa = \Lambda_0 \rho_{Im} \tilde{m}_I - \Lambda (\rho_{Im} \tilde{m}_I)^{3/2} \quad (3.15)$$

wobei die Parameter Λ_0 und Λ gegeben sind durch

$$\Lambda_0 = Fa u'_I z_I \quad (3.16)$$

$$\Lambda = 35,7 \frac{\text{mS}}{\text{cm}} \left(\frac{1}{\text{mol}} \right)^{3/2} + 0.159 \left(\frac{1}{\text{mol}} \right)^{1/2} \Lambda_0 \quad (3.17)$$

Hierin ist die Faradaykonstante $Fa = 96.485,3 \text{ C/mol}$ und u'_I die mittlere Beweglichkeit der Ionen in Lösung. Die Ionenbeladung \tilde{m}_I ist für einwertige Ionen ($z_I=1$) das doppelte der Ionenstärke $\tilde{m}_I = 2 \cdot I_m$. Dies wird im Folgenden für alle Ionen näherungsweise angenommen. Die mittlere Beweglichkeit kann über

$$u'_I = \frac{z_I e}{6\pi r_I \eta'_{Im}} \quad (3.18)$$

berechnet werden [58]. Die Ladungszahl z_I des Ions I wird wie oben erläutert gleich eins gesetzt und die dynamische Viskosität des Lösungsmittels als $\eta'_{Im}=0,891 \text{ mPa s}$ (für H_2O bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ nach [58]) angenommen. Der mittlere, effektive Durchmesser eines Ions ist speziesabhängig und liegt zwischen 300 und $90 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ (pm) [59], [64]. Die meisten der in der Fermentationsflüssigkeit auftretenden (anorganischen, einwertigen) Ionen sind klein, mit Radien r_i zwischen 150 und 200 pm [64]. Daher wird im Folgenden ein mittlerer Radius $r_I = 170 \text{ pm}$ für alle Ionen angenommen. In Abbildung 3.1 ist der nach Gleichung (3.15) berechnete Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Ionenbeladung grafisch dargestellt.

Die über Gl. (3.15) berechnete mittlere Ionenbeladung \tilde{m}_I wird im Folgenden für die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten nach Gl. (3.14) für alle Ionen verwendet (mit \tilde{M}_{Im}

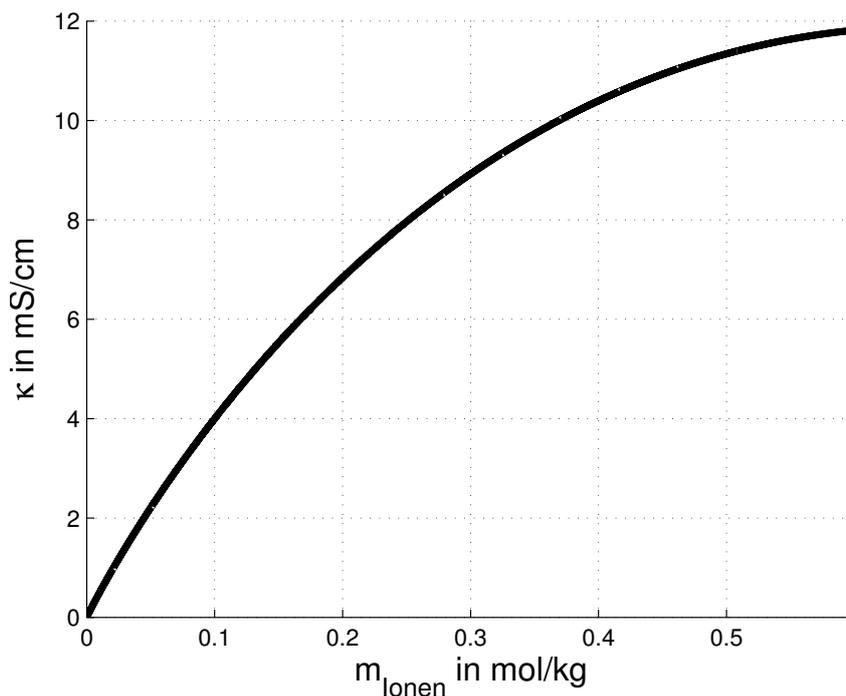


Abbildung 3.1.: Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Ionenbeladung

=18 kg/kmol und $\rho_{lm} = 1000 \text{ kg/m}^3$).

Nicht-ionische Spezies

In Elektrolytlösungen wird die Löslichkeit von Gasen im Vergleich zum reinen Lösungsmittel oft herabgesetzt [65]. Dieses Phänomen wird als „Entsalzungseffekt“ bezeichnet und ist auf die Wechselwirkung des unpolaren Gasmoleküls mit den Coulombfeldern der Ionen zurückzuführen. Um den Entsalzungseffekt zu beschreiben, wird, ähnlich zu den Aktivitätskoeffizienten der Ionen, ein Aktivitätskoeffizient γ_0 für nicht-ionische Spezies verwendet [59] [66]. Dieser ist wie folgt definiert:

$$\gamma_0 = \frac{H_{i,ely}}{H_{i,H_2O}} \quad (3.19)$$

Wobei $H_{i,ely}$ den Henrykoeffizienten in der Elektrolytlösung bezeichnet. Unter Verwendung des Gesetz von Henry (Gl. (3.23)) lässt sich auch schreiben :

$$\gamma_0 = \frac{\tilde{m}_{i,H_2O}}{\tilde{m}_{i,ely}} \quad (3.20)$$

Dieser Aktivitätskoeffizient wird in der Literatur auch als Sechenov Konstante bezeichnet [66] [65]. Für einen Elektrolyten, der in der Konzentration c_I vorliegt, kann γ_0 nach Schumpe et al.

[65] folgendermaSSen berechnet werden:

$$\gamma_0 = 10^\alpha c_{Salz} \quad (3.21)$$

Die von Schumpe et al. verwendete Konzentrationseinheit des Salzes c_{Salz} in kmol/m³ kann über $c_{Salz} = \tilde{m}_i \rho_{lm} / (2 \cdot 10^3)$ (Annahme: 1-1-Elektrolyt) in die in dieser Arbeit verwendete Molalität der Ionen \tilde{m} in mol/kg umgerechnet werden. Für Wasser ist die Temperaturabhängigkeit der Dichte in der Literatur beschrieben, der verwendete Ansatz ist in Anhang B.5 gezeigt.

Die Konstante α ist nach Schumpe et al. sowohl vom Gas als auch von den vorhandenen Salzen abhängig [65]. Einige Werte sind in Tabelle 3.2 gezeigt. Da die genaue Zusammensetzung und

	CO ₂	CH ₄
NaCl	0,13	0,15
KOH	0,14	0,14

Tabelle 3.2.: Werte für α in m³/kmol für die Gase Kohlenstoffdioxid und Methan und zwei Salze.

Konzentration der Salze in Fermentationsflüssigkeiten meist unbekannt ist (K^{a+} und Na⁺ sind jedoch die häufigsten anorganischen Kationen in Fermentationsflüssigkeit), wurde in der vorliegenden Arbeit auch der geringe Unterschied zwischen CO₂ und CH₄ vernachlässigt und für CO₂ und CH₄ $\alpha = 0,14$ m³/kmol gesetzt.

Der Henrykoeffizient ändert sich nach dieser Berechnung in einer Salzlösung mit $\kappa = 10$ mS/cm (typischer Wert für MR-Flüssigkeit) und $\alpha = 0,14$ m³/kmol um 6,9 %.

3.2. Gaslöslichkeit in wässriger Flüssigkeit

Für verdünnte Stoffe i in einem flüssigen Lösungsmittel lm fand William Henry um 1803 eine Proportionalität zwischen dem Partialdruck p_i der Komponente i über der Flüssigkeit und dem Stoffmengenanteil x_i im Lösungsmittel [67]. Die Proportionalitätskonstante wird deshalb Henrykoeffizient $H_{i,lm}$ genannt:

$$H_{i,lm} = \lim_{x_{n,i} \rightarrow 0} \frac{p_i}{x_{n,i}} \quad (3.22)$$

In dieser Form hat der Henrykoeffizient die Einheit eines Drucks. Ein groSSer Henrykoeffizient ist gleichbedeutend mit einem schlecht löslichen Gas und ein kleiner Henrykoeffizient bedeutet entsprechend ein gut lösliches Gas. Die Konzentrationen der hier betrachteten, gelösten Gase (CO₂ und CH₄ in H₂O) sind gering (x_{n,CO_2} (37°C, $p_{CO_2} = 10$ bar) = $8 \cdot 10^{-5}$), es kann also in guter Näherung die Annahme kleiner Konzentrationen $\lim_{x_{n,i} \rightarrow 0}$ als gegeben angesehen werden. Zudem kann $n_{ges} = n_{H_2O}$ gesetzt werden und der Henrykoeffizient auch mit der Stoffmengenbeladung definiert werden:

$$H_{i,lm} = \frac{p_i}{\tilde{m}_i \cdot 10^{-3} \tilde{M}_{H_2O}} \quad (3.23)$$

Der Henrykoeffizient zeigt eine gasspezifische Temperaturabhängigkeit, die empirisch für jedes Gas bestimmt werden muss (siehe Anhang B.3).

Das ideale Henrygesetz gilt in der in Gleichung (3.22) gegebenen Form nur für niedrige Drücke. Bei höherem Druck wird der Henrykoeffizient über die Poynting Korrektur oder Krichevsky-Kasarnovsky-Gleichung (KK-Gleichung) modifiziert [68][69]:

$$H_{i,lm}(T, p) = H_{i,lm}(T, p_{DS,lm}) \cdot \exp \left(\int_{p_{DS,lm}}^p \frac{v_i^\infty}{RT} dp \right) \quad (3.24)$$

Hier bezeichnet $p_{DS,lm}$ den Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels und v_i^∞ das Molvolumen des gelösten Gases i im Lösungsmittel bei unendlicher Verdünnung. Oft ist v_i^∞ druckunabhängig und das Integral kann leicht gelöst werden. Für viele Gase i liegen Daten für v_i^∞ vor, wodurch die Druckabhängigkeit von $H_{i,lm}$ gut abzubilden ist. Die Druckabhängigkeit des Henrykoeffizienten ist deutlich schwächer als die Temperaturabhängigkeit (siehe Anhang B.3). Trotzdem ist $H_{i,lm}$ eine Funktion von Druck und Temperatur und kann allgemein über Gl. 3.24 beschrieben werden. Die Henrykoeffizienten von Methan, Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid in Wasser und ihre Temperatur- und Druckabhängigkeiten sind im Anhang B.3 dargestellt.

Elektrolytlösungen absorbieren weniger Gas als reines Wasser [65]. Um diesen Effekt abzubilden, wird der ideale Henrykoeffizient (in Wasser) mit dem in Gl. (3.20) definierten Aktivitätskoeffizienten für Elektrolytlösungen (ely) erweitert:

$$\begin{aligned} H_{i,ely} &= \frac{p_i}{x_{n,i,ely}} \\ &= \frac{p_i}{x_{n,i,H_2O}/\gamma_0} \\ &= \gamma_0 \cdot H_{i,H_2O} \end{aligned} \quad (3.25)$$

3.3. pH-Wert in wässriger Flüssigkeit

Der pH-Wert ist definiert als der negative Zehner-Logarithmus der Aktivität der H^+ -Ionen:

$$pH = -\log_{10}(a_{H^+}) \quad (3.26)$$

Die Aktivität a_{H^+} ist über den Aktivitätskoeffizienten für Ionen γ_{\pm} und den Bezugszustand \tilde{m}_0 mit der Molalität \tilde{m}_{H^+} verknüpft (Gl. (3.9)).

Liegen in einer wässrigen Lösung sauer bzw. basisch wirkende Komponenten vor, so verändern diese die Konzentration der Wasserstoffionen. Dieses Verhalten wird oft mit einem auf Arrhenius zurückgehenden Konzept beschrieben [70]. Danach zerfällt (dissoziiert) eine Säure HA in Lösung teilweise in einen Säurerest (Anion) A^- und ein Wasserstoffion (Kation) H^+ .



Säuren erhöhen die Wasserstoffionenkonzentration, d.h. sie senken den pH-Wert.

Als Basen werden Stoffe bezeichnet die den pH-Wert anheben also die H^+ -Konzentration absenken. Dies kann entweder direkt geschehen, indem H^+ -Ionen aufgenommen werden, wie bei der Reaktion $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ oder indirekt, indem OH^- Ionen abgegeben werden. Dann wird über die Rückreaktion der Autoprotolyse von Wasser



die Wasserstoffionenkonzentration abgesenkt.

Säuren- und Basenreaktionen werden über Säuren- oder Dissoziationskoeffizienten K_s beschrieben. Für eine Säure ist

$$K_s = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{AH}} \quad (3.29)$$

während für eine Base der Form $KOH \rightleftharpoons K^+ + OH^-$

$$K_s = \frac{a_{K^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{KOH}} \quad (3.30)$$

ist.

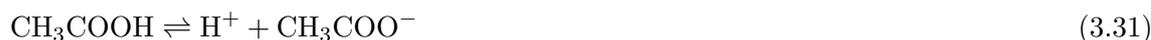
In der Biogaserzeugung treten verschiedenen Säuren und Basen auf (siehe auch Tab. 3.1). Die höchsten Konzentrationen erreichen Carbonsäuren (volatile fatty acids *vfa*), die als Zwischenprodukt in der Acido- und Acetogenese gebildet werden. Daneben treten anorganische Säuren, die aus den gasförmigen Produkten CO_2 und H_2S entstehen. Als basisch wirkende Komponenten kommen neben Ammoniak vor allem Kalium, Magnesium oder Natrium vor.

Im Folgenden sind diese wichtigsten pH-aktiven Komponenten und ihre Dissoziationskoeffizienten zusammengestellt.

Carbonsäuren

Carbonsäuren entstehen in der Hydrolyse/Versäuerung und werden in der Methanogenese anaerob zu Methan abgebaut.

Die häufigste Spezies ist Essigsäure (siehe Tab. 3.1), die in wässriger Lösung zu Acetat und einem Wasserstoffion dissoziiert.



Die höheren auftretenden Carbonsäuren (Propan-, Butter-, Valerin- und Capronsäure) verhalten sich analog. Die Dissoziationskoeffizienten und die Molmassen dieser Carbonsäuren sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die Dissoziationskoeffizienten K_S der relevanten Carbonsäuren liegen in

Tabelle 3.3.: Ausgewählte Eigenschaften von Carbonsäuren [71], [72].

Name	Summenformel	Molmasse \widetilde{M}_i in kg/kmol	K_S bei 295 K
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60,05	$1,78 \cdot 10^{-5}$
Propansäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74,08	$1,35 \cdot 10^{-5}$
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,11	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Valeriansäure	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102,1	$1,45 \cdot 10^{-5}$
Capronsäure	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116,1	$1,4 \cdot 10^{-5}$

einem engen Bereich. Das führt zu einem ähnlichen Verhalten in Bezug auf die pH-Aktivität, wie in Abbildung 3.2 deutlich wird. Mit steigendem pH-Wert steigt der dissoziierte Anteil bei allen betrachteten Säuren fast identisch. Auf Grund dieses Verhaltens werden die Säuren im Folgenden zu sogenannten Essigsäureäquivalenten zusammengefasst und mit dem Index *vfa* (volatile fatty acids) gekennzeichnet.

$$\tilde{m}_{vfa} = \sum_i \frac{\widetilde{M}_i}{\widetilde{M}_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}} \tilde{m}_i \quad (3.32)$$

Der Summationsindex i umfasst die in Tab. 3.3 aufgeführten Carbonsäuren. Die Dissoziation der Essigsäureäquivalente wird über den Dissoziationskoeffizienten von Essigsäure beschrieben.

Anorganische Säuren

An anorganischen Säuren treten in erster Linie Kohlensäure und gelöster Schwefelwasserstoff auf.

Das in wässriger Lösung vorliegende CO_2 reagiert teilweise mit H_2O zu Kohlensäure H_2CO_3 , die

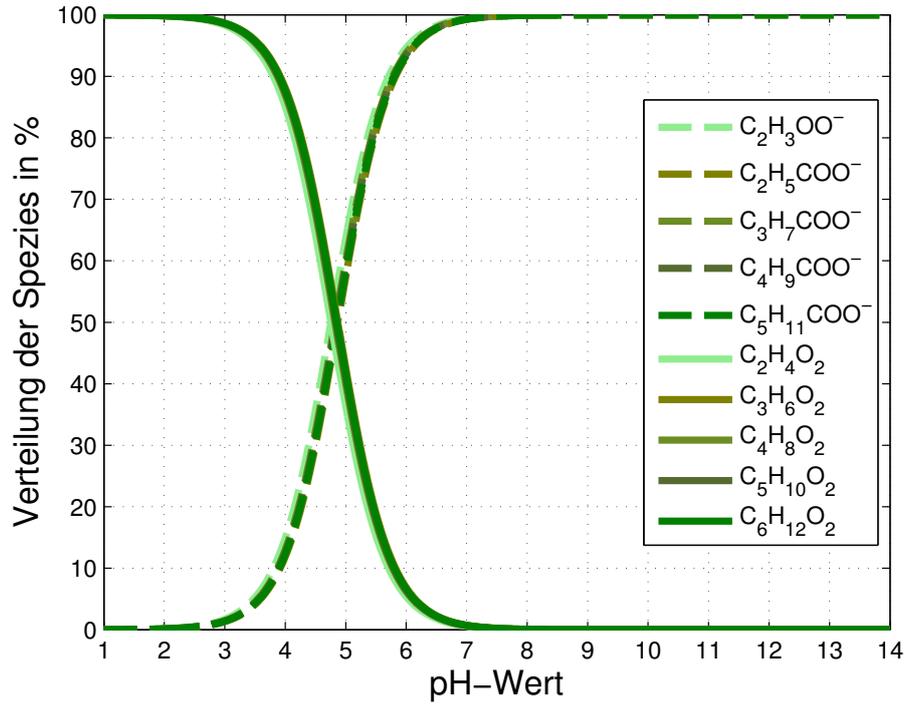


Abbildung 3.2.: Dissoziationsverlauf der Carbonsäuren in Wasser bei 35 °C.

anschließend in zwei Schritten in Carbonate (HCO_3^- und CO_3^{2-}) dissoziiert.



Da H_2CO_3 praktisch sofort dissoziiert, werden in der Literatur die Reaktionen (3.34) und (3.35) oft zusammengefasst und als erste Dissoziationsstufe bezeichnet [58]:



Die Dissoziationskoeffizienten $K_{S,\text{CO}_2,I}$ und $K_{S,\text{CO}_2,II}$ berechnen sich, unter Berücksichtigung von Gl. (3.29) und Gl. (3.9), als

$$\begin{aligned} K_{S,\text{CO}_2,I} &= \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2}} \\ &= \frac{\tilde{m}_{\text{H}^+} \cdot \tilde{m}_{\text{HCO}_3^-}}{\tilde{m}_{\text{CO}_2} \tilde{m}_0} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_0} \end{aligned} \quad (3.37)$$

und analog

$$K_{S,\text{CO}_2,II} = \frac{\tilde{m}_{\text{H}^+} \cdot \tilde{m}_{\text{CO}_3^{2-}}}{\tilde{m}_{\text{HCO}_3^-} \tilde{m}_0} \gamma_{\pm} \quad (3.38)$$

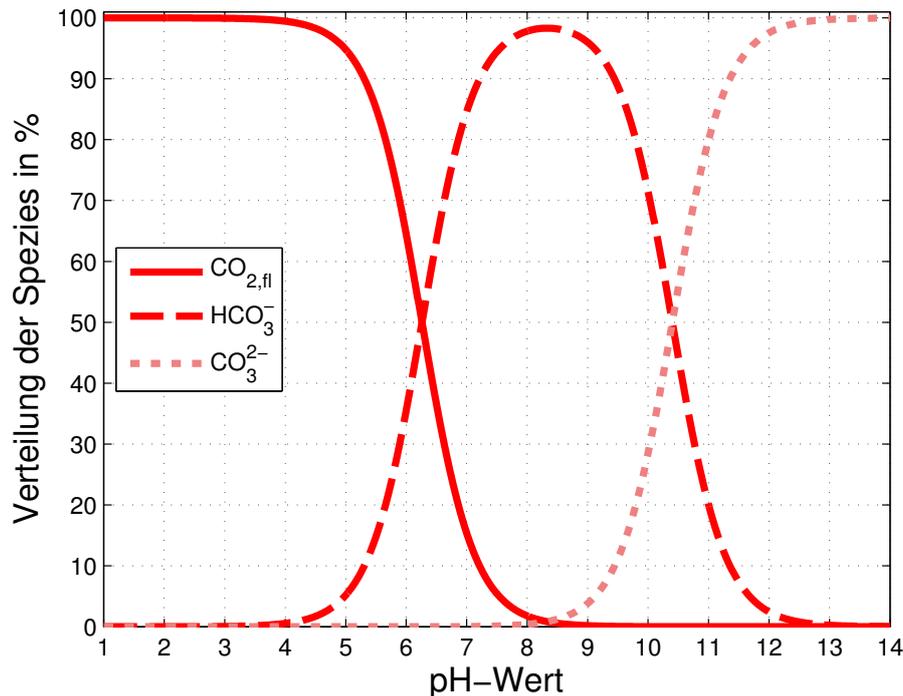


Abbildung 3.3.: Dissoziationsverlauf von Kohlenstoffdioxid und Karbonat in Wasser bei 35 °C [6].

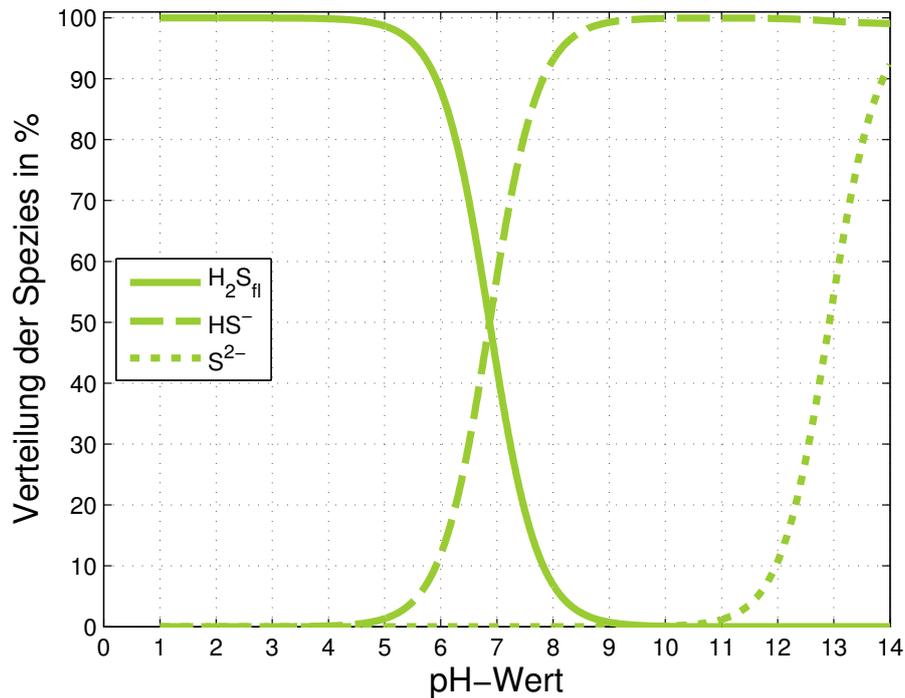
Die Aktivität des Lösungsmittels Wasser wird $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ gesetzt. Der Wert des Dissoziationskoeffizienten $K_{S,\text{CO}_2,I}$ ist $4,26 \cdot 10^{-7}$ (nach [73]), $K_{S,\text{CO}_2,II}$ ist $5,6 \cdot 10^{-11}$ (beide bei 25 °C) (nach [58]).

Die Temperatur- und die Druckabhängigkeit werden mit den im Anhang B.4.1 angegebenen empirischen Formeln berechnet. Der Wert des Dissoziationskoeffizienten $K_{S,\text{CO}_2,I}$ steigt von 25 °C auf 40 °C um 15 %. Die Druckabhängigkeit ist schwächer und bewirkt eine Steigerung von 1 % bei einer Druckerhöhung von 1 auf 10 bar.

In Abbildung 3.3 ist der Dissoziationsverlauf des Kohlenstoffdioxids in die Carbonate über dem pH-Wert dargestellt. Hier wird deutlich, dass die zweite Dissoziationsstufe (Gl. (3.35)) nur bei pH-Werten größer 8,5 auftritt. Da die anaerobe Methangärung bei pH-Werten kleiner 8 abläuft, wird die zweite Dissoziationsstufe im Folgenden vernachlässigt.

Beim anaeroben Abbau wird neben Kohlenstoffdioxid in deutlich niedrigeren Konzentrationen auch Schwefelwasserstoff erzeugt. Die höchsten gemessenen H_2S Konzentrationen liegen bei etwa 20.000 ppm [74]. Derart hohe Konzentrationen treten jedoch nur bei stark proteinhaltigen Substraten auf (z.B. Speisereste, Biomüll). Für Maissilage liegt die Konzentration meist bei unter 500 ppm [18].

In gelöster Form wirkt Schwefelwasserstoff ebenfalls als zweiprotonige Säure und dissoziiert in

Abbildung 3.4.: Dissoziationsverlauf von H₂S in Wasser bei 35 °C

den Schritten



Die zugehörigen Dissoziationskoeffizienten sind $K_{S,H_2S,I}(25^\circ\text{C}) = 1.0 \cdot 10^{-7}$ und $K_{S,H_2S,II} \approx 10^{-19}$ (nach [75]). Die Temperaturabhängigkeit ist in Anhang B.4.2 beschrieben. Eine Druckabhängigkeit wird vernachlässigt.

Der Dissoziationsverlauf von Schwefelwasserstoff ist in Abbildung 3.4 als Funktion des pH-Wertes aufgetragen. Es zeigt sich, dass die zweite Dissoziation erst bei pH-Werten über 11 abläuft. Sie kann daher für die hier durchgeführten Betrachtungen vernachlässigt werden.

Anorganische Basen

In der Fermentationsflüssigkeit sind Ammonium (NH_4^+), Kalium (K^+), Magnesium (Mg^{2+} , Calcium (Ca^{2+}) und Natrium (Na^+) die hauptsächlich auftretenden basisch wirkenden Komponenten (siehe Tabelle 3.1).

In Tabelle 3.4 sind diese anorganischen Basen mit ihren zugehörigen Dissoziationskoeffizienten gezeigt. Ist der pH-Wert kleiner 8, so liegen bis auf Ammoniak alle Basenbildner vollständig

Tabelle 3.4.: Dissoziation der auftretenden Basen [72].

Name	Basenreaktion	K_S bei 295 K
Ammonium	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	$5,7 \cdot 10^{-10}$
Kalium	$\text{K}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{KOH}$	$7,9 \cdot 10^{-16}$
Magnesium	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2$	$3,6 \cdot 10^{-12}$
Calcium	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$	$2,7 \cdot 10^{-12}$
Natrium	$\text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NaOH}$	$2,7 \cdot 10^{-15}$

dissoziiert vor. Dies wird auch in Abb.3.5 deutlich.

In der vorliegenden Arbeit wird ein pH-Wert Bereich deutlich unter 8 betrachtet (4 - 8). Daher

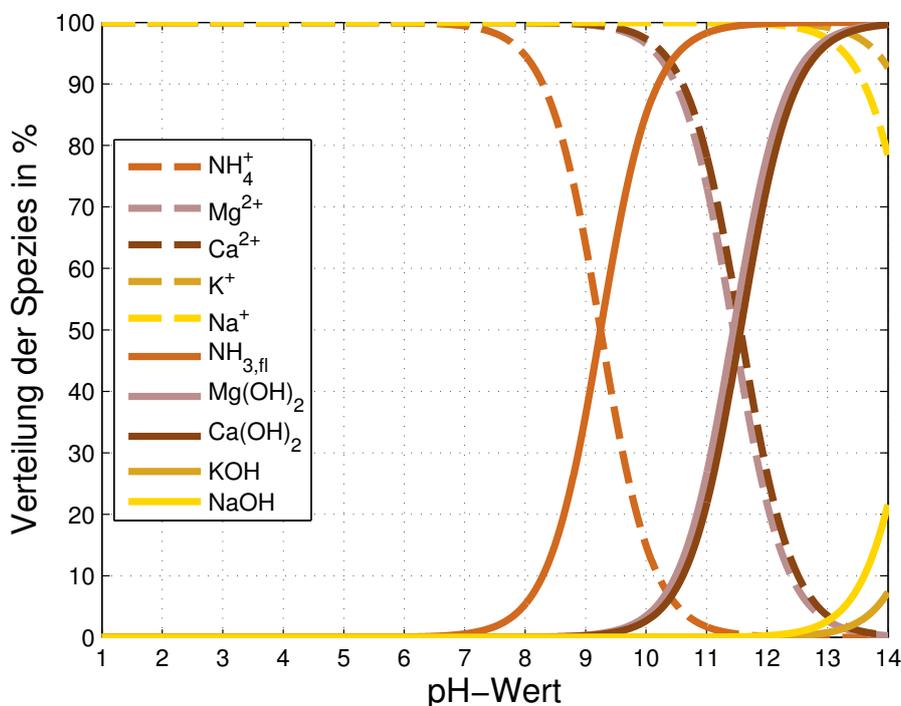


Abbildung 3.5.: Dissoziationsverlauf der basischen Komponenten in Wasser bei 35 °C.

werden Kalium, Magnesium, Calcium und Natrium im Folgenden zu einer basisch wirkenden Komponente *bas* zusammengefasst, die erst oberhalb des betrachteten pH-Wert Bereiches un-

dissoziiert vorliegt.

$$\tilde{m}(bas) = \tilde{m}(K^+) + \tilde{m}(Mg^{2+}) + \tilde{m}(Ca^{2+}) + \tilde{m}(Na^+) \quad (3.41)$$

3.3.1. pH-Wert Berechnung

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der effektiven H^+ - Ionenkonzentration (Gl. (3.26)). Welche H^+ - Ionenkonzentration sich einstellt, hängt von den vorhandene pH-aktiven Substanzen ab. Für die Gesamtheit aller Ionen in der Flüssigphase gilt die Ladungsneutralität, d.h. die Summe aller Ladungen ist Null. Über diese Ladungs- oder Ionenbilanz wird der pH-Wert berechnet.

$$\sum_{j=1}^k \tilde{m}_j z_j = \sum_{i=1}^n \tilde{m}_i z_i \quad (3.42)$$

In Gl. (3.42) ist k die Anzahl der Anionen und n die der Kationen ($i = 1$ bis n) summiert wird. Mit den im vorigen Kapitel dargelegten Betrachtungen und Einschränkungen ergibt sich die Ionenbilanz in der Fermentationsflüssigkeit zu:

$$\tilde{m}_{HCO_3^-} + \tilde{m}_{HS^-} + \tilde{m}_{vfa^-} + \tilde{m}_{OH^-} = \tilde{m}_{H^+} + \tilde{m}_{NH_4^+} + \tilde{m}_{bas^+} \quad (3.43)$$

Dabei werden möglicherweise an Partikeloberflächen anhaftende ionische Spezies vernachlässigt. HCO_3^- und HS^- werden unter Einschluss der Gasphase berechnet. Dies soll exemplarisch für Kohlenstoffdioxid gezeigt werden.

Die Molalität \tilde{m}_{CO_2} ist über das Henrysche Gesetz für Elektrolytlösungen berechenbar (Kap. 3.2).

$$\tilde{m}_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{H_{CO_2, H_2O} \gamma_0} \frac{10^3}{\tilde{M}_{H_2O}} \quad (3.44)$$

Kohlenstoffdioxid dissoziiert gemäss Reaktionsgl. (3.36) zu HCO_3^- . Das Gleichgewicht wird über Gl. (3.37) beschrieben. Gl. (3.44) wird in Gl. (3.37) eingesetzt und nach $\tilde{m}_{HCO_3^-}$ aufgelöst:

$$\tilde{m}_{HCO_3^-} = \frac{\frac{p_{CO_2}}{H_{CO_2, H_2O} \gamma_0} \frac{1000}{\tilde{M}_{H_2O}} \tilde{m}_0 K_{S, CO_2, 1} \gamma_0}{\tilde{m}_{H^+} \gamma_{\pm}^2} \quad (3.45)$$

Die Hydrogencarbonatkonzentration ist somit eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration \tilde{m}_{H^+} .

Analog kann \tilde{m}_{HS^-} in Abhängigkeit von \tilde{m}_{H^+} berechnet werden:

$$\tilde{m}_{HS^-} = \frac{\frac{p_{H_2S}}{H_{H_2S, H_2O} \gamma_0} \frac{10^3}{\tilde{M}_{H_2O}} \tilde{m}_0 K_{S, H_2S, 1} \gamma_0}{\tilde{m}_{H^+} \gamma_{\pm}^2} \quad (3.46)$$

Die Carbonsäurenkonzentration \tilde{m}_{vfa} (Gesamtkonzentration bei pH kleiner 2) liegt als Messwert vor (Essigsäureequivalent). Bei pH-Werten gröSSer 2 setzt sie sich zusammen aus dissoziierter und nicht dissoziierter (n.d.) Säure

$$\tilde{m}_{vfa} = \tilde{m}_{vfa^-} + \tilde{m}_{vfa^{n.d.}} \quad (3.47)$$

Der Dissoziationskoeffizient $K_{S,vfa}$ der Carbonsäuren schreibt sich damit als

$$\begin{aligned} K_{S,vfa} &= \frac{\tilde{m}_{vfa^-} \tilde{m}_{H^+} \gamma_{\pm}^2}{\tilde{m}_{vfa^{n.d.}} \tilde{m}_0 \gamma_0} \\ &= \frac{\tilde{m}_{vfa^-} \tilde{m}_{H^+}}{(\tilde{m}_{vfa} - \tilde{m}_{vfa^-}) \tilde{m}_0} \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_0} \end{aligned} \quad (3.48)$$

und kann in \tilde{m}_{vfa^-} umgerechnet werden:

$$\tilde{m}_{vfa^-} = \frac{\tilde{m}_{vfa}}{1 + \frac{\tilde{m}_{H^+} \gamma_{\pm}^2}{K_{S,vfa} \tilde{m}_0}} \quad (3.49)$$

Die OH^- -Konzentration stellt sich über die Autoprotolyse (Reaktionsgl. (3.28)) von Wasser ein

$$\tilde{m}_{\text{OH}^-} = \frac{K_W \tilde{m}_0 \tilde{m}_{\text{H}_2\text{O}}}{\tilde{m}_{\text{H}^+} \gamma_{\pm}^2} \quad (3.50)$$

wobei der Dissoziationskoeffizient K_W von Wasser definitionsgemäss $K_W = 10^{-14}$ (bei $T = 293$ K) beträgt [55]. Die Temperaturabhängigkeit ist gering und wird vernachlässigt. Der Aktivitätskoeffizient für das Lösungsmittel Wasser wird in erster Näherung = 1 gesetzt und $\tilde{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 / \tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}} = 55,5$ mol/kg.

Auf der Seite der Kationen in Gl. (3.43) stehen Wasserstoffionen, Ammonium und der Summenparameter bas der weiteren Kationen.

Die Gesamtkonzentration an Ammoniak $\text{NH}_{3,ges}$ liegt als MessgrösSe vor, und daraus kann $\tilde{m}_{\text{NH}_4^+}$ berechnet werden:

$$\tilde{m}_{\text{NH}_4^+} = \frac{\tilde{m}_{\text{NH}_{3,ges}}}{1 + \frac{K_{S,\text{NH}_3} \tilde{m}_0}{\tilde{m}_{\text{H}^+} \gamma_0}} \quad (3.51)$$

Die weiteren basischen Ionen, die in \tilde{m}_{bas^+} zusammengefasst sind, werden messtechnisch nicht standardmässSig erfasst. Sie können entweder durch eine ionenchromatographische Analyse oder aus einer Datenanpassung an pH-Messungen mit ansonsten bekannter Zusammensetzung bestimmt werden. Dies wird in Kapitel 4.2 gezeigt.

Jeder der Summanden in Gl. (3.43) hängt von \tilde{m}_{H^+} ab, und es ergibt sich ein Polynom 5. Grades, das nach \tilde{m}_{H^+} aufgelöst werden kann. Über

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{\tilde{m}_{\text{H}^+} \gamma_{\pm}}{\tilde{m}_0} \right) \quad (3.52)$$

wird aus \tilde{m}_{H^+} der pH-Wert berechnet.

3.3.2. Löslichkeit von CO_2 in gepufferter Flüssigkeit

Kohlenstoffdioxid reagiert, wie im vorigen Kapitel erläutert, in wässriger Lösung zu Hydrogencarbonat und dissoziiert in zwei Stufen. Das Gesetz von Henry, d.h. die Proportionalität von Konzentration und Partialdruck, gilt jedoch nur für das physikalisch gelöste CO_2 (Kap. 3.2). Reagiert ein Teil des CO_2 zu H_2CO_3 bzw. HCO_3^- und CO_3^{2-} so wird mehr Kohlenstoffdioxid aus der Gasphase in der Flüssigphase absorbiert. Dieses Verhalten kann über einen scheinbaren Henrykoeffizienten $H_{CO_2,lm}^*$ beschrieben werden.

$$H_{CO_2,lm}^* = \frac{p_{CO_2}}{n_{TIC}} \quad (3.53)$$

bzw. mit der Molalität

$$H_{CO_2,lm}^* = \frac{p_{CO_2}}{\tilde{m}_{TIC} \frac{\tilde{M}_{H_2O}}{1000}} \quad (3.54)$$

Die Gesamtkonzentration von CO_2 und HCO_3^- (CO_3^{2-} wird vernachlässigt, da pH kleiner 8) wird als anorganischer Kohlenstoff (total inorganic carbon TIC) bezeichnet. Die Konzentration von HCO_3^- kann über Gleichung (3.37), die Protonenkonzentration über Gleichung (3.26) und die Molalität von CO_2 über Henry (GL. (3.23) berechnet werden.

$$\begin{aligned} \tilde{m}_{HCO_3^-} &= \frac{K_{S,CO_2,1} \tilde{m}_{CO_2} \tilde{m}_0}{\tilde{m}_{H^+} \gamma_{\pm}^2} \\ &= \frac{K_{S,CO_2,1} \tilde{m}_{CO_2}}{10^{-pH} / \gamma_{\pm}} \frac{\gamma_0}{\gamma_{\pm}^2} \\ &= \frac{K_{S,CO_2,1}}{10^{-pH}} \frac{p_{CO_2} \tilde{m}_0}{H_{CO_2,ely} \tilde{M}_{H_2O} / 1000} \frac{\gamma_0}{\gamma_{\pm}} \end{aligned} \quad (3.55)$$

Die TIC Konzentration setzt sich dann, wieder unter Verwendung von Gl. (3.23), folgendermaßen zusammen :

$$\begin{aligned} \tilde{m}_{TIC} &= \tilde{m}_{CO_2} + \tilde{m}_{HCO_3^-} \\ &= \frac{1000}{\tilde{M}_{H_2O}} \frac{p_{CO_2}}{H_{CO_2,ely}} + \frac{K_{S,CO_2,1}}{10^{-pH}} \frac{p_{CO_2}}{H_{CO_2,H_2O}} \frac{1000}{\tilde{M}_{H_2O}} \frac{1}{\gamma_{\pm}} \\ &= \frac{1000}{\tilde{M}_{H_2O} H_{CO_2,ely}} \left(1 + \frac{K_{S,CO_2,1}}{10^{-pH} \gamma_{\pm}} \right) \cdot p_{CO_2} \end{aligned} \quad (3.56)$$

Wird noch die Verringerung der Löslichkeit durch die vorhandenen Salze mit einem γ_0 nach Gl. (3.25) berücksichtigt, so kann Gl. (3.56) umgestellt werden zu

$$\frac{p_{CO_2}}{\tilde{m}_{TIC} \tilde{M}_{H_2O} 10^{-3}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{S,CO_2,1}}{10^{-pH} \gamma_{\pm}}} \cdot \gamma_0 \cdot H_{CO_2,H_2O} \quad (3.57)$$

Die linke Seite von Gl. (3.57) ist nach Gl. (3.54) der scheinbare Henrykoeffizient in der Elektrolytlösung ely , der sich nun so berechnen lässt:

$$H_{CO_2,ely}^*(T, pH) = \frac{1}{1 + \frac{K_{S,CO_2,1}}{10^{-pH} \gamma_{\pm}}} \cdot \gamma_0 \cdot H_{CO_2,H_2O}(T) \quad (3.58)$$

In Abbildung 3.6 ist $H_{CO_2,ely}^*$ für drei Elektrolytlösungen über dem pH-Wert aufgetragen. Die

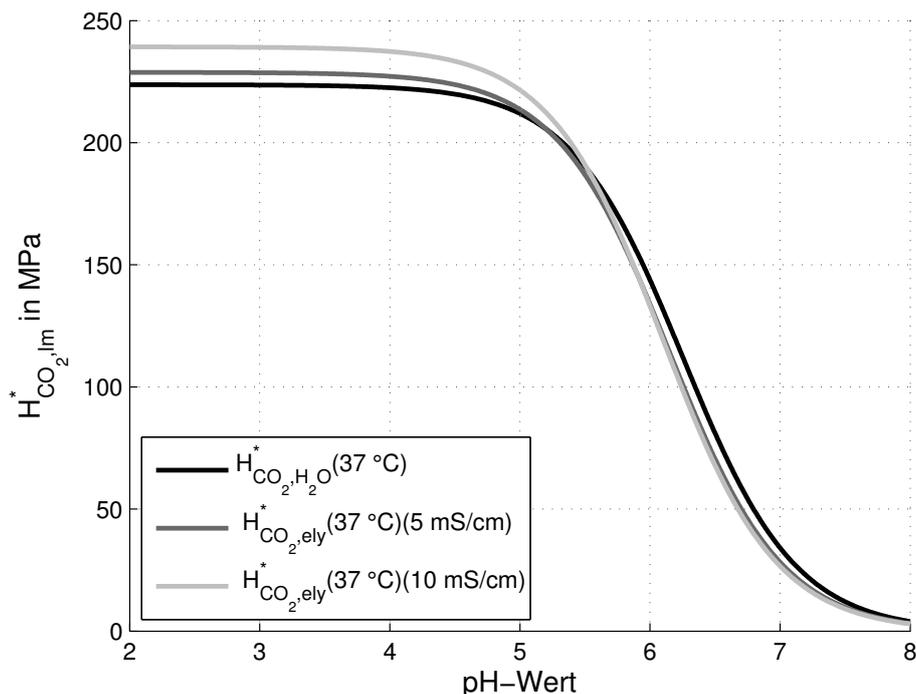


Abbildung 3.6.: Scheinbarer Henrykoeffizient H^* von CO_2 in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Lösungen sind reines Wasser, eine Elektrolytlösung mit $\kappa = 5$ mS/cm (entspricht etwa der HR-Flüssigkeit) und eine Elektrolytlösung mit $\kappa = 10$ mS/cm (entspricht der MR-Flüssigkeit). Die Aktivitätskoeffizienten sind in Wasser $\gamma_{\pm} = 1$ (Wechselwirkung von HCO_3 mit sich selbst wird vernachlässigt). Mit den hier vorgestellten Berechnungsmethoden errechnet sich in einer Elektrolytlösung mit $\kappa = 5$ mS/cm ein $\gamma_{\pm} = 0,78$ und ein $\gamma_0 = 1,02$, in einer Elektrolytlösung mit $\kappa = 10$ mS/cm ist $\gamma_{\pm} = 0,70$ und $\gamma_0 = 1,07$.

Aus Abbildung 3.6 wird ersichtlich, dass der scheinbare Henrykoeffizient von CO_2 ab einem pH-Wert gröSSer 5 stark abfällt (d.h. die scheinbare Löslichkeit steigt an). Für Elektrolytlösungen ist das Absinken etwas stärker als für Wasser. Dies liegt hauptsächlich an den Wechselwirkungen zwischen den darin vorliegenden Ionen, die durch γ_{\pm} abgebildet werden. Da γ_{\pm} bis $\kappa = 5$ mS/cm stark abfällt und danach abflacht (siehe Abb. B.3) liegen die Verläufe für 5 mS/cm und 10 mS/cm fast übereinander.

Bei pH-Werten kleiner 5 zeigt sich der Entsalzungseffekt. Der Henrykoeffizient für die Elektrolytlösungen ist gröSSer als der Henrykoeffizient für Wasser.

3.4. Stofftransport und Produktbildung im Methanogenesereaktor

Die Brutto-Stoffumsetzung im Methanogenesereaktor setzt sich aus dem Antransport der flüssigen Edukte, der Reaktion und dem Abtransport der gasförmigen Produkte zusammen. Um die Gasbildung in einem Modell möglichst wirklichkeitsnah abzubilden, wurden Untersuchungen zur Identifikation des transportlimitierenden Schritts der Biogaserzeugung im MR durchgeführt. Anschaulich sind die Stofftransportschritte in Abbildung 3.7 gezeigt. Im Folgenden werden einige

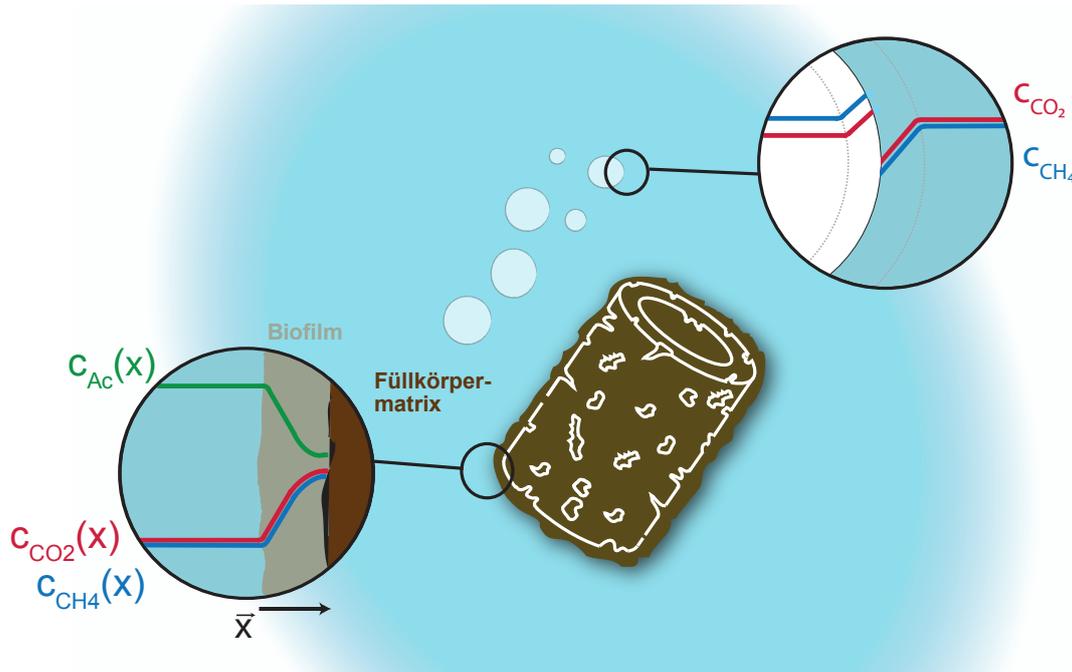


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung der Stofftransportschritte von Edukt (Essigsäure) und Produkten (Methan und Kohlenstoffdioxid).

Grundlagen zu Transport und Produktbildung in einem Biofilmreaktor dargestellt. Ausführlichere Darstellungen finden sich beispielsweise in [40] oder [76]. Dem Vorgehen in der Literatur folgend, werden in den folgenden Betrachtungen Konzentrationen c bzw. c' anstatt der Molalitäten \tilde{m} verwendet.

3.4.1. Antransport der Edukte

Die Edukte der Biogasbildung liegen vorwiegend in der Flüssigphase vor und der Rest als Partikel. Die in der Hydrolyse gebildeten organischen Säuren und Alkohole müssen in einem ersten Schritt an die Biofilmoberfläche und anschließend in den Biofilm gelangen, um von den darin angesiedelten Mikroorganismen zu Methan und Kohlenstoffdioxid umgewandelt zu werden.

Der Transport im Kernvolumen der Flüssigphase (d.h. weit weg von einer Grenzfläche) erfolgt in erster Linie konvektiv, da der Reaktor einerseits mit Flüssigkeit durchströmt wird und andererseits entstehende Gasblasen aufsteigen und so für eine Durchmischung der Flüssigphase sorgen. Allgemein kann der auf die Oberfläche des Biofilms bezogene Transportstrom ${}^n\phi_{i,fl}$ des Edukts i in der Flüssigphase fl an den Biofilm bf über die folgende Gleichung beschrieben werden [77]:

$${}^n\phi_{i,fl} = -\beta_{fl} \cdot (c_{i,fl} - c_{i,bf(x=0)}) \quad (3.59)$$

Der Stoffübergangskoeffizient in der Flüssigphase β_{fl} wird über eine Sherwood-Zahl Sh und eine charakteristische Länge L_c berechnet

$$\beta_{fl} = \frac{Sh D_{i,lm}}{L_c} \quad (3.60)$$

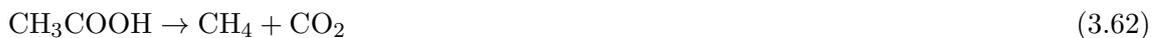
Um die Transportphänomene innerhalb des Biofilms zu beschreiben, müssen einige Annahmen bezüglich seiner Struktur und Dicke getroffen werden. Im vorliegenden Fall ist die tatsächliche Struktur nicht bekannt, so dass auf Literaturannahmen zurückgegriffen wird. Buffiere et al. entwickelten ein Modell für Transportphänomene in anaeroben Biofilmreaktoren [78]. Sie gehen von einem homogenen Biofilm mit konstanter Dicke aus sowie davon, dass der Transport im Biofilm über das Ficksche Gesetz beschrieben werden kann. Einen ähnlichen Ansatz verfolgt Stewart [79], der auch von Diffusion als Haupttransportprozess im Biofilm ausgeht. Dem folgend wird der Biofilm auch in dieser Arbeit als dichte Matrix angesehen, in der der Stofftransport über das Ficksche Gesetz (eindimensional, da Dicke Biofilm klein gegenüber Füllkörper) beschrieben werden kann:

$${}^n\phi_{i,bf} = -D_{i,bf} \cdot \frac{\partial c_{i,bf}}{\partial x} \quad (3.61)$$

wobei x die Eindringtiefe in den Biofilm beschreibt. Der Diffusionskoeffizient für Essigsäure (Acetat bzw. ac) in einem Biofilm wird von Stewart mit $D_{ac,bf} = 0,23 \cdot D_{ac,H_2O}$ angegeben [80].

3.4.2. Reaktionskinetik

Die Kinetik des Biomasseabbaus zu Biogas ist im Anaerobic Digestion Modell No. 1 (ADM1) der International Water Association beschrieben [17]. Darin werden die Abbauschritte Hydrolyse, Versäuerung, Essigsäurebildung und Methanogenese abgebildet und aus einer Zusammenstellung vieler Literaturdaten Parameter für die Abbaureaktionen empfohlen. Die Abbauschritte werden durch Enzyme katalysiert, die von Mikroorganismen (MO) gebildet werden. Die Mikroorganismen binden einen Teil der freiwerdenden Reaktionsenthalpie chemisch durch die Bildung von Adenosintriphosphat (ATP). Die so gespeicherte Energie wird für das Wachstum verwendet. Im hier betrachteten Methanogenesereaktor wird aus den flüssig eingebrachten Nährstoffen vornehmlich Methan gebildet. Für die Methanogenese gilt der Essigsäureabbau



als langsamster und damit geschwindigkeitsbestimmender Schritt [17]. Daher wird im Folgenden nur dieser betrachtet.

Die im ADM1 verwendete Kinetik wird dort als Monod-Typ bezeichnet, sie könnte aber laut

den Autoren auch als Michaelis-Menten-Kinetik bezeichnet werden [17].

Die Monod-Kinetik im eigentlichen Sinne beschreibt das Biomassewachstum, mit einer Wachstumsrate μ . Allgemein ist das Biomassewachstum definiert als (nach [40])

$$\mu = \frac{1}{V} \frac{dm_{MO}}{dt} \quad (3.63)$$

Der Monod-Ansatz lautet [40]:

$$\mu = \mu_{max} c'_{MO} \frac{c'_{ac}}{c'_{ac} + K_{1/2}} \quad (3.64)$$

mit einer spezifischen maximalen Wachstumsrate μ_{max} . Hier wird die Massekonzentration c' (in kg/m^3) verwendet, da nur die Masse der MO eine zugängliche Messgrösse ist.

In der Literatur wird davon ausgegangen, dass Mikroorganismenwachstum und Substratabbau proportional verlaufen, mit einem Ausbeutefaktor $Y_{ac,MO}$ als Proportionalitätskonstante [17] [40] [81]:

$$\mu = -Y_{ac,MO} \cdot r_{ac} \quad (3.65)$$

und der Abbaurrate $r_{ac} = \frac{dc'_{ac}}{dt}$.

Einsetzen von Gl. (3.64) in Gl. (3.65) und Umstellen ergibt

$$r_{ac} = -\frac{1}{Y_{ac,MO}} \mu_{max} c'_{MO} \frac{c'_{ac}}{c'_{ac} + K_{1/2}} \quad (3.66)$$

Wird ein r_{max} eingeführt, mit

$$r_{max} = \frac{\mu_{max}}{Y_{ac,MO}} \quad (3.67)$$

kann der Biomasseabbau in einer dem Monod Ansatz gleichenden Art und Weise dargestellt werden:

$$r_{ac} = -r_{max} c'_{MO} \frac{c'_{ac}}{c'_{ac} + K_{1/2}} \quad (3.68)$$

Für die acetoklastische Methanogenese wird in der Literatur $Y_{ac,MO} = 0,05$ angegeben [17], d.h. 5 m-% der Essigsäure werden in Biomasse umgesetzt.

Die Biomassekonzentration c'_{MO} wird in kontinuierlich betriebenen Reaktoren als konstant angesehen. Die Annahme scheint gerechtfertigt, da sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen Biomasseaufbau und Biomassesterben sowie Biomasseaustrag aus dem Reaktor einstellt.

Die Michaelis-Menten-Kinetik beschreibt dagegen eine enzymatisch katalysierte Reaktion eines

Substrates S in ein Produkt P durch ein Enzym E [40] .



Die Reaktionsrate des Substratabbaus r_S ist definiert als

$$r_S = \frac{dc'_S}{dt} \quad (3.70)$$

Sie kann nach dem Ansatz von Michaelis und Menten geschrieben werden als [82]:

$$r_S = -r_{E,max} c'_E \frac{c'_S}{c'_S + K_m} \quad (3.71)$$

mit einer spezifischen, maximalen Reaktionsrate $r_{E,max}$ und $K_m = \frac{k_2+k_3}{k_1}$.

Für den Essigsäureabbau geschrieben, wird Gl.(3.71) zu:

$$r_{ac} = -r_{E,max} c'_E \frac{c'_{ac}}{c'_{ac} + K_m} \quad (3.72)$$

Somit sind die über den Monod Ansatz berechnete Umsatzgeschwindigkeit (3.64) und die über den Michelis-Menten-Ansatz berechnete (3.71) verknüpft über:

$$c'_{MO} r_{max} = c'_E r_{E,max} \quad (3.73)$$

und

$$K_{1/2} = K_m \quad (3.74)$$

Ist das Verhältnis von Enzym- zu Mikroorganismenkonzentration $\frac{c'_E}{c'_{MO}}$ bekannt, so können die beiden Ansätze ineinander überführt werden.

Der Ansatz nach Michaelis-Menten ist für gut charakterisierte Systeme geeignet, in denen das beteiligte Enzym bekannt und messbar ist. In der Biogaserzeugung sind die beteiligten Enzyme messtechnisch schwer bis unmöglich (z.B. wenn der genaue Reaktionsweg bzw. die beteiligten Enzyme unbekannt sind) zu bestimmen. Daher erscheint die Monod-Kinetik nach Gleichung 3.64, in der die Gesamtkonzentration des Mikroorganismus verwendet werden kann und für die Daten für r_{max} und $K_{1/2}$ in der Literatur (ADM1) vorliegen, besser geeignet. Im Folgenden wird daher mit diesem Ansatz gearbeitet.

Die Konzentration der Mikroorganismen c'_{MO} hängt von mehreren Faktoren ab, wie den Füllkörpern, der Schüttdichte und der Besiedelungsdichte. Für den Essigsäureabbau ist im ADM1 die maximale Abbaurrate r_{max} als $9 \cdot 10^{-5}$ 1/s angegeben, mit einer Schwankung von $4 \cdot 10^{-5}$ 1/s bis $20 \cdot 10^{-5}$ 1/s. Die Affinitätskonstante $K_{1/2}$ ist mit $0,14 \text{ kg/m}^3$ (zwischen $0,01 \text{ kg/m}^3$ und $0,87 \text{ kg/m}^3$) angegeben. Die angegebenen Schwankungen ergeben sich aus der Auswertung von im ADM1 angegebenen Daten verschiedener Autoren [17].

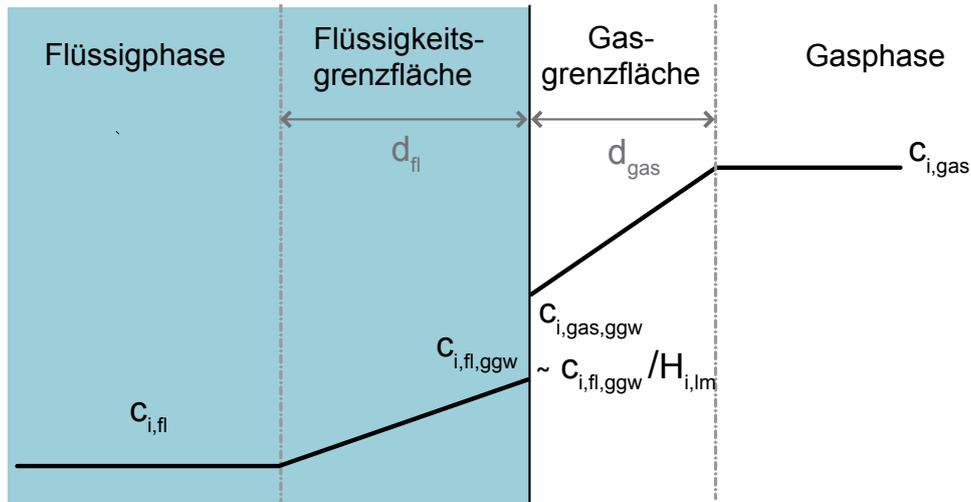


Abbildung 3.8.: Konzentrationsverläufe in Nähe der Phasengrenzfläche nach der Zweifilmtheorie.

3.4.3. Abtransport der Produkte

Die Produktgase Methan und Kohlenstoffdioxid diffundieren aus dem Biofilm und werden durch die Flüssigphase bis an eine Flüssig-Gas-Phasengrenzfläche transportiert. Diese kann eine Gasblase oder die Flüssigkeitsoberfläche sein. Im Folgenden wird der Stofftransport im Biofilm nicht betrachtet. Dieses Vorgehen ist zum Einen dem Umstand geschuldet, dass über den Biofilm zu wenig bekannt ist, um den Transport der Gase befriedigend abbilden zu können. Zum Anderen wird der Biofilm in erster Näherung als dichte Matrix angenommen in deren oberen Schichten die Gasproduktion stattfindet. Es wird also davon ausgegangen, dass sich Blasen erst außerhalb des Biofilms bilden und dann aufsteigen. Die Gasblasen in einer Flüssigkeit mit suspendierten Partikeln bilden sich nach Fischer [83] heterogen an den Partikeln und an anderen Oberflächen. Der hier betrachtete Stofftransportschritt aus der Flüssigphase in die Gasphase findet im Laufe des Blasenwachstums sowie an der Flüssigkeitsoberfläche statt. Die flächenbezogenen Stoffströme $\phi_{i,Phase}$ durch die Flüssig- bzw. Gasphase sind allgemein

$${}^n\phi_{i,gas} = \beta_{i,gas}(c_{i,gas} - c_{i,gas,ggw}) \quad (3.75)$$

$${}^n\phi_{i,fl} = -\beta_{i,fl}(c_{i,fl} - c_{i,fl,ggw}) \quad (3.76)$$

Die Stofftransportkoeffizienten $\beta_{i,gas}$ und $\beta_{i,fl}$ werden je nach spezifischen Gegebenheiten berechnet. Bei seiner ausführlichen Diskussion des Stofftransports in Gas-Flüssig-Reaktoren mit Blasenbildung stellt Fleischer [84] fest, dass bei solchen Reaktoren die Zweifilmtheorie nach Lewis und Whitman [85] die Vorgänge ausreichend genau beschreibt. Komplexere Modellansätze wie die Penetrationstheorie oder die Oberflächenerneuerungstheorie bringen keine wesentlichen Verbesserungen. Es wird daher nur die Zweifilmtheorie erläutert. Diese besagt, dass der Haupttransportwiderstand in den dünnen Schichten direkt vor der Phasengrenzfläche liegt [85]. An der Phasengrenzfläche selbst herrscht definitionsgemäss ein Phasengleichgewicht. Die Konzentrationsverläufe in den grenzflächennahen Schichten sind in Abbildung 3.8 verdeutlicht. Die

Kernvolumina von Flüssigkeits- und Gasphase werden in der Zweifilmtheorie als vollständig durchmischt angenommen. Diese Annahme scheint gerechtfertigt, wie in Abschnitt 3.4.1 bereits erläutert. Der Transport in den grenzflächennahen Schichten erfolgt diffusiv. Daher kann der flächenbezogene Stoffstrom durch eine Grenzschicht berechnet werden über:

$${}^n\phi_{i,Phase} = D_{i,Phase} \cdot \frac{\partial c_{i,Phase}}{\partial x} \quad (3.77)$$

In der Zweifilmtheorie wird der Konzentrationsverlauf in dünnen Grenzschichten der Dicke d_{Phase} als näherungsweise linear angenommen. Dadurch lässt sich Gl.(3.77) schreiben als:

$${}^n\phi_{i,Phase} = D_{i,Phase} \cdot \frac{c_{i,Phase} - c_{i,Phase,ggw}}{d_{Phase}} \quad (3.78)$$

Der Quotient aus Diffusionskoeffizienten $D_{i,Phase}$ und der Dicke der jeweiligen Grenzschicht in Flüssig- oder Gasphase d_{Phase} wird zum Stofftransportkoeffizienten $\beta_{i,Phase}$ zusammengefasst. Der Konzentrationsprung an der Phasengrenzfläche kann über den Henrykoeffizienten $H_{i,lm}$ und das ideale Gasgesetz berechnet werden:

$$c_{i,fl,ggw} = \frac{c_{i,gas,ggw}}{H_{i,lm}} \frac{\rho_{lm}}{\widetilde{M}_{lm}} \frac{RT}{10^3} \quad (3.79)$$

In Gl.(3.79) kann ein einheitenloser Henrykoeffizient

$$H'_{i,lm} = H_{i,lm} \frac{\widetilde{M}_{lm} 10^3}{\rho_{lm} RT} \quad (3.80)$$

eingeführt werden, mit dem gilt

$$c_{i,fl,ggw} = \frac{c_{i,gas,ggw}}{H'_{i,lm}} \quad (3.81)$$

Gl.(3.81) eingesetzt in Gl.(3.76) ergibt

$${}^n\phi_{i,fl} = -\beta_{i,fl} \left(c_{i,fl} - \frac{c_{i,gas,ggw}}{H'_{i,lm}} \right) \quad (3.82)$$

und Gl.(3.75) aufgelöst nach $c_{i,gas,ggw}$ ist

$$c_{i,gas,ggw} = c_{i,gas} - \frac{{}^n\Phi_{i,gas}}{\beta_{i,gas}} \quad (3.83)$$

Das so erhaltene $c_{i,gas,ggw}$ eingesetzt in Gl.(3.82) ergibt

$${}^n\phi_{i,fl} = -\beta_{i,fl} \left(c_{i,fl} - \frac{1}{H'_{i,lm}} \left(c_{i,gas} - \frac{{}^n\Phi_{i,gas}}{\beta_{i,gas}} \right) \right) \quad (3.84)$$

Mit der Annahme, dass die Grenzschichten klein sind und die Akkumulation darin vernachlässigbar ist, ist ${}^n\Phi_{gas} = -{}^n\Phi_{fl} = {}^n\Phi$. Damit lässt sich Gl.(3.84) schreiben als

$${}^n\phi = \left(\frac{1}{\frac{1}{\beta_{gas}H'_{i,lm}} + \frac{1}{\beta_{fl}}} \right) \left(\frac{c_{i,gas}}{H'_{i,lm}} - c_{fl} \right) \quad (3.85)$$

Somit verhält sich der Stoffstrom ${}^n\Phi$ als wäre er einem Gesamtwiderstand

$$\frac{1}{k_{i,Phase}} = \frac{1}{\beta_{gas}H'_{i,lm}} + \frac{1}{\beta_{fl}} \quad (3.86)$$

ausgesetzt. Die Zweifilmtheorie liefert die Berechnungsmethode für die β_{Phase} über die Diffusionskoeffizienten und die Grenzschichtdicken.

$$\frac{1}{k_{i,Phase}} = \frac{d_{gas}}{D_{i,gas}H'_{i,lm}} + \frac{d_{fl}}{D_{i,fl}} \quad (3.87)$$

Über diese Gleichung kann der Beitrag der Teilwiderstände zum Gesamtwiderstand abgeschätzt werden. Bei 35 °C und 1 bar Druck ist $H'_{CO_2,H_2O} = 4$ und $H'_{CH_4,H_2O} = 32$.

Die Diffusionskoeffizienten $D_{i,phase}$ sind in der Flüssigphase in der Grössenordnung $D_{i,fl} \approx 10^{-9}$ m²/s und in der Gasphase bei $D_{i,gas} \approx 10^{-5}$ m²/s [72]. Unter der Annahme, dass sich die Dicken der Grenzschichten nicht deutlich unterscheiden d.h. $d_{fl} \approx d_{gas}$ gilt flüssigseitig

$$\frac{d_{fl}}{D_{i,fl}} \sim \frac{1}{10^{-9}} = 10^9 \frac{m}{s} \quad (3.88)$$

während gaseitig

$$\frac{d_{gas}}{D_{CO_2,gas}} \sim \frac{1}{10^{-5} \cdot 1,6} = 4 \cdot 10^5 \frac{m}{s} \quad (3.89)$$

$$\frac{d_{gas}}{D_{CH_4,gas}} \sim \frac{1}{10^{-5} \cdot 34,6} = 32 \cdot 10^5 \frac{m}{s} \quad (3.90)$$

Somit wird der flüssigseitige Widerstand also deutlich grösser als der gaseitige.

Im weiteren Vorgehen dieser Arbeit wird daher $k_i = \beta_{i,fl}$ gesetzt und zur Verdeutlichung mit $k_{i,fl}$ bezeichnet.

Der Stofftransport aus der Flüssigphase in die Gasphase kann nach Gleichung 3.85 und mit den gezeigten Abschätzungen geschrieben werden als

$${}^n\Phi_i = -k_{i,fl}A_{fl,gas} \left(\frac{c_{i,gas}}{H'_{i,lm}} - c_{i,fl} \right) \quad (3.91)$$

Für erhöhte Drücke wird die Gasphasenkonzentration statt über das ideale Gasgesetz über eine Realgasgleichung berechnet (siehe Kapitel 3.1.1).

Die Phasengrenzfläche $A_{fl,gas}$ setzt sich aus der Oberfläche der Blasen und aus der Flüssigkeitsoberfläche zusammen. Die Grösse der gesamten Phasengrenzfläche ist unbekannt und expe-

3. Ausgewählte physikalisch-chemische Grundlagen

rimentell kaum zugänglich. Daher werden $k_{i,fl}$ und $A_{fl,gas}$ im Weiteren zu einer Grösse $k_{fl}A$ zusammengefasst, und diese wird experimentell bestimmt.

4. Vorbereitende experimentelle Untersuchungen

Um die Vorgänge in einer Druckfermentation besser zu verstehen wurden vorbereitend Untersuchungen zur Gaslöslichkeit und zum pH-Wert in Modellmedien sowie in Fermentationsflüssigkeit durchgeführt. Des Weiteren wurden die Produktbildung, der Antransport der Edukte und der Abtransport der Produkte im Methanogenesereaktor in der Laboranlage der LAB untersucht um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu identifizieren.

4.1. Untersuchungen zur Löslichkeit von CO₂ und CH₄ in Fermentationsflüssigkeit

Da sich die Fermentationsflüssigkeit von Wasser unterscheidet und, wie in Kapitel 3.2 gezeigt wurde, der Wert des Henrykoeffizienten durch gelöste Salze bzw. für CO₂ auch durch pH-aktive Substanzen beeinflusst wird, wurden die Löslichkeiten von CO₂ und von CH₄ in Fermentationsflüssigkeit bestimmt.

4.1.1. Versuchsanlage und Materialien zur Bestimmung der Gaslöslichkeit und des pH-Werts

Die Bestimmung der Gaslöslichkeit, d.h. der Henrykoeffizienten von Kohlenstoffdioxid und Methan beruht auf der Bestimmung des Partialdrucks dieser Gase in einer Vorlage vor und nach der Absorption in einem Lösemittel, das sich in einem mit der Vorlage verbundenem Druckbehälter befindet. Das Gas wird in den Druckbehälter expandiert, und bis zur Einstellung eines Phasengleichgewichts wird der Druck aufgezeichnet. Zusätzlich wird der pH-Wert in der Flüssigkeit gemessen. Als Lösemittel dienen die Modellmedien Wasser, Essigsäurelösung und Ammoniaklösung sowie Fermentationsflüssigkeit. Den Versuchsaufbau zeigt Abb. 4.1.

Der Vorbehälter VB hat ein Volumen von $0,94 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ und der Druckbehälter DB ein Volumen von $2,53 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Beide haben einen Innendurchmesser von 156 mm und bestehen aus 1.4301 (X5CrNi18-10) Edelstahl. Der Druckbehälter ist aus einem Stück gefertigt, um Korrosion an Schweißnähten zu vermeiden.

Das Lösemittel wird mit einer Waage vom Typ MP16 der Firma Mettler Toledo (Genauigkeit $\pm 0,1 \text{ g}$) gewogen und in den DB gefüllt. Darin kann es mit einem Blattrührer aus PTFE mit einem Durchmesser von 125 mm durchmischt werden. Der pH-Wert wird mit einer bis 16 bar

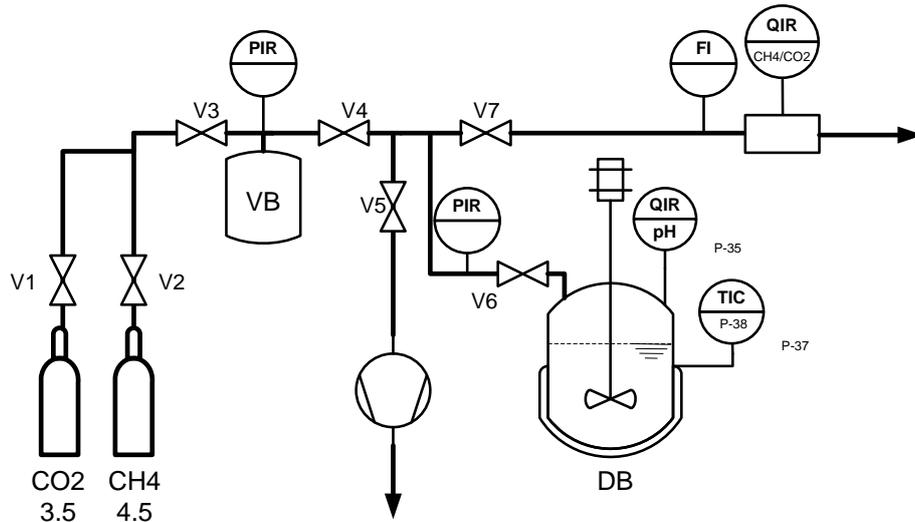


Abbildung 4.1.: Versuchsanordnung zur Validierung der pH-Wert berechnung

druckfesten Sonde aufgenommen (AH-300-K-2-7-PG, Dr. A. Kuntze GmbH). Die Temperierung erfolgt über ein vollständiges Absenken des Behälters in einen wasserbetriebenen Thermostaten (Proline RP, Lauda GmbH). Die Genauigkeit des Thermostaten liegt bei $\pm 0,02$ rC . Die Druckaufnahme erfolgt über einen CPT2500-Sensor der Firma WIKA mit einem Messbereich von 0 bar bis 60 bar und einer Messgenauigkeit von $\pm 0,025$ % FS , d.h. ± 15 mbar. Wird der pH-Wert aufgenommen, so ist der Druck im Behälter auf 16 bar begrenzt, ansonsten kann bis zu 60 bar aufgedrückt werden.

Es stehen Kohlenstoffdioxid (Gasreinheit 4.5) und Methan (Gasreinheit 3.5) als Flaschengase zur Verfügung.

Die Zusammensetzung der Gasphase (CO_2 , CH_4 , O_2) wird mit einem IR-Spektrometer (AO2020) der Firma ABB bestimmt. Dessen Funktionsweise ist in Anhang D.1 erläutert.

Die verwendete pH-Sonde ist eine Einstabmesskette mit Teflondiaphragma (Bezugssystem Ag/AgCl/ Tepox-Gel) und verfügt über eine automatische Temperaturkompensation über einen PT100 Temperaturfühler (Firma Dr. Kuntze). Für den Einsatz der Sonde muss der Druck im Behälter $p \leq 16$ bar sein und die Leitfähigkeit des Mediums $\kappa \geq 0,15$ mS/cm betragen [86].

Die Sonde wird mit Standardpufferlösungen (AVS Titrimorm, Firma VWR) kalibriert. Verfügbar sind Lösungen mit pH-Werten 2, 4, 7 und 10. Die Genauigkeit der Messung ist von der Güte der Kalibrierflüssigkeiten abhängig und liegt, nach der in der DIN Norm 19268 angegebenen Berechnungsmethode, bei $\leq 0,1$ pH-Einheiten [87].

Der Versuchsaufbau ist detailliert in [88], [89] und [90] beschrieben.

4.1.2. Methodik

Zu Beginn eines Versuches wird der Vorbehälter bis auf einen Druck von 0,06 bar evakuiert (Drehschieberpumpe Typ N der Firma Franklin Electric, V3, V6, V7 geschlossen, V4, V5 offen). Die zu untersuchende Flüssigkeit wird auf der Waage eingewogen und in den Druckbehälter gefüllt. Dieser wird gasdicht verschlossen und im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur temperiert.

Der Druckbehälter wird bis auf etwa 0,1 bar evakuiert ($p_{H_2O}(35^\circ\text{C}) = 0,056 \text{ bar}$, V4 schließen, anschließend V6 öffnen. Nach erreichtem Enddruck V5 und V6 schließen).

Das zu untersuchende Gas (CO₂ oder CH₄) strömt aus der Gasflasche in den Vorbehälter (V3 öffnen, sowie V1 oder V2, nach Erreichen des Zieldrucks V3 und V1 oder V2 schließen, Druckmessung: V4 öffnen). Nach etwa 30 min bleibt der Druck im Vorbehälter konstant, was darauf hinweist, dass sich die Gastemperatur der Raumtemperatur T_U angepasst hat.

Die im Vorbehälter vorliegende Stoffmenge wird aus dem gemessenen Druck p über

$$n_i = \frac{y_i \cdot p \cdot V_{VB}}{Z_i R T_U} \quad (4.1)$$

berechnet. Der Druck- und Temperaturverlauf einer Versuchsdurchführung ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Der Druck im Vorbehälter ist in Abbildung 4.2 durch die Werte der ersten 10 min

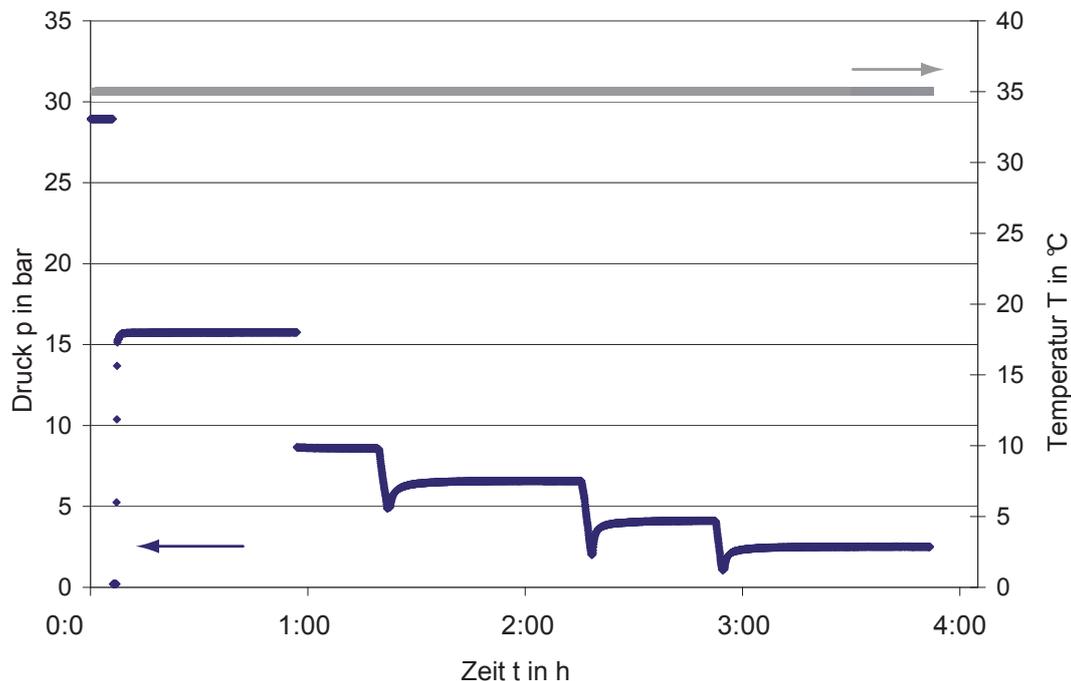


Abbildung 4.2.: Druck und Temperatur im Druckbehälter während einer exemplarischen Versuchsdurchführung mit mehreren Gleichgewichtszuständen.

dargestellt. Durch Öffnen von V6 expandiert das vorgelegte Gas in den Druckbehälter (in Abb.4.2 nach 10 min). Anschließend wird V6 geschlossen und die eingeströmte Stoffmenge $n_{i, \text{ein}}$ aus

dem Druckabfall in VB berechnet:

$$n_{i,ein} = \frac{(p_{i,VB,vor} - p_{i,VB,nach})V_{VB}}{Z_i RT} \quad (4.2)$$

Durch Rühren im DB wird die Einstellung des Phasengleichgewichts beschleunigt (Dauer ca. 30 min). Der Druckaufnehmer wird nun durch Schließen von V4 und Öffnen von V6 auf den Druckbehälter umgeschaltet (in Abb.4.2 bei ca. 55 min). Der sich einstellende Gleichgewichtsdruck $p_{i,ggw}$ im DB gibt Aufschluss über die im Gasraum verbliebene Stoffmenge $n_{i,gas}$.

Für die Berechnung der Stoffmenge n_i der Komponente i werden der Sättigungsdampfdruck der Flüssigkeit $p_{SD,lm}$ und vorhandene Restluft durch die Gasanalyse bestimmt.

$$p_i = y_i(p - p_{SD,lm} - p_{Restluft}) \quad (4.3)$$

Der Sättigungsdampfdruck des Mediums wird näherungsweise als der von Wasser angenommen $p_{SD,lm} = p_{H_2O}(T)$. Berechnung siehe Anhang B.5.

Da der Druck im Druckbehälter bei allen Messungen mindestens 7 bar (CO₂) bzw. 35 bar (CH₄) beträgt, ist der Anteil von Wasserdampf maximal bei 0,8 mol-% bzw. 0,16 mol-% ($p_{H_2O}(35 \text{ }^\circ\text{C}) = 56 \text{ mbar}$). Der Anteil von Restluft (durch unvollständiges Abpumpen) liegt maximal bei 0,6 mol-% bzw. 0,13 mol-%.

Über eine Stoffbilanz innerhalb des geschlossenen Druckbehälters wird die absorbierte Stoffmenge $n_{i,fl}$ berechnet:

$$n_{i,fl} = n_{i,ein} - n_{i,gas} \quad (4.4)$$

Die Beladung des Gases in der wässrigen Flüssigkeit wird berechnet als

$$\tilde{m}_{i,lm} = \frac{n_{i,fl}}{m_{lm}} \quad (4.5)$$

Die untersuchten Flüssigkeiten sind verdünnte wässrige Lösungen, so dass in guter Näherung $\tilde{M}_{lm} \approx \tilde{M}_{H_2O}$ gesetzt wird. Nun kann der Henrykoeffizient $H_{i,lm}$ des Gases i im (wässrigen) Lösemittel lm bestimmt werden:

$$H_{i,lm} = \frac{p_i}{\tilde{m}_{i,lm} \cdot \tilde{M}_{H_2O}/1000} \quad (4.6)$$

Mehrere Gleichgewichtsdrücke können durch wiederholte Druckabsenkung im DB eingestellt werden (V7 öffnen). Das dabei ausgeströmte Gasvolumen wird über eine indirekte Messmethode mit einem Trommelgaszähler erfasst. Hierbei strömt das Gas in einen Aluminiumbeutel, der in einem gasdicht abgeschlossenen Standzylinder aus Plexyglas angebracht ist. Darin wird durch das einströmende Gas Luft verdrängt. Das verdrängte Luftvolumen wird in einem Trommelgaszähler TG1/2 der Firma Ritter bestimmt (Genauigkeit $\pm 0,1 \%$). Dieses Vorgehen soll eine Verfälschung der Messung durch eine Lösung des Gases (vor allem CO₂) in der Sperrflüssigkeit

im Trommelgaszähler verhindern.

Während und nach dem Ausströmen desorbiert Gas aus der Flüssigphase, bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand eingestellt hat (Abb. 4.2 z.B. 1:20 h - 2:20 h).

4.1.3. Ergebnisse und Diskussion

Validierung der Messmethode

Um die Bestimmungsmethode des Henrykoeffizienten zu validieren wurde die Löslichkeit von CO₂ in Wasser bei verschiedenen Temperaturen untersucht. In Abbildung 4.3 sind Messungen des Henrykoeffizienten von CO₂ in desionisiertem Wasser aufgetragen. Der Vergleich mit der (empirisch ermittelten) Berechnungsmethode nach Crovetto et.al. (Gleichung in Anhang B.3.2 dargestellt) [91] zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Güte der Berechnungsformel ist dort mit 1 % angegeben. Die Abweichung der eigenen Messwerte vom Literaturwert liegt im Mittel $< \pm 3 \%$ (bezogen auf den Literaturwert).

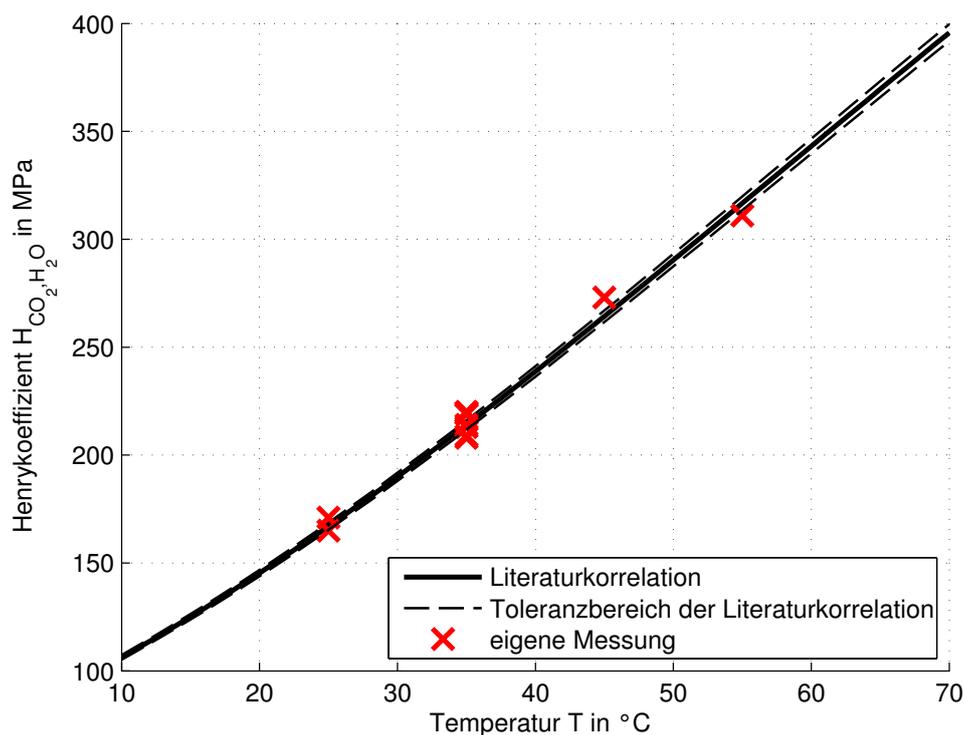


Abbildung 4.3.: Gemessene Werte des Henrykoeffizienten für CO₂ in desionisiertem Wasser und Literaturkorrelation mit Toleranzbereich nach [91].

Einfluss des Mediums auf die Löslichkeit von CO₂

Der Einfluss der Komponenten der Fermentationsflüssigkeit auf die Löslichkeit wurde in den Modellmedien Wasser, verdünnte Salzlösung, verdünnte Essigsäurelösung und verdünnte Am-

4. Vorbereitende experimentelle Untersuchungen

moniaklösung untersucht. AuSSerdem wurden Stichproben von Fermentationsflüssigkeit aus den Hydrolysereaktoren und dem Methanogenesereaktor verwendet, die zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen wurden. Die Reaktoren sind Laboranlagen der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie in Hohenheim. Die Analysewerte der untersuchten Flüssigkeiten sind in Tabelle 4.1 gezeigt.

Die meisten HR-Flüssigkeiten sind aus Batch-Perkolationsreaktoren. Die HR-Flüssigkeit vom 30.01.12 stammt aus einer kontinuierlich betriebenen Hydrolyse mit Perkolationsreaktor. Die MR-Flüssigkeiten sind aus Festbett-Biofilmreaktoren mit Füllkörpern aus Sinterglas. Die Reaktoren sind in Kapitel 4.3.1 genauer beschrieben.

Tabelle 4.1.: Konzentrationen der Komponenten von Einfluss in den untersuchten Flüssigkeiten

Flüssigkeit	Salze in mmol/kg	Essigsäure- äquivalent mmol/kg	Ammoniak in mmol/lkg	weitere Basen in mmol/lkg	Karbonat in 10^{-3} mol/kg
Deionisiertes Wasser	0 $\kappa=0$				
Salzlösung NaCl	1,5 $\kappa = 0,08 \frac{mS}{cm}$	-	-	-	-
Salzlösung KCl	50 $\kappa = 2,6 \frac{mS}{cm}$	-	-	-	-
Salzlösung K ₂ HPO ₄	11 $\kappa = 0,6 \frac{mS}{cm}$	-	-	-	-
Essigsäure- lösung	-	530 (pH = 2,5) $\kappa = 0,3 \frac{mS}{cm}$	-	-	-
Ammoniak- lösung	-	-	290	-	-
HR 26.09.11	$\kappa = 6,8 \frac{mS}{cm}$	0,4	19	50	-
HR 30.01.12	$\kappa = 1,7 \frac{mS}{cm}$	176	8	31	-
HR 01.02.12	$\kappa = 4,4 \frac{mS}{cm}$	12	0,2	33	-
HR 25.07.12	-	119	8	36	-
HR 05.09.12	-	93	21	62	-
HR 25.10.12	-	130	49	60	-
MR 25.07.12	-	0	27	62	78
MR 05.09.12	$\kappa = 9 \frac{mS}{cm}$	0	27	57	81
MR 25.10.12	$\kappa = 11 \frac{mS}{cm}$	0	58	59	107

Untersucht wurde einerseits der Einfluss der Ionen (Salze) auf die Löslichkeit von Kohlenstoff-

dioxid und andererseits der Einfluss des pH-Werts auf die scheinbare Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid. Dieser wirkt indirekt über die Karbonatbildung und bewirkt ab etwa pH = 5 eine Verringerung des scheinbaren Henrykoeffizienten (vgl. Abbildung 3.6).

Da pH-aktive Substanzen auch Ionen sind und andererseits Salze oft pH-aktiv sind, sind beide Effekte nicht getrennt zu betrachten. In Abbildung 4.4 sind daher die experimentell bestimmten Henrykoeffizienten für alle untersuchten Medien aufgetragen. Zusätzlich ist der scheinbare Henrykoeffizient nach Gl. (3.58) in Wasser, in einer Elektrolytlösung mit 5 mS/cm (entspricht etwa der HR-Flüssigkeit) und in einer Elektrolytlösung mit 10 mS/cm (entspricht der MR-Flüssigkeit) eingezeichnet.

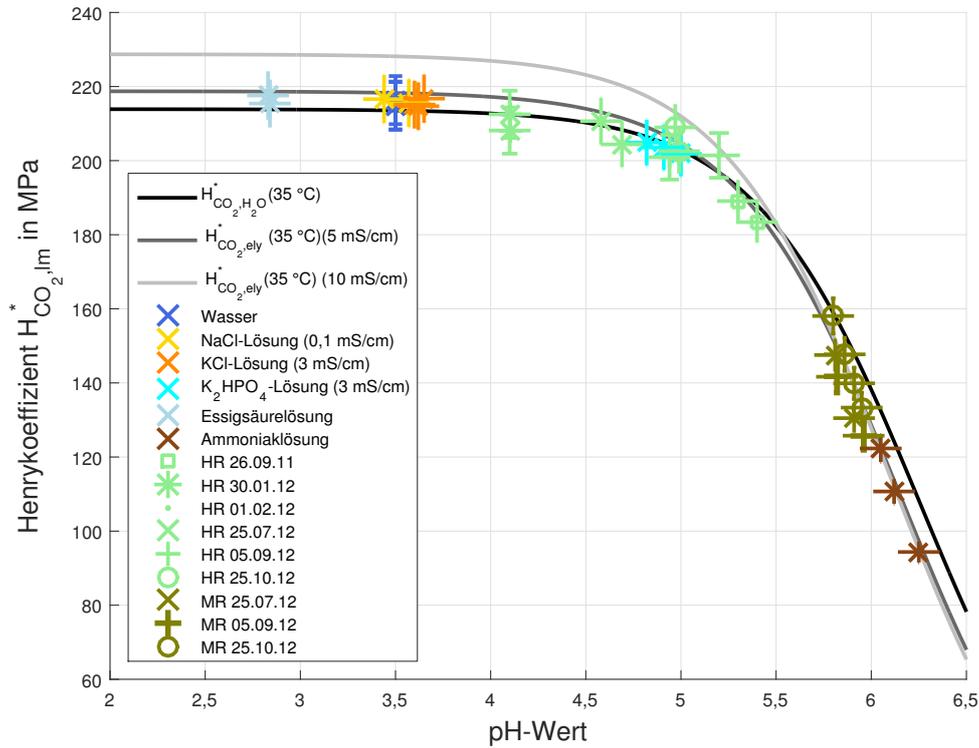


Abbildung 4.4.: Experimentell bestimmte und nach Gl. (3.58) berechnete scheinbare Henrykoeffizienten für CO₂ in verschiedenen Lösemitteln.

In Abbildung 4.4 sind die pH-Messungen mit einer Unsicherheit von $\pm 0,1$ eingezeichnet und die Henrykoeffizienten mit der Abweichung vom Literaturwert von $\pm 3\%$.

Für deionisiertes Wasser konnte kein pH-Wert gemessen werden. Er wurde deshalb über den CO₂-Partialdruck berechnet (siehe Kap. 3.3.1).

Für die untersuchten MR-Flüssigkeiten wurde zusätzlich zum gasförmig eingebrachten CO₂ auch das bereits enthaltene Hydrogencarbonat für die Berechnung der Gesamtstoffmenge nach Gl. (4.2) berücksichtigt:

$$n_{i,ein} = \frac{(p_{i,VB,vor} - p_{i,VB,nach})V_{VB}}{Z_i RT} + \tilde{m}_{H_2CO_3^-} \cdot m_{lm} \quad (4.7)$$

Die Hydrogencarbonatkonzentration kann aus dem standardmäßig bestimmten TIC Wert (to-

tal inorganic carbon) berechnet werden (Bestimmung siehe D.2). Der Einfluss der Salze auf die Löslichkeit, der bei einem pH-Wert ≤ 5 im Literaturverlauf sichtbar ist, kann im Rahmen der Messgenauigkeit nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Abweichung sollte für $\kappa = 10$ mS/cm bei 2,9 % liegen. Die Güte der Bestimmungsmethode liegt in derselben Größenordnung (3 %). Die Hypothese eines schwachen Einflusses scheint sich jedoch zu bestätigen.

Da der Henrykoeffizient im pH - Wert Bereich 5 bis 6,5 stark abfällt hat die Genauigkeit der pH-Wert Messung einen starken Einfluss auf die Messunsicherheit. Tendenziell liegen die experimentell bestimmten Henrykoeffizienten eher bei den Henrykoeffizienten für Elektrolytlösungen. Die Beschreibung des scheinbaren Henrykoeffizienten nach Gl. (3.58) scheint demnach das Verhalten von CO_2 in der Fermentationsflüssigkeit im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit realistisch abzubilden.

Einfluss des Mediums auf die Löslichkeit von CH_4

Im Gegensatz zu Kohlenstoffdioxid reagiert Methan nicht mit Wasser, und daher zeigt der Henrykoeffizient keine Abhängigkeit vom pH-Wert. Der Henrykoeffizient könnte jedoch durch die in den Lösemitteln vorhandenen Ionen angehoben werden, wie in Kap. 3.1.3 beschrieben.

Dies wurde für Salzlösungen, Essigsäurelösung und Fermentationsflüssigkeiten überprüft. Die Konzentrationen in den wässrigen Lösungen sind im vorigen Abschnitt in Tab. 4.1 gezeigt.

Die experimentell bestimmten Henrykoeffizienten sind in Abbildung 4.5 über der Leitfähigkeit κ der jeweiligen Flüssigkeit gezeigt. Der Henrykoeffizient für Methan wurde abhängig von der Leitfähigkeit für $T = 35^\circ\text{C}$ nach Gl. (3.25) und Gl. (B.6) berechnet und ebenfalls aufgetragen. Für die HR-Flüssigkeit vom 25.10.2012 liegen keine Messwerte der Leitfähigkeit vor, sie ist daher über dem in Tab. 3.1 angegebenen Mittelwert (5,4 mS/cm) der Hydrolyseflüssigkeiten aufgetragen.

Der Anstieg des berechneten Henrykoeffizienten für $\kappa > 8$ liegt darin begründet, dass die Ionenkonzentration nach Gleichung (3.15) in diesem Bereich überproportional mit der Leitfähigkeit ansteigt. Diese deutliche Verringerung der Löslichkeit von Methan konnte experimentell nicht bestätigt werden. In den Messungen wurde kein signifikanter Einfluss auf die Löslichkeit festgestellt.

In die Berechnung des Henrykoeffizienten gehen über den Aktivitätskoeffizienten γ_0 sowie über die Ionenkonzentration Annahmen bzw. Vereinfachungen ein, z.B. der Ionenradius oder die Konstante α in Gl. (3.21). Unter Umständen müssen diese noch einmal angepasst bzw. verfeinert werden. Dafür sollten weitere und genauere Messungen durchgeführt werden.

4.2. Untersuchung zum pH-Wert in Fermentationsflüssigkeit

Der pH-Wert ist einer der wichtigsten Prozessparameter in der anaeroben Vergärung. Durch die versauernde Wirkung von CO_2 wird seine Bedeutung in der Druckfermentation noch verstärkt. Für einen optimalen Betrieb sollte der pH-Wert im Methanogenesereaktor laut Literatur zwischen 6,7 und 8 liegen [6] [13]. Allerdings scheinen für die Druckfermentation in einem

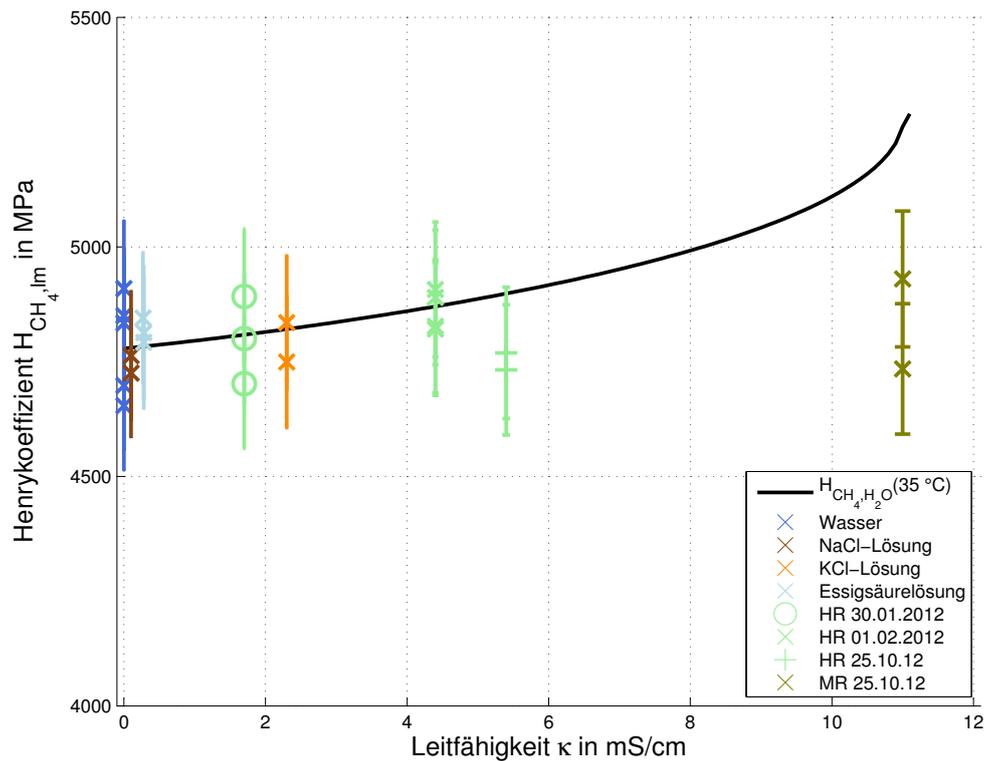


Abbildung 4.5.: Experimentell bestimmte und nach Gl. (3.25) berechnete Henrykoeffizienten von Methan in verschiedenen wässrigen Medien.

Biofilmreaktor auch niedrigere Werte erfolgreich einstellbar zu sein. Die Untersuchungen der Universität Hohenheim ergaben beispielsweise einen vollständigen Umsatz der Säuren bei einem pH-Wert von 6,5. Lindeboom et al. berichten für ihr Druck-System sogar von einer Umsetzung von Essigsäure zu Methan bei pH-Werten unter 5 [37]. Allerdings scheint sich der Abbau bei den niedrigen pH-Werten zu verlangsamen [37] [92].

Um den Einfluss des pH-Wertes in der Druckfermentation abbilden zu können, wurde in Kapitel 3.3.1 eine Methode zur Berechnung entwickelt und in Modellmedien und Fermentationsflüssigkeiten validiert. Die validierte Methode wird in Kapitel 5 auf die Druckfermentation angewandt.

4.2.1. Versuchsdurchführung und Auswertung

Die Versuche zur Validierung der pH-Wert-Berechnung wurden im selben Versuchsaufbau und mit derselben Prozedur durchgeführt, wie die Bestimmung der Henrykoeffizienten (Kapitel 4.1). Die pH-Werte werden jeweils während eines Gleichgewichtszustands direkt im Druckbehälter gemessen.

4.2.2. Ergebnisse und Diskussion

Validierung in Modellmedien

Zur Validierung der pH-Wert Berechnung wurden die Messungen mit CO_2 in NaCl-Lösung, in KCl-Lösung, in Essigsäurelösung und in Ammoniaklösung verwendet. Die Konzentrationen der beeinflussenden Komponenten in den verdünnten Lösungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

In Abbildung 4.6 ist der Verlauf des pH-Werts in den Modellmedien in Abhängigkeit vom CO_2 -Partialdruck bei einer Temperatur von 35 °C gezeigt.

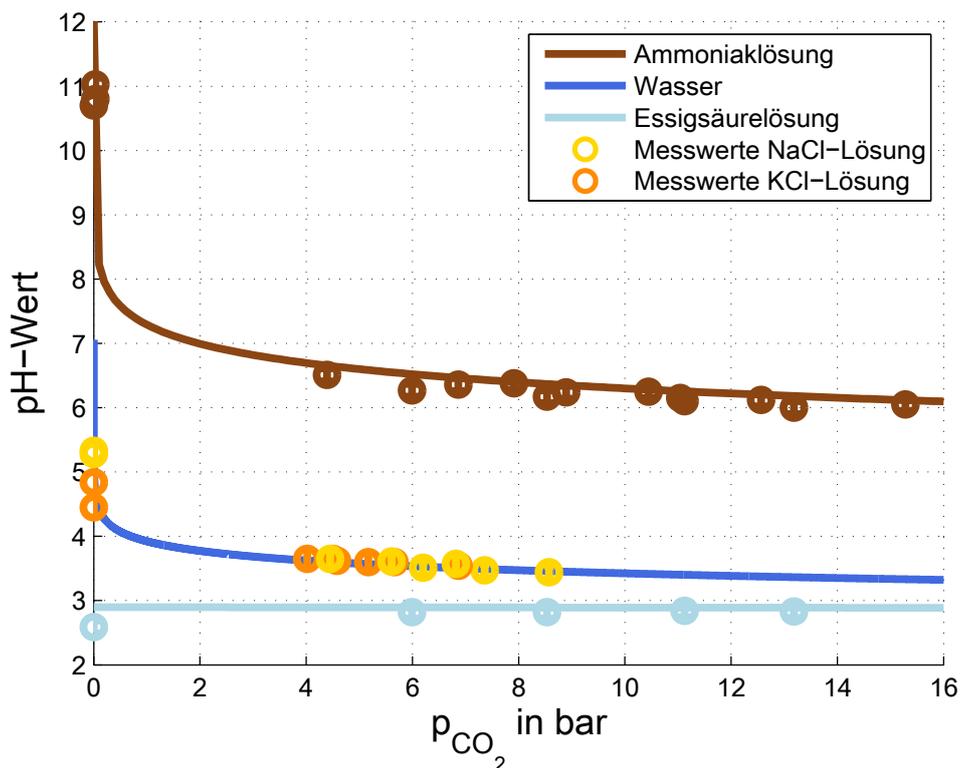


Abbildung 4.6.: Gemessene (o) und berechnete (Linie) pH-Werte in Modellmedien. Die eingestellte Temperatur am Thermostaten betrug bei allen Messungen 35 °C.

NaCl und KCl verhalten sich in wässriger Lösung quasi pH-neutral. Die Salze dienen hier lediglich zur Erhöhung der Leitfähigkeit, um die pH-Messung zu ermöglichen [93]. Die Salzlösungen verhalten sich daher, in Bezug auf den pH-Wert, wie Wasser. In allen drei Fällen kann die Berechnungsmethode den Verlauf der Messpunkte gut reproduzieren.

Validierung in Fermentationsflüssigkeit

Zur weiteren Validierung der Berechnungsmethode wurden die in Tab. 4.1 aufgeführten Fermentationsflüssigkeiten verwendet. In Abbildung 4.7 sind die gemessenen und die berechneten pH-Werte in den Hydrolyseflüssigkeiten gezeigt.

Die HR-Flüssigkeiten variieren stark untereinander, was auf den Batchbetrieb der Reaktoren zurückzuführen ist. Die Flüssigkeit, die aus einer kontinuierlichen Hydrolyse entnommen wurde

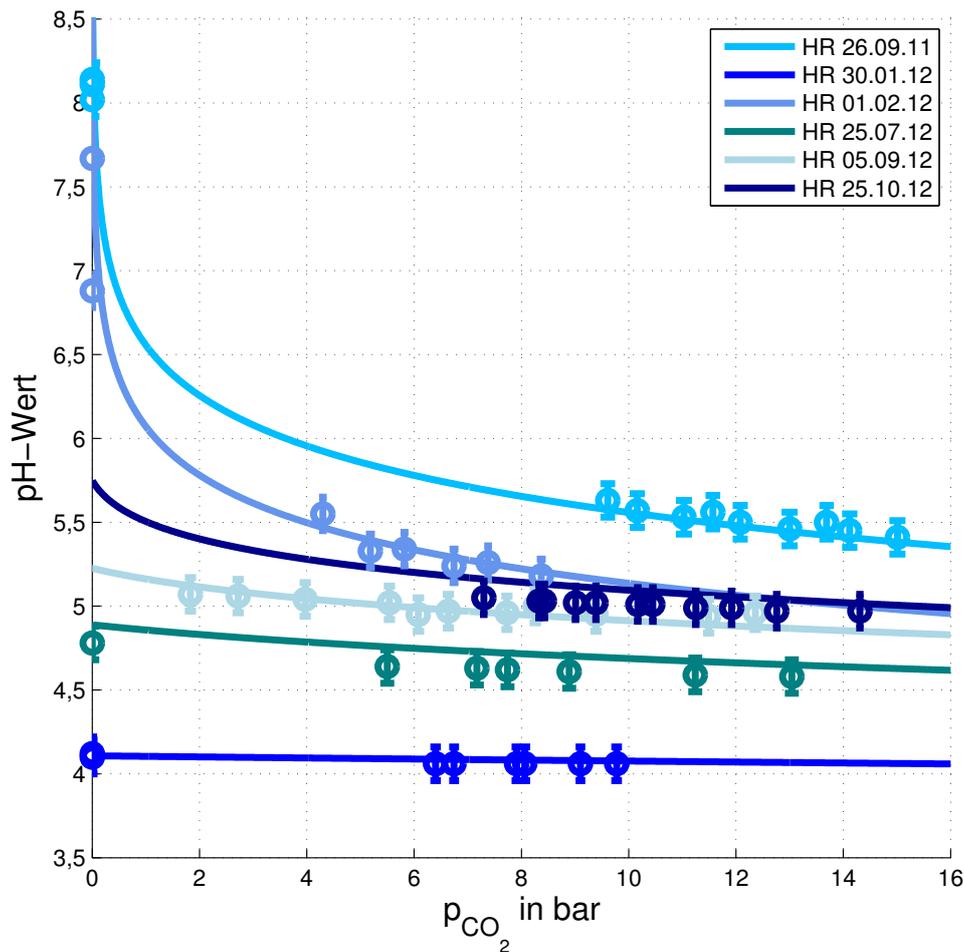


Abbildung 4.7.: Gemessene (o) und berechnete (Linie) pH-Werte in Hydrolyseflüssigkeiten ($T = 35$ °C).

(HR 30.01.12), hat den niedrigsten pH-Wert (4,1). Diese wurde zum Entnahmezeitpunkt auf hoher Säurenproduktion gefahren, was zu dem niedrigen pH-Wert führte. Die Berechnung gibt in allen Fällen die gemessenen Werte im Rahmen der Messgenauigkeit der pH-Sonde wieder. In Abbildung 4.8 ist der pH-Wert-Verlauf in den untersuchten MR-Flüssigkeiten gezeigt.

Die gemessenen pH-Werte der drei Proben liegen enger zusammen als die der Hydrolyseflüssigkeiten. Dies lässt darauf schließen, dass die aus dem Methanogenesereaktor austretende ausgegorene und entspannte Flüssigkeit während des untersuchten Zeitraums eine gleichbleibende Pufferkapazität hatte. Die gemessenen pH-Werte liegen jedoch durchgehend oberhalb der berechneten Werte. Dies führt zu der Vermutung, dass zusätzlich zu den erfassten basischen Komponenten Ammoniak, Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium weitere Stoffe in der MR-Flüssigkeit enthalten sind, die den pH-Wert anheben.

Diese Hypothese wird noch durch die Beobachtung gestützt, dass die Leitfähigkeit in der MR Flüssigkeit von 10 mS/cm auf eine Ionenkonzentration von 0,4 mol/kg schließen lässt. Das ist deutlich mehr als in Hydrolyseflüssigkeit, in der die 5 mS/cm etwa den gemessenen 0,15 mol/kg entsprechen. Teilweise lässt sich die erhöhte Leitfähigkeit auf das vermehrt vorhandene

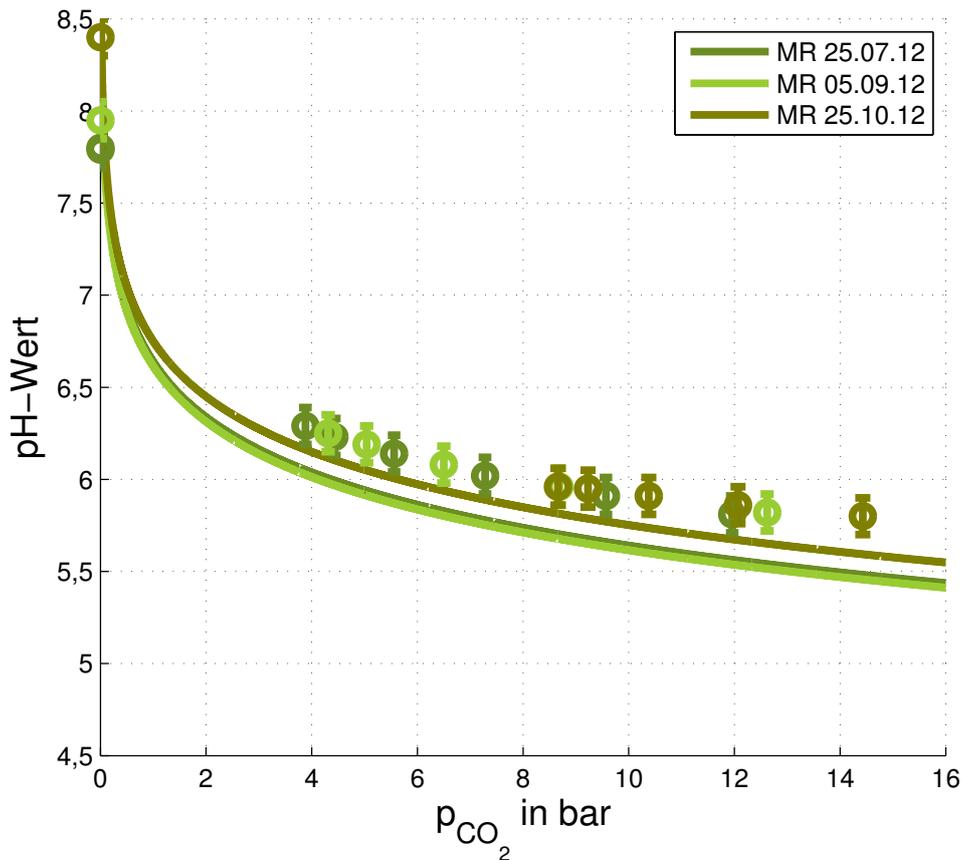


Abbildung 4.8.: Gemessene (o) und berechnete (Linie) pH-Werte in MR-Flüssigkeiten ($T = 35$ °C).

Karbonat zurückführen, das aus dem gelösten CO_2 gebildet wird. Die gemessenen Konzentrationen der anorganischen Ionen sind in der MR-Flüssigkeit jedoch nicht deutlich höher als in der HR-Flüssigkeit (vgl. Tab. 4.1). Die zusätzlichen pH-aktiven Substanzen wurden demnach nicht detektiert.

Es könnte sich dabei beispielsweise um komplexe Moleküle handeln, die von den Mikroorganismen gebildet (z.B. Proteine oder Polysaccharide) und bei der Entspannung der Flüssigkeit aus geplatzten Zellen freigesetzt werden. Da der Effekt nur in der MR-Flüssigkeit auftritt, könnte das Verhalten auch auf den von den Mikroorganismen gebildeten Biofilm im MR zurückzuführen sein. Es ist bekannt, dass Mikroorganismen in einem Biofilm höhere Säurekonzentrationen tolerieren können [41]. Trotz Screenings mittels Flüssigphasen HPLC konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Substanz identifiziert werden, die dieses Verhalten erklärt.

Da die gemessenen pH-Werte für alle drei untersuchten MR-Flüssigkeiten ungefähr gleich sind, kann die darin vorliegende (konstante) Konzentration der basischen Komponenten durch eine nichtlineare Anpassung der Berechnungsmethode abgeschätzt werden. Die Anpassung der Berechnungsmethode an die Messdaten wurde in Matlab mit Hilfe der bereits vorimplementierten Funktion *lsqnonlin* durchgeführt. Diese passt die Berechnungsmethode über einen freien Parameter (\tilde{m}_{bas}) so an die Messdaten an, dass die mittlere Differenz minimal wird. In Abbildung

4.9 sind die nach einer solchen Anpassung resultierenden Verläufe des berechneten pH-Wertes gezeigt.

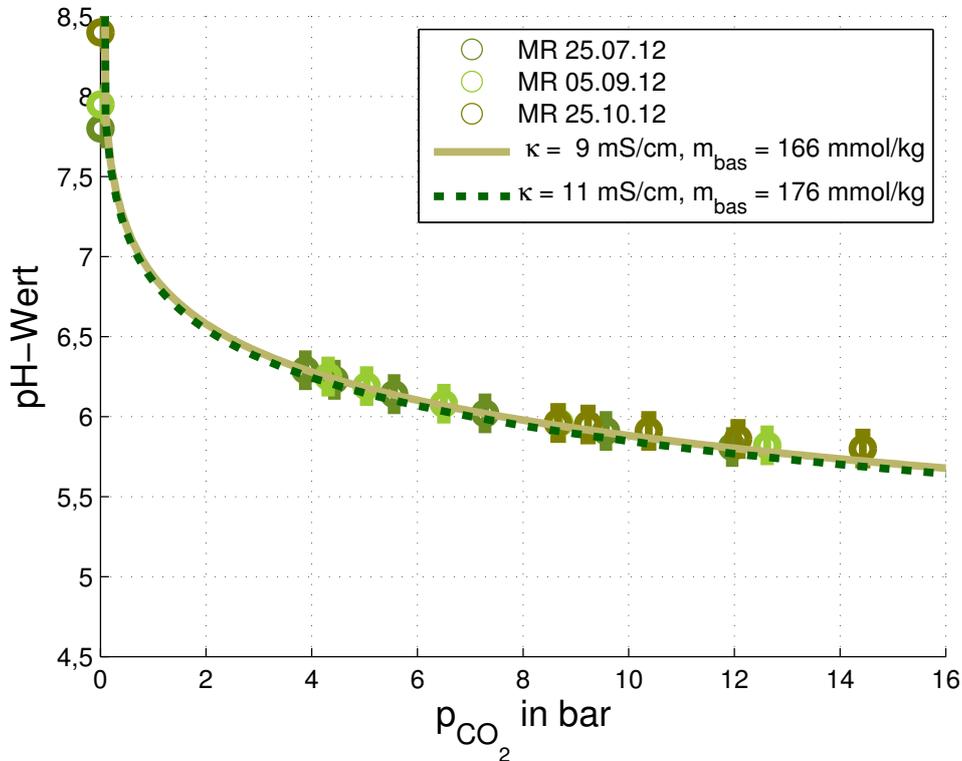


Abbildung 4.9.: Gemessene pH-Werte (o) und angepasster Verlauf (Linien) in MR-Flüssigkeiten ($T = 35$ °C).

Die Säurekonzentration c_{vfa} ist 0 mmol/l (siehe auch Tabelle 3.1). Die Leitfähigkeit κ der MR-Flüssigkeiten schwankt im Bereich 9 bis 11 mS/cm. Daher wurden für die Anpassung diese maximale und minimale Leitfähigkeit angenommen. Für $\kappa = 9$ mS/cm ergibt sich die Gesamtkonzentration an basischen Komponenten $c_{bas} = 166$ mmol/l. Liegt κ bei 11 mS/cm ergibt sich $c_{bas} = 176$ mmol/l.

Die basischen Komponenten umfassen hier alle bekannten Komponenten (auch Ammonium) sowie die unbekannt Substanzen. Ammonium kann hier mit in c_{bas} eingeschlossen werden, da der pH-Wert unter 7 liegt. Gemessen wurden im Mittel eine Basenkonzentration von $c_{bas} = 108$ mmol/l. Es liegen somit zwischen 58 mmol/l und 68 mmol/l unbekannte, puffernde Substanz vor. Die beiden Verläufe für 58 mmol/l und für 68 mmol/l liegen fast exakt übereinander.

Der Verlauf des pH-Wertes bei steigendem CO_2 -Partialdruck kann demnach, bei bekannter Konzentration der basischen Komponenten mit der vorgestellten Berechnungsmethode abgebildet werden. Selbst in komplexen wässrigen Medien wie die HR-Fermentationsflüssigkeit weichen die gemessenen Werte nur wenig von den berechneten ab.

Sind nicht alle pH-aktiven Komponenten bekannt, wie es in der MR-Flüssigkeit der Fall zu sein scheint, kann durch eine Anpassung der Berechnungsmethode an den gemessenen Verlauf die

Konzentration der basisch wirkenden Komponenten abgeschätzt werden. Sie scheint für die aus dem Methanogenesereaktor austretende Flüssigkeit zwischen 166 und 176 mmol/l zu liegen. Mit der vorgestellten Berechnungsmethode kann somit nach Anpassung das Verhalten des pH-Wertes in der MR-Flüssigkeit in Abhängigkeit vom CO₂-Partialdruck im Rahmen der gegebenen Genauigkeit wiedergegeben werden.

4.3. Untersuchungen zur Bildung und zum Transport der Produktgase in der zweistufigen Druckfermentation

Die Untersuchungen zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei Bildung und Transport der Produktgase im Methanogenesereaktor wurden in einer Laboranlage zur zweistufigen Druckfermentation durchgeführt. Die Versuchsanlage wird im Folgenden kurz dargestellt. Eine detailliertere Aufstellung bspw. der Messtechnik ist in [94] zu finden.

4.3.1. Versuchsanlage und Materialien zur Untersuchung der zweistufigen Druckfermentation

Die Versuchsanlage zur Untersuchung der zweistufigen Druckfermentation steht in den Räumen der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie (LAB) der Universität Hohenheim. An dieser Anlage wurde auch ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Sie besteht aus drei bis sechs parallel geschalteten Hydrolysereaktoren (von denen drei oder sechs betrieben werden) und zwei ebenfalls parallel betriebenen Druck-Methanogenesereaktoren. Ein Verfahrensfliessbild der Anlage ist in Abbildung 4.10 gezeigt.

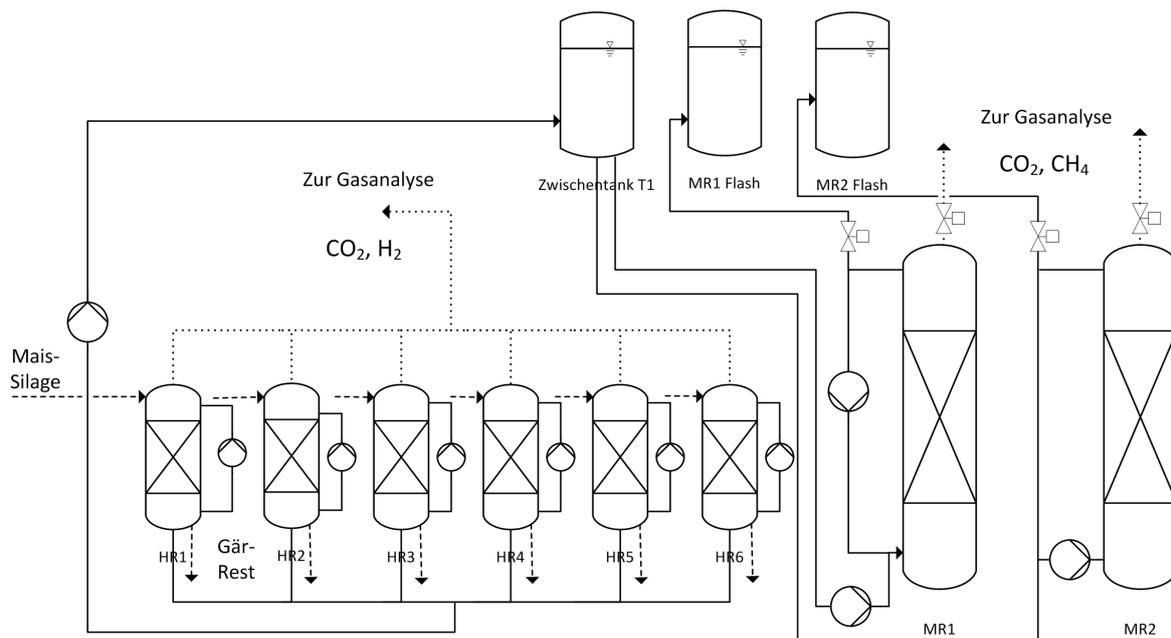


Abbildung 4.10.: Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage zweistufige Druckfermentation: (- -) Feststoffstrom, (-) Flüssigkeitsstrom, (···) Gasstrom)

Hydrolysereaktoren

Die batchweise betriebenen Hydrolysereaktoren (HR) sind Perkolationsreaktoren und fassen jeweils ein Volumen von 50 l. Die 6 Hydrolysereaktoren sowie ein geöffneter Hydrolysereaktor sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Die thermisch isolierten Edelstahlreaktoren werden unter atmosphärischem Druck und bei einer Temperatur von 55 °C betrieben. Die Batch-Reaktoren werden



Abbildung 4.11.: Links: parallel geschaltete Batch-Hydrolysereaktoren. Rechts: HR vor Substrataustausch

jeweils mit 12,5 kg Maissilage gefüllt. Die Schüttung der Maissilage wird über Umwälzpumpen mit Flüssigkeit perkoliert. Die Temperierung erfolgt extern durch Erwärmen des Perkolats. In der Flüssigkeit reichern sich die Abbauprodukte der Hydrolyse an (siehe Tabelle 3.1, HR-Flüssigkeit), und sie dient als Substrat für den Methanogenesereaktor. Die Fest-Flüssigtrennung erfolgt über einen Siebboden mit 1 mm Siebweite. Die Zugabe des Perkolats erfolgt über ein Berieselungskreuz [95].

Nach dem Befüllen eines Batch-HR wird die eingesetzte Maissilage zusätzlich mit Spurenelementen in Pulverform versetzt. Ein HR wird mit 7 l MR-Flüssigkeit, 3 l HR-Flüssigkeit aus dem Zwischentank sowie 7 l deionisiertem Wasser aufgefüllt. Der pH-Wert im HR ist zu Beginn kleiner 5 (der pH-Wert der Maissilage liegt bei 3 - 4) [95].

Durch den niedrigen pH-Wert wird CO_2 aus der MR-Flüssigkeit frei. Das Hydrolysegas besteht daher anfänglich vornehmlich aus CO_2 und der noch enthaltenen Umgebungsluft [96]. Nach 2 - 3 Tagen wird ein Teil des Perkolats abgezogen und durch MR-Flüssigkeit ersetzt. Dadurch wird der pH-Wert erhöht. Liegt der pH-Wert bei 5,5 - 6 findet ein Abbau (Hydrolyse und Versäuerung) der Maissilage statt. Bei niedrigeren pH-Werten werden lediglich die bereits in der Maissilage vorhandenen, aerob gebildeten Säuren durch das Perkolat ausgewaschen [95] [96]. Ab pH-Werten über 5 wird neben (gelöst eingetragenen) CO_2 auch Wasserstoff erzeugt ($y_{\text{H}_2} = 20 - 40 \text{ mol.-%}$). Steigt der pH-Wert durch weiteren Austausch von HR- mit MR- Flüssigkeit weiter an, setzt ab etwa $\text{pH} = 6 - 6,5$ die Methanbildung ein [97]. Nach einer Verweildauer von drei Wochen wird das Substrat entfernt und der Reaktor erneut befüllt. Der Substrataustausch findet nicht in allen Behältern gleichzeitig statt, sondern im Wechsel mit einem zeitlichen Abstand von einer halben Woche. So kann ein quasikontinuierlicher Betrieb erreicht werden.

Das Perkolat (HR-Flüssigkeit) aus allen Batchreaktoren wird in einem nicht temperierten, durchmischten Zwischentank (T_1 , $V_{T_1} \approx 100 \text{ l}$) gesammelt. Dadurch wird ein homogenes Substrat für

den MR erzeugt (vgl. Tabelle 3.1). Der pH-Wert der homogenisierten HR-Flüssigkeit lag während der Untersuchungen bei $pH_{HR} \approx 5$.

Methanogenesereaktoren

Die Methanogenesereaktoren (MR1 und MR2) sind zwei baugleiche Biofilm-Festbettreaktoren aus Edelstahl mit einem Fassungsvermögen von jeweils etwa 30 l. In den Methanogenesereaktoren sind die Bakterien auf zylindrischen Füllkörpern (AuSSendurchmesser: 15 mm, Innendurchmesser 9 mm, Länge 13 mm) aus porösem Sinterglas (Sera Siporax) immobilisiert. In Abbildung 4.12 ist ein Bild eines Methanogenesereaktor sowie eine Schemazeichnung mit Füllkörpern gezeigt. In jedem MR werden 26,6 l Flüssigkeit gehalten (Regelung über Füllstandsmessung). Die

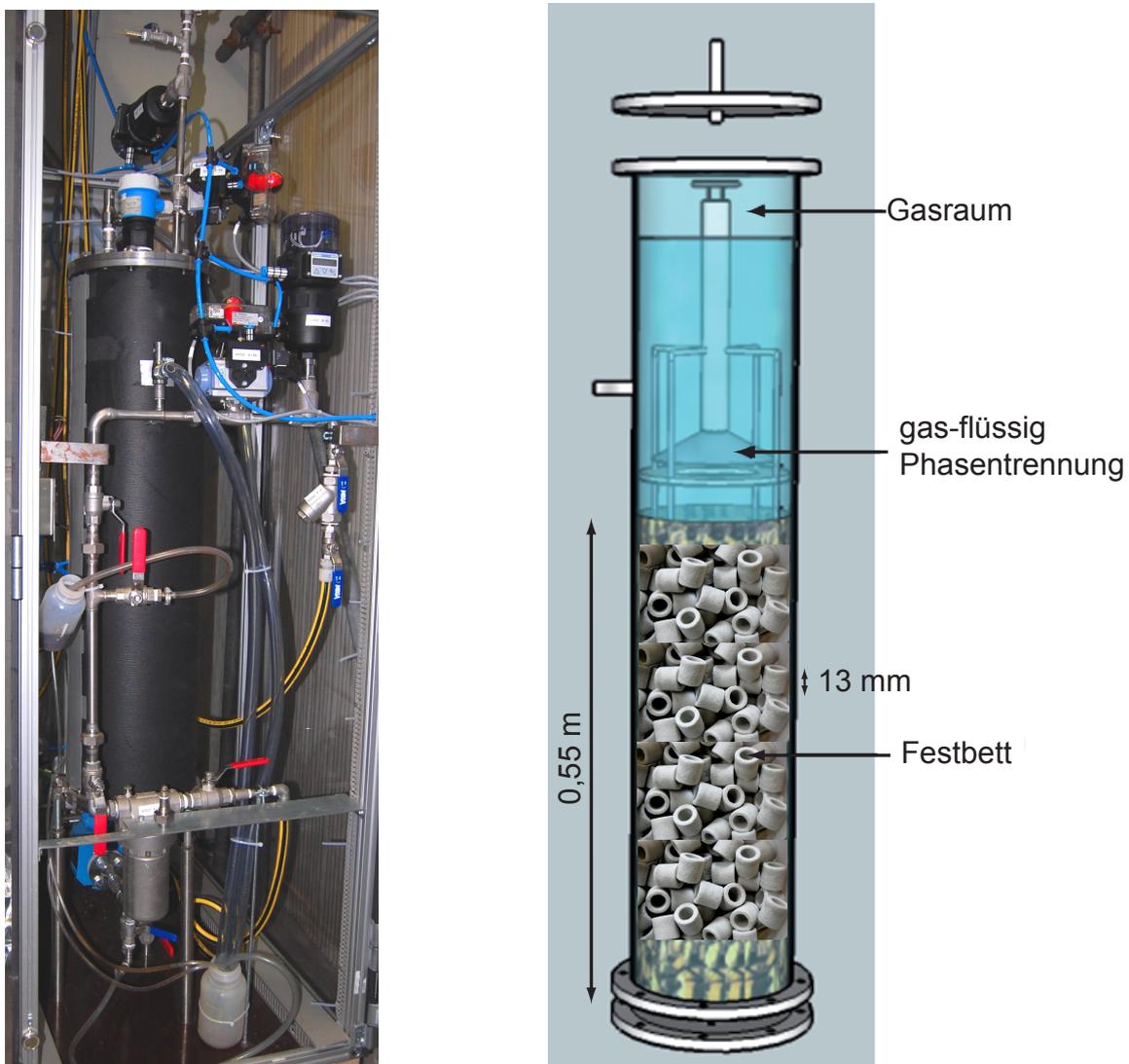


Abbildung 4.12.: Links: Methanogenesereaktor mit Heizmanschette. Rechts: Aufbau eines MR mit Füllkörperschüttung.

Höhe der Füllkörperschüttung beträgt 0,55 m. Eine interne Rezirkulation der Flüssigkeit sorgt

für Durchmischung (Aufstrom). Die Umwälzpumpe pumpt im Wechsel 5 Minuten einen Volumenstrom von etwa 1,0 l/min von unten in der Reaktor und steht anschließend 5 Minuten.

Die Temperatur im Reaktor wird auf 37 °C geregelt. Die Heizung erfolgt über eine elektrische Heizmanschette. Geregelt wird über eine Zweipunktregelung nach der Temperatur in der Flüssigkeit. Der Temperaturfühler sitzt etwa in der Mitte der Füllkörperschüttung.

Die Methanogenesereaktoren können bis zu einem Druck von 9 bar (abs) betrieben werden. Das Druckniveau wird über ein Regelventil gehalten. Dieses öffnet, sobald der Druck einen Soll-Druck überschreitet und der Füllstand unterhalb einer Soll-Höhe liegt.

Jeder MR wird halb-kontinuierlich betrieben, d.h. alle 6 h wird HR-Flüssigkeit zugegeben und MR-Flüssigkeit entnommen.

Im MR1 wurden Untersuchungen zur Druckauswirkung auf den Prozess sowie zum Entspannen und Rückführen von MR-Flüssigkeit (Flash) durchgeführt. Im MR2 wurde die Raumbeladung (zugegebenes Substratvolumen) variiert. Im Folgenden beziehen sich die Untersuchungen auf MR1, der der Einfachheit halber MR genannt wird. Die experimentellen Untersuchungen sind detailliert in [94], [92] und [98] beschrieben.

Online Messtechnik

Während der Versuche wurden pH-Wert, Druck und Temperatur der Methanreaktoren (pH-Sensor: Endress+Hauser CPS11D; Drucksensor: Endress+Hauser Ceraphant T PTC 31; Temperatursensor: Greisinger GTF 103 Pt100) mit Labview 11.0.1 (National Instruments, USA) ausgelesen und aufgezeichnet. Die MR-Flüssigkeit der Methanreaktoren wurde alle zwei Tage auf CSB-, Zucker-, Alkohol- und Ammoniumstickstoff-Gehalt sowie auf den Gehalt an flüchtigen organischen Säuren- und Karbonaten hin analysiert. Die gesammelte HR-Flüssigkeit wurde ebenfalls einmal wöchentlich diesen Analysen unterzogen. Der Gehalt an organischer Trockensubstanz (oTS), flüchtigen organischen Säuren, Zucker und Alkohol in der Maissilage wurde wöchentlich bestimmt.

Die Hauptkomponenten der Gasströme (CH_4 , CO_2 und H_2) wurden täglich spektroskopisch unter Atmosphärendruck analysiert (Biogasanalysator der Fa. Sick-Maihak). Die aus HR und MR austretenden Gasströme wurden gesammelt, und einmal täglich wurde das Volumen mit einem Gaszähler (Fa. Ritter TG20/4) bestimmt und auf Normbedingungen umgerechnet (trocken). Die Analysemethoden sind in Anhang D dargestellt.

Für zeitlich höher aufgelöste Messungen (stündlich bzw. pro Ventilöffnung) wurden Gasbeutel genommen und gaschromatografisch analysiert. Diese Analyse war spektroskopisch nicht möglich, da das Probenvolumen nicht ausreichend war. Die Probenahme für die Analyse der Hauptkomponenten (Methan, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff) erfolgte über inerte Gasbeutel aus Aluminium mit einer Innenbeschichtung aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen (Tecobag, Fa: Tesseraux).

4.3.2. Methodik

Durch die halbkontinuierliche Betriebsweise des MR entspricht die Gasproduktion zwischen zwei Fütterungen der eines Batch Prozesses. Das produzierte Gas gelangt in den Gasraum und erhöht dort den Druck bis das automatisierte Ventil öffnet und Gas ausströmt. Ein typischer Druckverlauf über einen Batchzyklus ist in Abbildung 4.13 gezeigt.

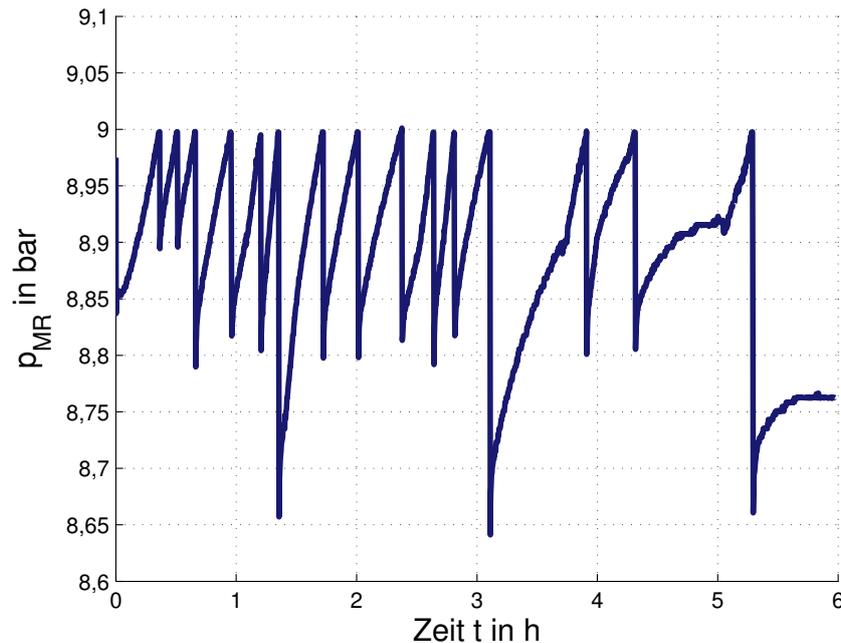


Abbildung 4.13.: Typischer Druckverlauf im Gasraum des Methanogenesereaktors (aufgenommen am 23.10.2012, 16:30 - 22:30 Uhr, $B_R = 10 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$)

Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit der Druckverlauf Rückschlüsse auf die Gasproduktion im MR zulässt. Des Weiteren erfolgt der Versuch, aus dem Verlauf Aussagen zum transportlimitierenden Schritt zu gewinnen.

Nach einer Fütterung gibt es eine Ruhephase von einigen Minuten. Danach steigt der Druck an und das Regelventil öffnet in Abständen von etwa 10 min. Nach etwa 3 Stunden wird dieser Abstand deutlich gröSSer, bis die Gasproduktion nach ca. 5 Stunden zum Erliegen kommt. Da das Gasraumvolumen bekannt ist, kann der Druckverlauf in eine Stoffmenge umgerechnet werden.

$$n_{i,prod} = \frac{y_i p_{MR} V_{gas}}{ZTR} \quad (4.8)$$

Dafür wird eine konstante Temperatur von 37 °C und ein Realgasfaktor nach GERG-2004 von $Z = 0,98$ (Gasmischung von 25 % mol.-CO₂ und 75 mol.-% CH₄ bei 9 bar, berechnet mit GasCalc[®], nach [57]) angenommen. Die Gaszusammensetzung ändert sich zwischen zwei Fütterungen um weniger als 1 mol.-% (siehe auch Abschnitt 4.3.2), weshalb ein konstanter Realgasfaktor gerechtfertigt scheint. GERG-2004 ist nur bis 20 mol.-% CO₂ an Messdaten angepasst. Da der Realgasfaktor Z jedoch sehr nahe bei 1 liegt, erscheint eine Anwendung unkritisch.

Bei jedem Öffnen des Ventils strömt Gas aus dem Reaktor. Um dieses Gas in der Produktion zu berücksichtigen, wird der Druckabfall zur aufgezeichneten Druckkurve hinzugezählt. Die so gebildete Druckkurve steigt kontinuierlich an und kann über Gl. (4.8) in eine Gasproduktion umgerechnet werden. Dieses Vorgehen ergibt eine Gasproduktionskurve, wie sie in Abbildung 4.14 gezeigt ist.

Solche Gasproduktionsverläufe werden im Folgenden zur Untersuchung des geschwindigkeitsbe-



Abbildung 4.14.: Aus dem Druckverlauf berechnete produzierte Stoffmenge (aufgenommen am 23.10.2012, 16:30 - 22:30 Uhr, $B_R = 10 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{kg})$)

stimmenden Schrittes der Produktbildung im MR herangezogen. Die Arbeitshypothese ist, dass der Verlauf von n_{prod} durch den limitierenden Prozess (Bildung oder Transport) bestimmt ist. Bei näherer Betrachtung enthält der Verlauf der Gasproduktion eine weitere Information. Nach Öffnen des Regelventils und dem dadurch verursachten Druckabfall kommt es zu einer verstärkten Desorption von Gas aus der Flüssigkeit. Im gezeigten Verlauf wird das beispielhaft nach 4 h 20 min sichtbar. In Abbildung 4.15 ist der Bereich vergrößert dargestellt. In diesem Verlauf der Gasproduktion spiegelt sich die Desorptiongeschwindigkeit des Gases aus der Flüssigkeit und damit der flüssig-gas Transportschritt wider. Es wird versucht, durch eine Auswertung der Kurve einen Wert für k_{flA} abzuleiten (Kap. 3.4.3).

Diskussion der Methodik

Im Folgenden werden mögliche Einflüsse auf den aufgenommenen Gasproduktionsverlauf diskutiert, die eine Auswertung und Rückschlüsse auf Bildung und Transport beeinträchtigen könnten. Dazu gehören ein möglicher Temperatureinfluss, eine zeitlich nicht konstante Gaszusammensetzung und ein nicht linearer Zusammenhang zwischen Druckabfall und ausgeströmter Gasmenge.

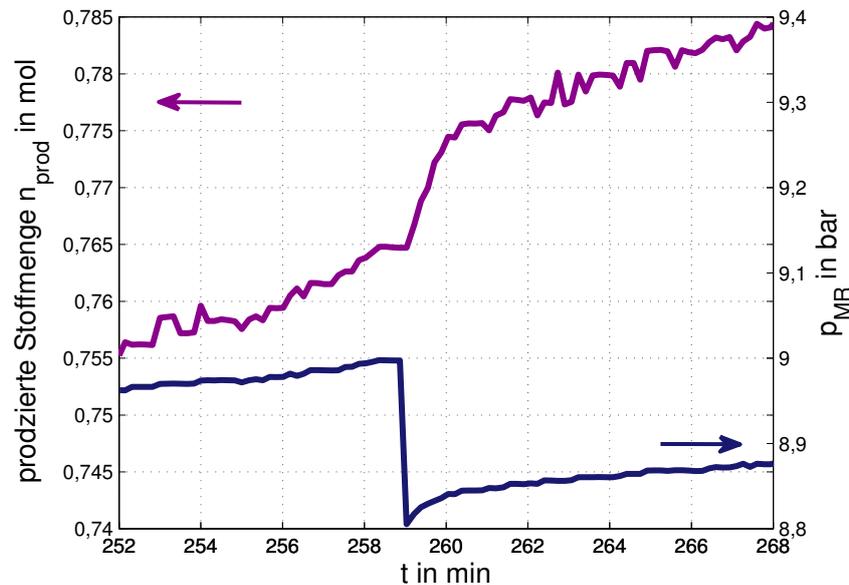


Abbildung 4.15.: Desorptionsverhalten nach Öffnen des Druck-Regelventils.

Temperatureinfluss

Nach 5 h 10 min kommt es bei dem betrachteten Batchzyklus nach einem Plateau der Gasbildung nochmals zu einem linearen Anstieg. In Abbildung 4.16 wird deutlich, dass ein solcher Anstieg kurz nach Einschalten der Heizmanschette auftritt.

Die Heizmanschette erwärmt den Edelstahlmantel des Reaktors und mit nur kurzer Verzögerung auch die Gasphase, in der daraufhin der Druck ansteigt. Da die Flüssigphase eine deutlich höhere Wärmekapazität und Masse aufweist dauert die Erwärmung der Flüssigkeit bis zur Soll-Temperatur deutlich länger. Ein Anstieg des Drucks in Folge einer Temperaturerhöhung um 0,1 bar lässt auf eine Temperaturerhöhung von etwa 3 °C schließen.

Die Temperaturschwankungen erschweren es, Rückschlüsse aus der Gasproduktionskurve zu ziehen, da durch sie der Verlauf der Kurve verändert wird. Die Ein- und Ausschaltzeitpunkte der Heizmanschette sind bei den Zyklen unterschiedlich, so dass sich dadurch ein statistisch verteilter Fehler ergeben sollte, der sich bei der Auswertung von mehreren Kurven nivellieren sollte. Die Kurvenverläufe unterscheiden sich dadurch und auch durch die nicht gleichbleibende Aktivität der Mikroorganismen. Dies ist in Abbildung 4.17 veranschaulicht.

Die Variation der Kurven bewirkt eine gewisse Schwankungsbreite der aus ihrem Verlauf ermittelten Werte. Daher werden im Folgenden immer mehrere Kurven ausgewertet und Mittelwerte sowie Schwankungsbreiten ermittelt.

Gaszusammensetzung zwischen zwei Fütterungen

In vorigen Kapiteln (4.1 und 4.2) wurden Methan und Kohlenstoffdioxid getrennt betrachtet. Hier wurde deutlich, dass sich die Gase, beispielsweise in Bezug auf ihre Löslichkeit und Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel stark unterschiedlich verhalten. Durch unterschiedlich schnelle

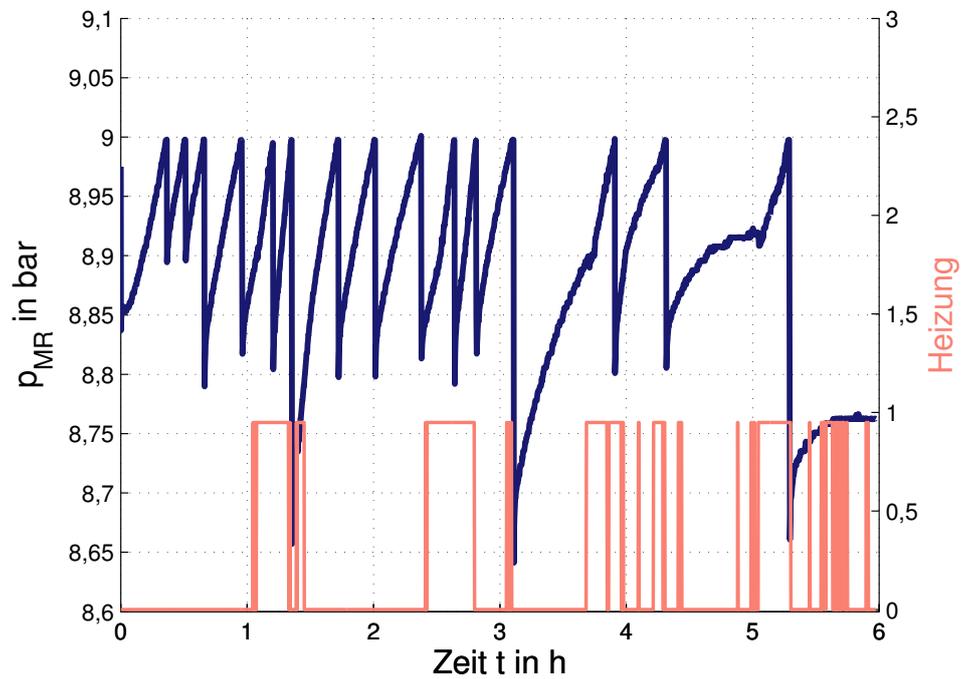


Abbildung 4.16.: Typischer Druckverlauf im Gasraum des Methanogenesereaktors und Einschaltzyklen der Heizmanschette (aufgenommen am 23.10.2012, 16:30 - 22:30 Uhr, $B_R=10 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$)

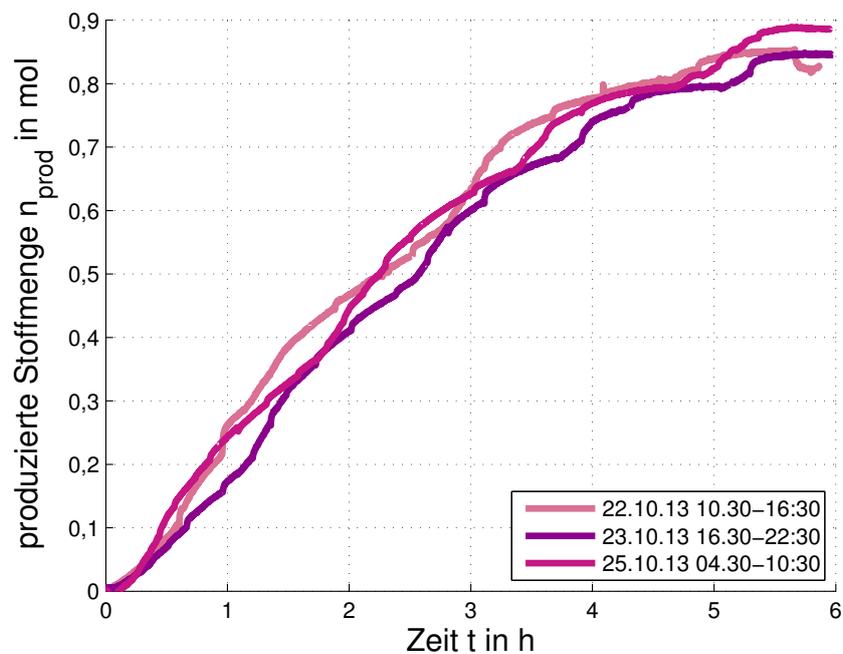


Abbildung 4.17.: Gasproduktionsverläufe von drei Batchzyklen.

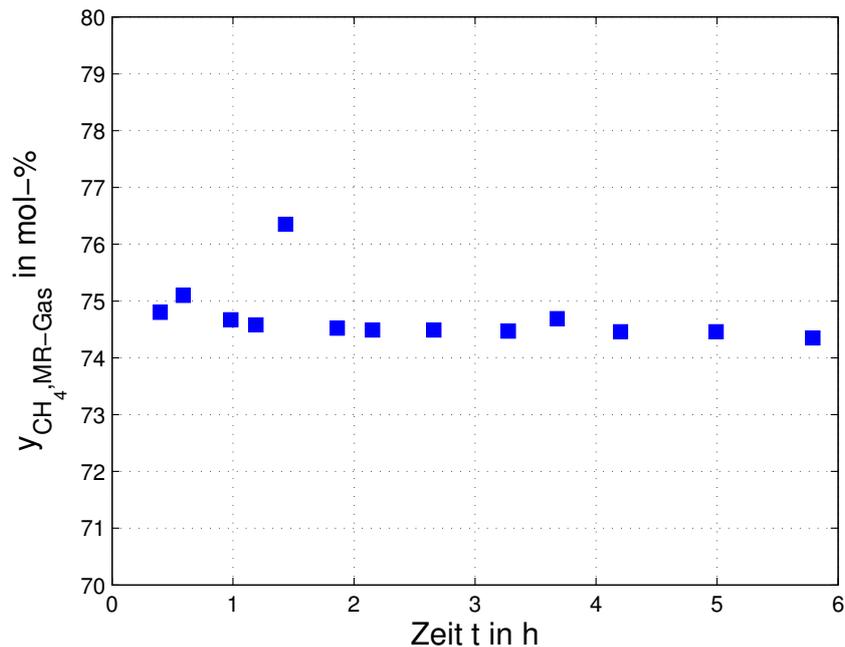


Abbildung 4.18.: Methananteil im ausströmenden Gas zwischen zwei Fütterungen (aufgenommen am 23.10.2012, 10:30 - 16:30 Uhr, $B_R = 10 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$).

Transportprozesse wäre daher auch eine Entmischung der Gase denkbar. In diesem Fall wäre die Betrachtung einer Gasproduktionskurve nicht für beide Gase aussagekräftig, sondern müsste durch eine kontinuierliche Gasanalyse erweitert werden. Eine solche Gasanalyse des ausströmenden Gases zwischen zwei Fütterungen ist in Abbildung 4.18 gezeigt.

Hier zeigt sich, dass der Methangehalt während des betrachteten Zeitraumes (bis auf einen Ausreißer) konstant bei knapp unter 75 mol.-% liegt. Das analysierte Gas wurde für die Analyse vorgetrocknet. Der Rest setzt sich aus Kohlenstoffdioxid und etwa 0,5 - 1 mol-% Wasserstoff zusammen. Es wurden zudem in Stichprobemessungen etwa 350 ppm Schwefelwasserstoff detektiert.

Die konstante Gaszusammensetzung zwischen zwei Fütterungen erlaubt es, die Hauptgase Methan und Kohlenstoffdioxid gemeinsam zu betrachten und den Verlauf der Druckkurve als ein MaSS für die gesamte Gasproduktion zu verwenden.

Gasproduktionskurve im Vergleich zum aufgefangenen Gasvolumen

Neben der Gasqualität wurde auch die Menge des aus dem Reaktor ausströmenden Gases aufgenommen (Messmethode siehe D.3). Die jeweils aufgefangenen Stoffmengen für einen Batchzyklus sind in Abbildung 4.19 gezeigt. Die aufgefangene Stoffmenge liegt deutlich über der aus dem Druckverlauf berechneten Stoffmenge. Das deutet darauf hin, dass während der Ventilöffnung bereits Gas aus der Flüssigkeit desorbiert. Entweicht Gas aus der Flüssigphase bei geöffnetem Ventil ist dieses im Druckverlauf nicht sichtbar. Dieses Verhalten wurde auch bei den in Kapitel 4.1 beschriebenen Versuchen beobachtet.

Diese „unsichtbare“ Stoffmenge kann über einen Faktor ξ berücksichtigt werden:

$$\xi = \frac{n_{prod,V}}{n_{prod,p}} \quad (4.9)$$

Die tatsächlich produzierte Stoffmenge $n_{prod,V}$ wird aus dem insgesamt während eines Batchzyklus aufgefangenen Gasvolumen V_{prod} berechnet (bei T_U und p_U). Ein mit dem konstanten Faktor ξ korrigierter Verlauf von $n_{prod,p}$ scheint den Gasproduktionsverlauf zutreffend wieder zu geben (Abbildung 4.20). Daher wird die Gasproduktion im Folgenden in oben gezeigter Weise aus dem Druckverlauf berechnet.

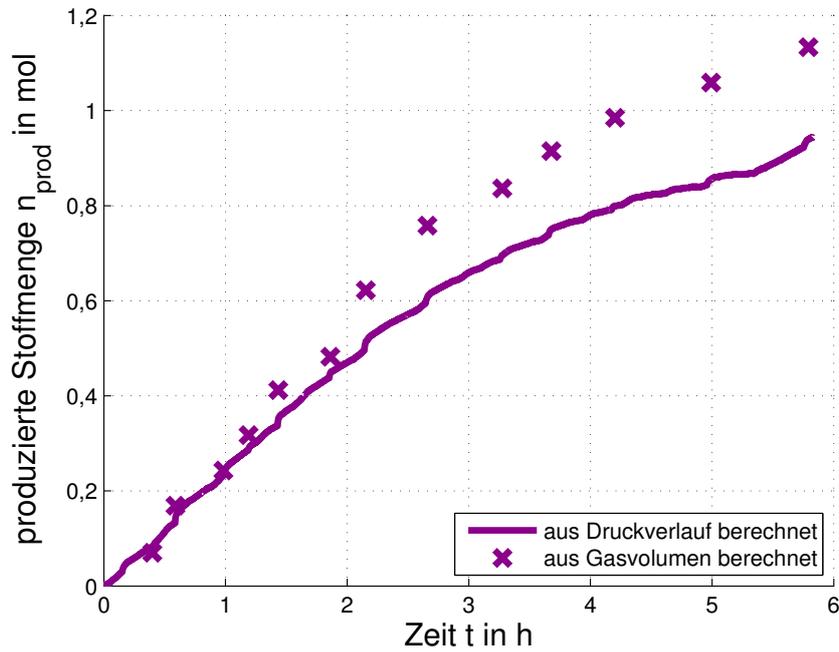


Abbildung 4.19.: Über den Druckverlauf berechnete produzierte Stoffmenge im Vergleich zur aus dem aufgefangenen Volumen bestimmten Stoffmenge (aufgenommen am 23.10.2012, 10:30 - 16:30 Uhr, $B_R=10$ kg CSB/(m³d)).

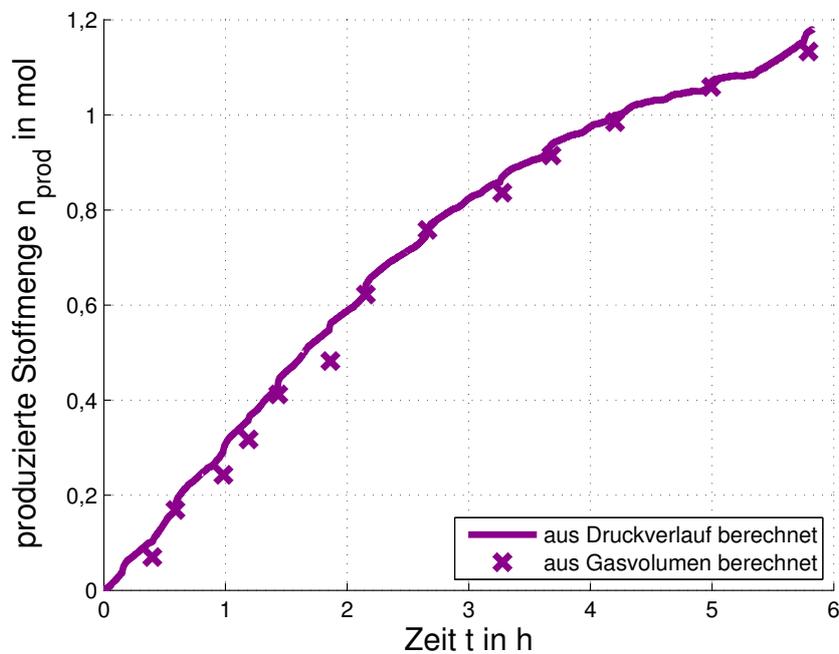


Abbildung 4.20.: Über den Druckverlauf berechnete und mit $\xi=1,25$ korrigierte produzierte Stoffmenge im Vergleich zu der aus dem aufgefangenen Volumen bestimmten Stoffmenge (aufgenommen am 23.10.2012, 10:30 - 16:30 Uhr, $B_R=10$ kg CSB/(m³d)).

4.3.3. Untersuchung zum Antransport der Edukte in der Flüssigphase

Der Antransport der Edukte an die Mikroorganismen setzt sich aus dem konvektiven Antransport in der Flüssigkeit sowie dem diffusiven Transport innerhalb des Biofilms zusammen (vgl. Kap. 3.4.1). Die Vorgänge innerhalb des Biofilms konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht werden, da kaum Informationen zur Struktur und Dicke des Biofilms vorliegen. Daher wurden nur Untersuchungen zum Antransport in der Flüssigphase durchgeführt, und deren Erkenntnisse werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

Vorgehen

Die Flüssigkeit im Methanogenesereaktor umströmt die biofilmbewachsenen Festkörper. Sie wird mit einer Umwälzpumpe in Zyklen von 5 min mit einem Volumenstrom von 1,0 l/min umgepumpt, wodurch die in der Flüssigphase vorliegenden Edukte an den Biofilm gelangen. Eine Variation der Strömungsgeschwindigkeit führt zu einer Änderung des Stoffüberganges von der umlaufenden Flüssigkeit an den Biofilm (Sherwood Zahl in Gl. (3.60)). Falls dieser Stofftransportschritt geschwindigkeitsbestimmend für die Gasproduktion wäre, müsste sich eine stärkere Anströmung in einer veränderten Gasproduktionskurve äußern.

Um das zu prüfen, wurden die Leistung und die Frequenz der Umwälzpumpe gemäß Tab. 4.2 variiert.

Ergebnisse und Diskussion

Die in Abbildung 4.21 gezeigten Gasproduktionsverläufe lassen keinen systematischen Einfluss der umwälzbedingungen der Flüssigkeit auf die Gasproduktion erkennen. Die kontinuierliche Durchmischung am 24.10.12 führte zu einer schlechteren Temperaturregelung, was sich an relativ langen, linearen Rampen zeigt. Durch manuelle Regelung konnte der Effekt am 25.10.12 und am 26.10.12 vermindert werden.

Ein schnellere Gasproduktion durch eine etwaige Verbesserung des konvektiven Antransportes bei kontinuierlicher Durchmischung ist nicht ersichtlich.

Am 25.10.12, an dem die stärkste Durchmischung angewandt wurde, wurde aus ungeklärter Ursache weniger Gas produziert. Denkbar ist ein negativer Einfluss der hohen Strömungsgeschwindigkeit auf die Struktur des Biofilms oder die Mikroorganismen im Biofilm.

Ein steilerer Anstieg der Gasproduktionskurve, der auf eine Verbesserung des konvektiven Stofftransportes hinweisen würde, konnte durch keine Einstellung erreicht werden. Dies legt den Schluss nahe, dass der konvektive Antransport der Edukte in der Flüssigphase nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Gasproduktion ist.

Tabelle 4.2.: Versuchseinstellungen zur Untersuchung des Antransportes der Edukte in der Flüssigphase

Datum und Zeitraum	Einstellung der Umwälzpumpe
22.10.12, 10:30 - 16:30 Uhr	5 min bei 1,0 l/min 5 min aus
23.10.12 10:30 - 16:30 Uhr	2 min bei 1,0 l/min 8 min aus
24.10.12 10:30 - 16:30 Uhr	kontinuierlich 1,0 l/min
25.10.12 10:30 - 16:30 Uhr	kontinuierlich 1,65 l/min
26.10.12 10:30 - 16:30 Uhr	kontinuierlich 0,5 l/min

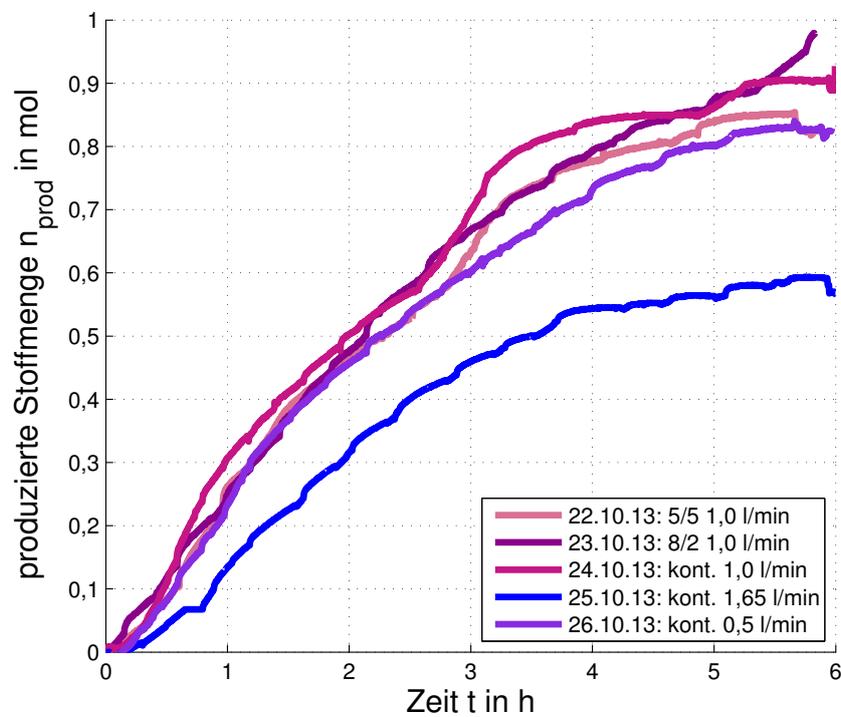


Abbildung 4.21.: Gasproduktionskurven bei unterschiedlichen Durchmischungsbedingungen.

4.3.4. Untersuchung zum Abtransport der Produkte

Der Abtransport der gasförmigen Produkte wird durch den flüssigseitigen Transportwiderstand vor der Flüssig-Gas Grenzfläche limitiert (siehe Kap. 3.4.3).

Um quantitative Aussagen über den Flüssig-Gas Stofftransportschritt zu gewinnen, wurde der Druckanstieg direkt nach Öffnen des Druckventils herangezogen (siehe auch Abb. 4.15). Eine Anpassung des theoretischen Verlaufs nach Gleichung (3.91) an den experimentell ermittelten Verlauf ergibt Werte für $k_{fl}A$.

Vorgehen

Es wurde die integrale Stoffmengenbilanz für Methan im Gasraum GR im Methanogenesereaktor direkt nach einer Öffnung des Druckventils aufgestellt. Der Bilanzraum ist in Abbildung 4.22 verdeutlicht.

$$\frac{d n_{CH_4,GR}}{dt} = {}^n \Phi_{CH_4,ein} - {}^n \Phi_{CH_4,aus} \quad (4.10)$$

Das Druckventil sei zum Zeitpunkt der Bilanzierung geschlossen, so dass kein Gas den Reaktor

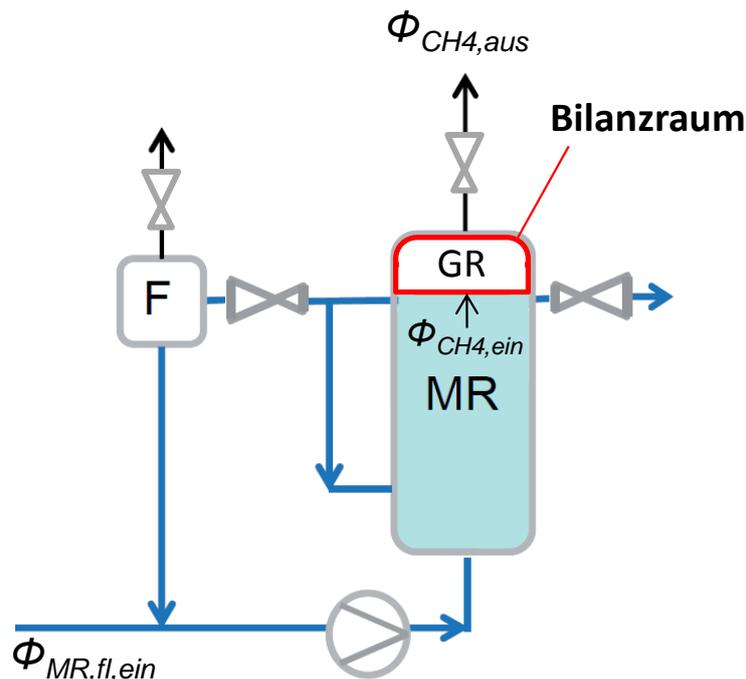


Abbildung 4.22.: Verdeutlichung des Bilanzraums für die integrale Bilanz von Methan im Gasraum des MR.

verlässt und ${}^n \Phi_{CH_4,aus} = 0$ gilt.

Mit einer realen Beschreibung der Gasphase wird die Bilanz zu:

$$\frac{V_{GR}}{ZRT_{GR}} \frac{d p_{CH_4}}{dt} = {}^n \Phi_{CH_4,ein} - 0 \quad (4.11)$$

Das Gas, das während der ersten Minuten nach Ventilöffnung aus der Flüssigphase in den Gasraum des MR einströmt und darin eine Druckerhöhung bewirkt, desorbiert durch die Druckabsenkung aus der Flüssigkeit. Die Dauer des desorptiven Druckanstiegs beträgt nur wenige Minuten, so dass die Gasbildung $n\Phi_{prod}$ während dieser Zeit näherungsweise = 0 gesetzt wird. (siehe auch Betrachtungen in Kapitel 4.3.2 sowie Abbildung 4.15). Der Gasstrom ist durch den flüssig-gas Stofftransport bestimmt und also bis auf das Vorzeichen gleich dem Ausdruck in Gl. (3.91):

$$\frac{dn}{dt} = -k_{i,fl} A_{fl,gas} \left(\frac{c_{i,gas}}{H'_{i,lm}} - c_{i,fl} \right) \quad (4.12)$$

Mit dem einheitenlosen Henrykoeffizienten $H'_{i,lm} = H_{i,lm} \cdot (\widetilde{M}_{lm} 10^3) / (\rho_{lm} RT)$ aus Gl. (3.80), $n = pV / (Z RT)$ und $c_{gas} = p \cdot 10^3 / (RT)$ (c in mol/l) lässt sich die Druckerhöhung (in Pa) schreiben als:

$$\frac{dp_{CH_4}}{dt} = k_{fl} A \frac{ZRT_{GR}}{V_{GR}} \left(\frac{p_{CH_4}(t) \cdot 10^{-6}}{H_{CH_4,lm}} \frac{\rho_{lm}}{\widetilde{M}_{lm}} - c_{CH_4,fl}(t) \right) \quad (4.13)$$

Die zeitabhängige Konzentration von Methan in der Flüssigkeit $c_{CH_4}(t)$ wird messtechnisch nicht erfasst. Sie kann aber über eine Bilanz des Methans im gesamten MR $n_{CH_4,MR}$, zu einem Zeitpunkt an dem das Druckventil geschlossen ist und die Fütterungspumpe nicht läuft, berechnet werden.

Dafür wird angenommen, dass die Flüssigphase in ausreichender Entfernung von einer Grenzfläche vollständig durchmischt ist ($c_{CH_4,fl} \neq f(x, y, z)$). Das scheint durch die Erkenntnisse in Kapitel 4.3.3 gerechtfertigt. Das in der Flüssigphase vorliegende Methan teilt sich in einen gelöst vorliegenden $n_{CH_4,fl}$ und einen in Blasen vorliegenden Anteil $n_{CH_4,bl}$ auf.

Die Bilanz des Methans im gesamten MR ist dann

$$n_{CH_4,MR}(t) = n_{CH_4,GR}(t) + c_{CH_4,fl}(t)V_{fl}(t) + n_{CH_4,bl}(t) \quad (4.14)$$

Weiterhin wird nun angenommen, dass der Anteil von Methan in Blasen vernachlässigbar ist ($n_{CH_4,gas} = n_{CH_4,GR} + n_{CH_4,bl} \approx n_{CH_4,GR}$). Blasen entstehen spontan nach der Druckabsenkung und bewegen sich zur Flüssigkeitsoberfläche, wo das enthaltene Gas in den Gasraum übergeht. Da die Flüssigphase gut durchmischt ist und Phasengleichgewicht herrscht (Kap.4.3.3) wird davon ausgegangen, dass nach der Desorption keine Blasen in der Flüssigphase verbleiben. Der Anteil des Methans, der in Blasen vorliegt entspricht demnach maximal dem desorbierenden Gas nach einer Ventilöffnung. Ein Druckanstieg im Gasraum von 0,02 bar ist typisch nach einer Ventilöffnung und entspricht einer Stoffmenge von $n_{CH_4,bl} = 0,006$ mol. Die Stoffmenge im Gasraum $n_{GR} = pV / (ZRT)$ liegt bei etwa 2,4 mol (9 bar, 7 l Gasraum, 37°C). Damit ist $n_{CH_4,bl} \ll n_{CH_4,GR}$ erfüllt.

Mit diesen Annahmen kann die Konzentration von Methan in der Flüssigphase $c_{CH_4,fl}(t)$ aus

einer einfachen Bilanz des Methans im gesamten MR berechnet werden:

$$c_{CH_4,fl}(t) = \frac{n_{CH_4,MR}(t) - n_{CH_4,GR}(t)}{V_{fl}} \quad (4.15)$$

Die gesamte Methanstoffmenge im Reaktor $n_{CH_4,MR}(t)$ ist für die Dauer der Desorption konstant und kann zu einem späteren Zeitpunkt t_{GGW} aus dem (dann wieder herrschenden) Phasengleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase berechnet werden.

$$\begin{aligned} n_{CH_4,MR}(t_{GGW}) &= n_{CH_4,GR}(t_{GGW}) + n_{CH_4,fl}(t_{GGW}) \\ &= \frac{V_{GR} p_{CH_4}(t_{GGW})}{ZRT_{GR}} + \frac{p_{CH_4}(t_{GGW}) \cdot 10^{-6} \rho_{lm}}{H_{CH_4,lm} \widetilde{M}_{lm}} \cdot V_{fl} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Wird Gleichung (4.15) in (4.13) eingesetzt sowie $n_{CH_4,GR} = p_{CH_4}(t) V_{GR}/(ZRT_{GR})$ gesetzt, ergibt sich eine inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung für p_{CH_4} :

$$\begin{aligned} \frac{dp_{CH_4}}{dt} &\stackrel{(4.15)}{=} k_{fl}A \frac{ZRT_{GR}}{V_{GR}} \left(\frac{p_{CH_4}(t) \cdot 10^{-6} \rho_{lm}}{H_{CH_4,lm} \widetilde{M}_{lm}} - \frac{(n_{CH_4,MR}(t_{GGW}) - n_{CH_4,GR}(t))}{V_{fl}} \right) \\ &= k_{fl}A \frac{ZRT_{GR}}{V_{GR}} \\ &\quad \left(\frac{p_{CH_4}(t) \cdot 10^{-6} \rho_{lm}}{H_{CH_4,lm} \widetilde{M}_{lm}} - \frac{n_{CH_4,MR}(t_{GGW})}{V_{fl}} - \frac{p_{CH_4}(t)V_{GR}/(ZRT_{GR})}{V_{fl}} \right) \\ &= -\frac{k_{fl}A}{V_{fl}} \frac{ZRT_{GR}}{V_{GR}} n_{CH_4,MR}(t_{GGW}) \\ &\quad + \left(k_{fl}A \frac{ZRT_{GR}}{V_{GR}} \frac{10^{-6} \rho_{lm}}{H_{CH_4,lm} \widetilde{M}_{lm}} + \frac{k_{fl}A}{V_{fl}} \right) p_{CH_4}(t) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Diese Differentialgleichung kann numerisch gelöst werden (z.B. in Matlab mit einem ode45-Löser), mit dem Anfangswert aus der experimentell aufgenommenen Druckkurve und dem gemessenen Methananteil y_{CH_4} im Gas. Als Anfangswert wird der kleinste Druckwert gewählt, ab dem die Kurve wieder ansteigt. Die sich aus der Lösung der Differentialgleichung ergebende Kurve kann über eine nichtlineare Fehlerquadratminimierung (lsqnonlin) an die experimentelle Kurve angepasst werden, mit $k_{fl}A$ als Anpassungsparameter.

Eine solche Anpassung ist in Abbildung 4.23 gezeigt.

Der Verlauf des Drucks zeigt nach etwa 2 Minuten ein Plateau, danach steigt die Kurve wieder an. Für die Bestimmung von $k_{fl}A$ wurden daher nur die ersten Minuten verwendet. Werte für $k_{fl}A$ wurden für mindestens drei verschiedene Zeitintervalle zwischen 1 und 3 Minuten bestimmt. Durch dieses Vorgehen ergibt sich eine Schwankung der Werte von $k_{fl}A$.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.24 sind die in der beschriebenen Vorgehensweise bestimmten mittleren Werte von $k_{fl}A$ mit Standardabweichung für 10 Desorptionskurven im Zeitraum September/Oktober 2012 gezeigt. Die Werte sind im Anhang E.1 einzeln tabellarisch aufgeführt.

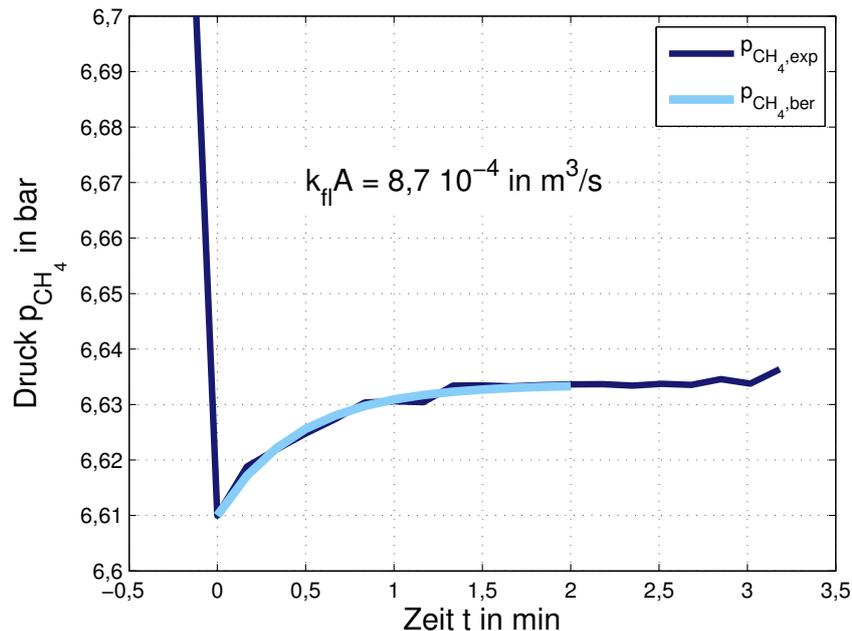


Abbildung 4.23.: Methanpartialdruck $p_{CH_4,exp}$ nach einer Ventilöffnung sowie über Anpassung berechneter Verlauf $p_{CH_4,ber}$ (aufgenommen am 24.10.2012, 14:20, $B_R=10$ kg CSB/(m³kg), $p_{MR} = 9$ bar)

Im Mittel über alle gezeigten Werte liegt der Stofftransportkoeffizient für den Flüssig-Gas-Transportschritt bei $(7 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ m³/s. Die Werte schwanken zwischen $3 \cdot 10^{-4}$ m³/s und $10 \cdot 10^{-4}$ m³/s.

Die gesamte Gasproduktion erstreckt sich über mehrere Stunden, während die Desorption in wenigen Minuten geschieht. Um einen quantitativen Vergleich der zeitlichen Grössenordnung der Prozesse zu ermöglichen, wurden für die in Abbildung 4.17 gezeigten gesamten Gasproduktionsverläufe (22.10.13 10:30 -16:30 Uhr, 23.10.13 16:30-22:30 Uhr und 24.10.13 04:30-10:30) hypothetische Werte für $k_{fl}A$ bestimmt.

Für den gesamten Gasproduktionsverlauf zwischen zwei Fütterungen ergibt sich $k_{fl}A = (2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ m³/s. Somit ist die Gasproduktion etwa 200-fach langsamer als die Desorption nach Ventilöffnung. Das legt den Schluss nahe, dass es für die Gasproduktion einen deutlich langsameren, geschwindigkeitslimitierenden Schritt gibt als den Abtransport der Produkte.

Ein weiterer Hinweis auf einen ungehinderten Abtransport der Produktgase ist die Beobachtung, dass die Umwälzzyklen von 5 Minuten nicht in der Gasproduktionskurve sichtbar sind.

4.3.5. Untersuchung zur Produktbildungsgeschwindigkeit

In Kapitel 3.4 wurde dargestellt, dass sich die Produktbildung aus den Schritten

- konvektiver Antransport der Edukte in der Flüssigphase
- diffusiver Antransport der Edukte im Biofilm

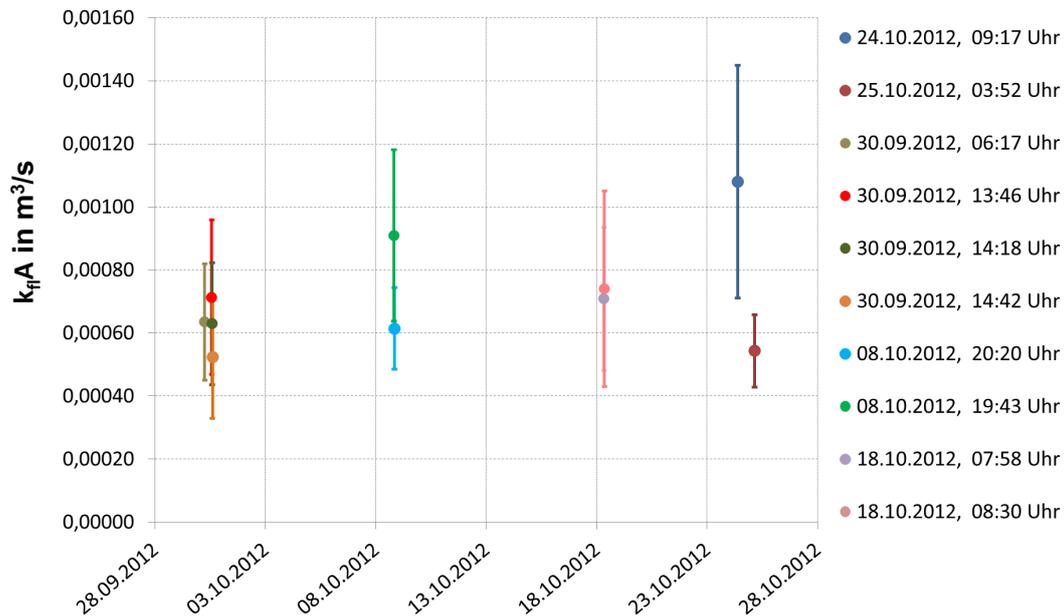


Abbildung 4.24.: Durch Anpassung an Desorptionskurven nach Ventilöffnungen bestimmte Flüssig-Gas-Stofftransportkoeffizienten k_{f1A} zu verschiedenen Zeitpunkten ($B_R=10$ kg CSB/(m³kg), $p_{MR} = 9$ bar)

- Reaktion
- Abtransport der gasförmigen Produkte

zusammensetzt. Aus den in den Abschnitten 4.3.3 und 4.3.4 gewonnenen Ergebnissen kann nun abgeleitet werden, dass der Verlauf der Gasproduktion durch den diffusiven Antransport im Biofilm und/oder durch die Reaktionskinetik bestimmt wird.

Durch eine Auswertung der Gasproduktionskurve wird im Folgenden versucht, Rückschlüsse auf eine scheinbare Reaktionskinetik zu ziehen um diese mit einer Literaturkinetik zu vergleichen [17]. Die dafür herangezogenen experimentellen Untersuchungen wurden im Zeitraum zwischen dem 16.10.12 und dem 07.11.12 im MR 2 (im Folgenden wieder MR genannt) durchgeführt, bei 9 bar Betriebsdruck und mit einer Raumbeladung $B_R = 10$ kg CSB/(m³d).

Vorgehen

Wie in Kapitel 3.4.2 dargelegt, ist der Essigsäureabbau der langsamste Schritt in der Methanbildung [17]. Daher erscheint es gerechtfertigt anzunehmen, dass alle Edukte als Essigsäure vorliegen. Es wird weiter angenommen, dass die Eduktkonzentration in der Flüssigphase im MR räumlich gleichmässig verteilt vorliegt $c'_{ac} \neq f(x, y, z)$. Die Annahme erscheint gerechtfertigt, da der Antransport der Edukte nicht limitierend für die Gasproduktion ist (siehe Kapitel 4.3.3).

Der Essigsäureabbau folgt dem kinetischen Ansatz (siehe auch Kapitel 3.4.2)

$$\frac{dc'_{ac}}{dt} = -r_{max} \cdot c'_{MO} \cdot \frac{c'_{ac}}{c'_{ac} + K_{1/2}} \quad (4.18)$$

Aus der Stöchiometrie der Abbaureaktion von Essigsäure zu Methan nach Reaktionsgleichung (3.62) ergibt sich $\nu_{CH_4,ac} = -1$. Zusätzlich wird ein Ausbeutekoeffizient $Y_{ac,MO} = 0,05$ für den Beitrag des Essigsäureabbaus zum Wachstum der Mikroorganismen berücksichtigt, bzw. ist die Methanausbeute $Y_{ac,CH_4} = 0,95$. Damit lässt sich die Kinetik des Essigsäureabbaus und der Methanbildung verknüpfen über:

$$\frac{dc'_{ac}}{dt} = - \frac{dn_{CH_4}}{dt} \frac{10^{-3} \widetilde{M}_{ac}}{Y_{ac,CH_4} V_{fl}} \quad (4.19)$$

Nach einer Fütterung (Zeitpunkt $t = 0$) liegt eine anfängliche Massenkonzentration $c'_{ac,0}$ vor. Die anfänglich vorhandenen Edukte im Methanogenesereaktor sind in erster Linie die mit der HR-Flüssigkeit eingebrachten Säuren und Alkohole. Eine Bilanzierung des gebildeten Methans ergab jedoch, dass darüber hinaus noch weitere Edukte vorliegen müssen, die zu Methan abgebaut werden (10 - 30 %) [96]. Dies könnten Partikel sein, die noch im MR hydrolysiert und versäuert werden oder nicht identifizierte gelöste Substanzen. Daher wird im Folgenden die anfängliche Eduktkonzentration $c'_{ac,0}$ nicht über die gemessenen Säuren bestimmt, sondern über das gebildete Methan berechnet.

Am Ende eines Batchzykluses kommt die Gasproduktion zum Erliegen. Es wird daher davon ausgegangen, dass sämtliche Nährstoffe abgebaut wurden, d.h. $U_{ac} = 1$. Aus der Menge des Methans im MR $n_{CH_4,batch}$ sowie des ausgeströmten Methans $n_{CH_4,prod}$ über den Zeitraum zwischen zwei Fütterungen ($0 < t < t_{batch}$) kann dann $c'_{ac,0}$ berechnet werden:

$$c'_{ac,0} = \frac{n_{CH_4,prod} 10^{-3} \widetilde{M}_{ac}}{V_{fl} Y_{ac,CH_4}} + n_{CH_4,batch} - n_{CH_4,0} \quad (4.20)$$

In (4.20) wird auch zu Beginn des Batchzyklus bereits vorliegende Methan $n_{CH_4,0}$ berücksichtigt. Die konstante Gaszusammensetzung über einen Batchzyklus (siehe Abb. 4.18) sowie die Annahme des Phasengleichgewichts (siehe Abschnitt 4.3.4) erlauben es, die Stoffmenge an Methan im MR zu Beginn eines Batchzyklus ($n_{CH_4,0}$) und am Ende ($n_{CH_4,batch}$) gleichzusetzen. Damit vereinfacht sich Gleichung (4.20) zu

$$c'_{ac,0} = \frac{n_{CH_4,prod}}{Y_{ac,CH_4} V_{fl}} 10^{-3} \widetilde{M}_{ac} \quad (4.21)$$

Die Integration des Essigsäureabbaus vom Startzeitpunkt direkt nach der Fütterung ($t = 0$) bis

zu einem Zeitpunkt $t < t_{batch}$ ergibt, unter Einbezug von Gleichung (4.21):

$$\begin{aligned} \int_0^t \frac{dc'_{ac}}{dt} dt &= c'_{ac}(t) - c'_{ac,0} \\ &= c'_{ac}(t) - \frac{n_{CH_4,prod}}{Y_{ac,CH_4} V_{fl}} 10^{-3} \widetilde{M}_{ac} \end{aligned} \quad (4.22)$$

bzw. unter Verwendung von Gl. (4.19):

$$\begin{aligned} \int_0^t \frac{dc'_{ac}}{dt} dt &= \int_0^t \left(- \frac{dn_{CH_4}}{dt} \frac{10^{-3} \widetilde{M}_{ac}}{Y_{ac,CH_4} V_{fl}} \right) dt \\ &= \frac{10^{-3} \widetilde{M}_{ac}}{Y_{ac,CH_4} V_{fl}} \int_t^0 \frac{dn_{CH_4}}{dt} dt \\ &= \frac{10^{-3} \widetilde{M}_{ac}}{Y_{ac,CH_4} V_{fl}} (n_{CH_4,0} - n_{CH_4}(t)) \end{aligned} \quad (4.23)$$

Zum Startpunkt $t = 0$, direkt nach der Fütterung, ist $n_{CH_4,0} = 0$. Gleichsetzen von Gleichung (4.22) und (4.23) und auflösen nach $c'_{ac}(t)$ ergibt

$$c'_{ac}(t) = (n_{CH_4,prod} - n_{CH_4}(t)) \frac{10^{-3} \widetilde{M}_{ac}}{Y_{ac,CH_4} V_{fl}} \quad (4.24)$$

Die zu einem späteren Zeitpunkt t ($t < t_{batch}$) in der Flüssigkeit noch vorliegende Essigsäure $c'_{ac}(t)$ kann somit aus dem bis zu diesem Zeitpunkt gebildeten Methan $n_{CH_4}(t)$ berechnet werden. Durch Gleichung (4.22) kann die Essigsäurekonzentration in der Abbaukinetik (4.18) ersetzt werden und die Methanbildung zwischen zwei Fütterungen dargestellt werden als

$$\frac{dn_{CH_4}}{dt} = r_{max} \cdot c'_{MO} \frac{Y_{ac,CH_4} V_{fl}}{10^{-3} \widetilde{M}_{ac}} \cdot \frac{n_{CH_4,prod} - n_{CH_4}(t)}{\left(K_{1/2} \frac{Y_{ac,CH_4} V_{fl}}{10^{-3} \widetilde{M}_{ac}} + (n_{CH_4,prod} - n_{CH_4}(t)) \right)} \quad (4.25)$$

Bestimmung von $r_{max} c'_{MO}$

Für hohe Eduktkonzentrationen $c'_{ac} \gg K_{1/2}$ verläuft die Produktbildung linear mit der Zeit (Reaktion 0. Ordnung) und unabhängig von $K_{1/2}$.

$$\frac{dc'_{ac}}{dt} = -r_{max} \cdot c'_{MO} \quad (4.26)$$

bzw.

$$\frac{dn_{CH_4,prod}}{dt} = r_{max} \cdot c'_{MO} \frac{Y_{ac,CH_4} V_{fl}}{10^{-3} \widetilde{M}_{ac}} \quad (4.27)$$

Aus diesem Grund kann $r_{max} c'_{MO}$ direkt aus der anfänglichen Steigung der (linearen) Gasproduktionskurve bestimmt werden.

Beispielhaft ist dies in Abbildung 4.25 wieder für den Batchzyklus am 23.10.2012 ab 10:40 Uhr gezeigt.

Die ersten 10 Minuten nach der Fütterung wurden nicht berücksichtigt, um sicher von einer homogenen Verteilung der Säuren ausgehen zu können. Für den betrachteten Batchzyklus wurde aus der Steigung der Wert $r_{max} \cdot c'_{MO} = 1,85 \cdot 10^{-4} \text{ kg}/(\text{m}^3\text{s})$ ermittelt.

Bestimmung von $K_{1/2}$

Ist die maximale Abbaugeschwindigkeit $r_{max} \cdot c'_{MO}$ ermittelt, kann in einem weiteren Schritt $K_{1/2}$ aus dem Koeffizientensatz für die beste Anpassung an die Gasproduktionskurve über den gesamten Batchzyklus bestimmt werden.

Die Differentialgleichung der Methanbildung (4.25) kann numerisch gelöst werden unter Beibehaltung des unbekanntes Parameters $K_{1/2}$. Dieser kann durch Anpassung an die Gasproduktionskurve über eine nichtlineare Fehlerquadratminimierung (lsqnonlin) bestimmt werden. Ein so angepasster Verlauf für den Batchzyklus vom 23.10.12 ab 10:40 Uhr ist in Abbildung 4.26 gezeigt.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Bestimmung der kinetischen Parameter der Gasproduktion wurden Gasproduktionskurven von Batchzyklen im Zeitraum 22.10.12 bis 07.11.2012 ausgewertet. Während dieser Zeit wurden dem Methanogenesereaktor pro Batch $2,9 \pm 0,2 \text{ l}$ Hydrolyseflüssigkeit zugeführt ($B_R = 9,8 \pm 0,3 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$). Das entspricht einem Verhältnis von $V_{in}/V_{MR} = 0,11 \pm 0,1$ für einen Batchzyklus. Aus einer Fütterung werden $0,9 \pm 0,05 \text{ mol}$ Methan gebildet. Daten der untersuchten Batchzyklen sowie Grafiken der angepassten Verläufe sind im Anhang E.2 aufgeführt.

Ergebnisse für $r_{max}c'_{MO}$

Für die Bestimmung von $r_{max} \cdot c'_{MO}$ wurde, um im Bereich des linearen Anstieg zu bleiben, jeweils ungefähr die erste Stunde der Gasproduktionskurve verwendet. In dieser Zeit findet etwa 1/3 des Abbaus statt. Die so bestimmten Werte für $r_{max} \cdot c'_{MO}$ sind in Abbildung 4.27 gezeigt. Die ermittelten Werte für $r_{max} \cdot c'_{MO}$ sind über den untersuchten Zeitraum relativ konstant und betragen im Mittel $(1,6) 10^{-4} \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ s})$ mit einer Standardabweichung von $0,2 10^{-4} \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ s})$.

Um die Güte der Bestimmungsmethode abzuschätzen, wurde eine Sensitivitätsanalyse des Einflusses der mit Annahmen bzw. Messfehlern behafteten Größen durchgeführt. Dafür wurden Z , T_{MR} (zur Berechnung von $n_{CH_4,prod}$), V_{GR} (und damit $V_{fl} = V_{MR} - V_{GR}$) und $Y_{ac,MO}$ um jeweils 10 % variiert. Die Auswirkung auf das ermittelte $r_{max}c_{MO}$ ist in Abbildung 4.28 gezeigt. Den stärksten Einfluss zeigt V_{fl} , das über einen Füllstandsmesser bestimmt wird. Ein Messfehler von 10 % würde eine Veränderung von $r_{max}c_{MO}$ um ca. 13 % bewirken. Diese Abweichung liegen jedoch in derselben Grössenordnung wie die natürliche Streuung, die durch die Variation der Kurvenverläufe verursacht wird (12,5 %). Die Berechnung scheint somit eher unempfindlich

gegen die Unsicherheiten der Annahmen und Messwerte zu sein.

Im ADM1 wird die maximale Reaktionsrate r_{max} als $9 \cdot 10^{-5}$ 1/s angegeben, bzw. im Bereich $4 \cdot 10^{-5}$ 1/s bis $20 \cdot 10^{-5}$ 1/s). Wird mit dieser Reaktionsrate aus $r_{max}c'_{MO}$ die Mikroorganismenkonzentration c'_{MO} bestimmt, ergibt sich $c_{MO} = 1,8$ kg/m³ bzw im Bereich 0,7 kg/m³ bis 4,5 kg/m³.

In der Literatur werden für anaerobe Festbett-Biofilmreaktoren bis zu 35 kg/m³ als mögliche Mikroorganismuskonzentrationen angegeben [40] [99]. Dass dieser Maximalwert in der Versuchsanlage nicht erreicht wird ist anzunehmen. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert liegt jedoch in einer realistischen Größenordnung.

Im vorliegenden Reaktor ist der Biofilm bzw. die Mikroorganismenbesiedelung der Füllkörper nicht untersucht. Daher sind nähere Aussagen über r_{max} und c'_{MO} zum momentanen Zeitpunkt nicht möglich.

Ergebnisse für $K_{1/2}$

Bei der Bestimmung von Werten für $K_{1/2}$ war zu berücksichtigen, dass bei manchen Batchzyklen eine Heizperiode am Ende der Batchdauer einsetzte. Dies ist an einem linearen Anstieg der Gasproduktionskurve erkennbar. Dieser Teil der Kurve wurde dann jeweils nicht betrachtet (letzte 30 - 60 min).

Die für $K_{1/2}$ ermittelten Werte sind in Abbildung 4.29 gezeigt, ein daraus ableitbarer Mittelwert beträgt $(0,09 \pm 0,05)$ kg/m³. Die Schwankung ist relativ hoch, die Spanne reicht von 0,03 kg/m³ bis 0,18 kg/m³. Im ADM 1 wird $K_{1/2} = 0,14$ kg/m⁻³ als mittlerer Wert angegeben, mit einer Spannbreite von 0,01 kg/m⁻³ bis 0,87 kg/m⁻³. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte liegen somit innerhalb des im ADM1 angegebenen Bereichs.

Hohe Werte von $K_{1/2}$ weisen tendenziell auf eine Diffusionslimitierung hin. Bei niedriger Eduktkonzentration in der Flüssigphase würde weniger Nährstoff zu den Mikroorganismen transportiert als diese umsetzen könnten. Dies würde die Gasbildung noch langsamer machen und das „Abknicken“ der Gasbildungskurve früher einsetzen lassen. Da die hier ermittelten Werte eher im unteren Bereich der angegebenen Schwankung liegen, scheint dies eher nicht der Fall zu sein. Eine Sensitivitätsanalyse des Einflusses der annahmenbehafteten Größen Z , T_{MR} , V_{GR} (bzw. $V_{fl} = V_{MR} - V_{GR}$), $Y_{ac,MO}$ und $r_{max}c'_{MO}$ auf den Wert von $K_{1/2}$ ist in Abbildung 4.30 gezeigt.

Den stärksten Einfluss zeigen, neben V_{fl} , noch $r_{max}c'_{MO}$ und Z . Die Abweichungen durch eine 10 %-ige Variation liegen aber ebenfalls innerhalb der natürlichen Streuung durch die Variation der Kurvenverläufe.

Die in dieser Arbeit bestimmten kinetischen Größen $r_{max}c'_{MO}$ und $K_{1/2}$ liegen demnach in einem realistischen Bereich. Falls eine Diffusionslimitierung der Edukte vorliegt ist diese nicht stark ausgeprägt. Die Produktbildung scheint der hauptsächlich geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Methanogenesereaktor zu sein.

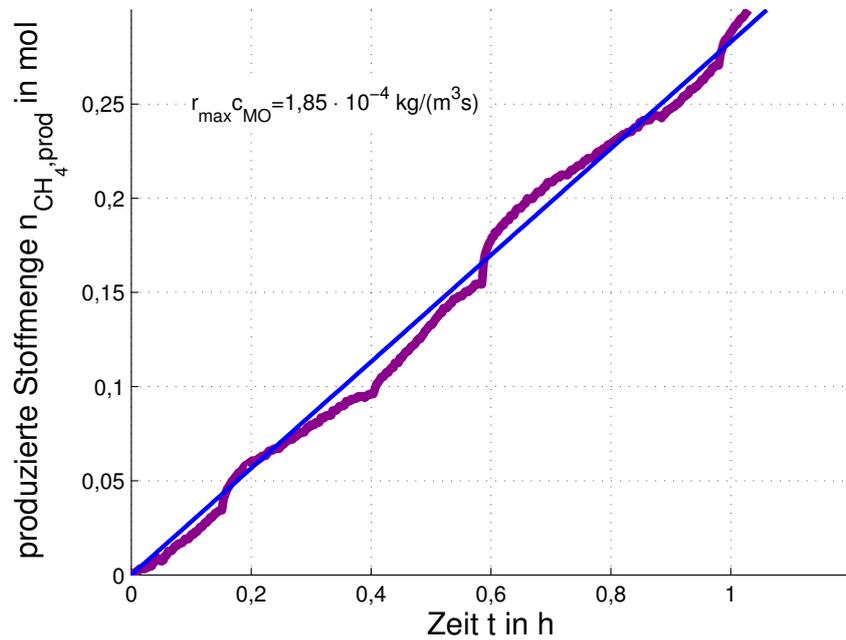


Abbildung 4.25.: Methanproduktion und angepasste Steigung $r_{\text{max}} \cdot c'_{\text{MO}}$ (aufgenommen am 23.10.2012 ab 10:40, $B_R=10 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$)

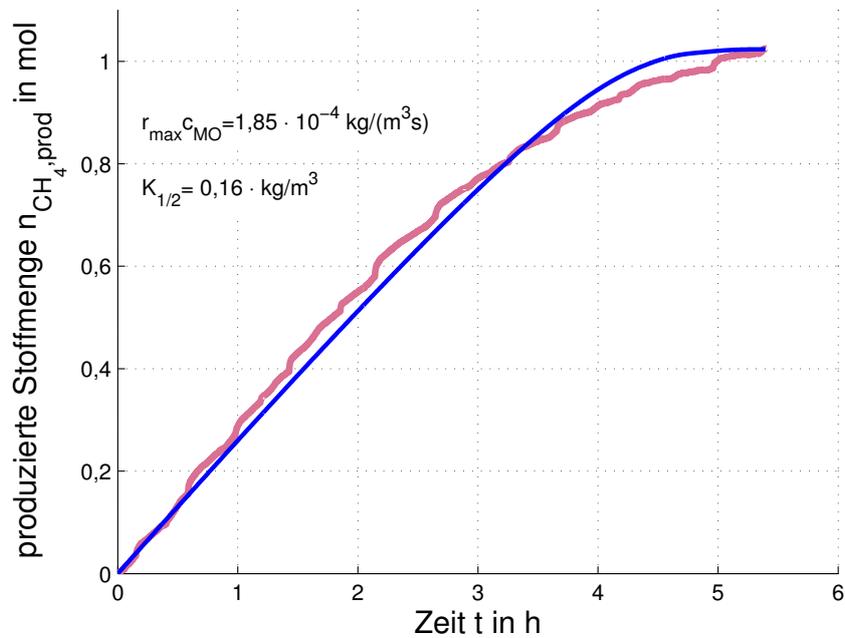


Abbildung 4.26.: Methanproduktion und angepasster Verlauf der Kinetik (Messwerte vom 23.10.2012 ab 10:40, $B_R=10 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$)

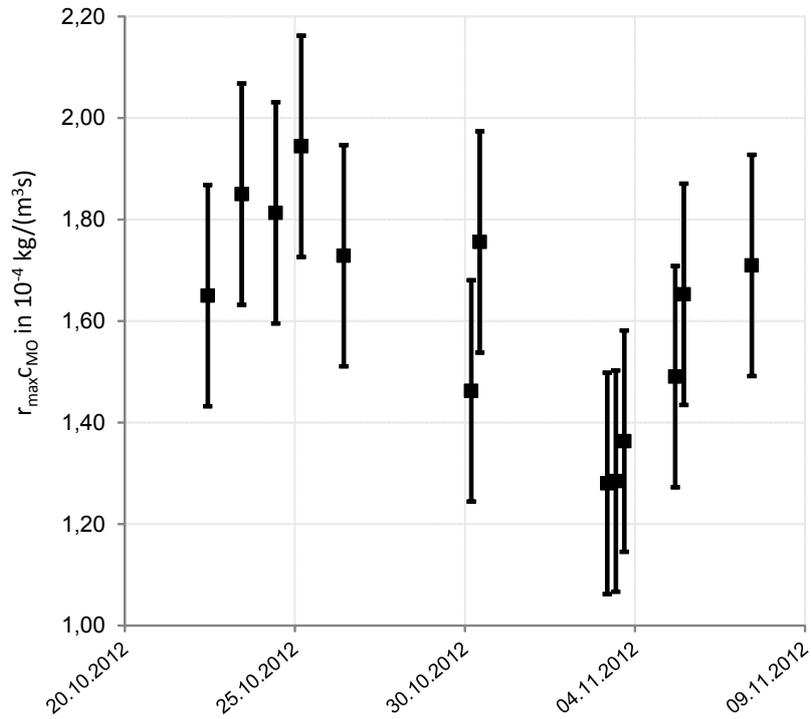


Abbildung 4.27.: Aus den anfänglichen Steigungen ($t < 1h$) der Gasproduktionskurven bestimmte Werte für $r_{max}c'_{MO}$.

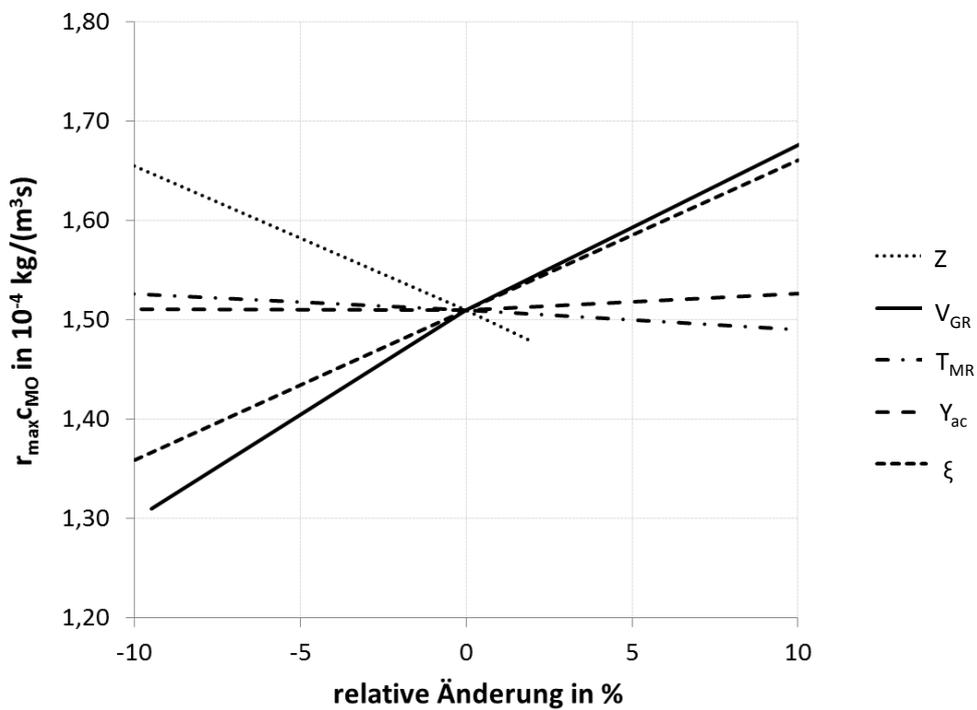


Abbildung 4.28.: Sensitivitätsanalyse des Einflusses der mit Annahmen bzw. Messfehlern behafteten Grössen auf das ermittelte $r_{max}c'_{MO}$

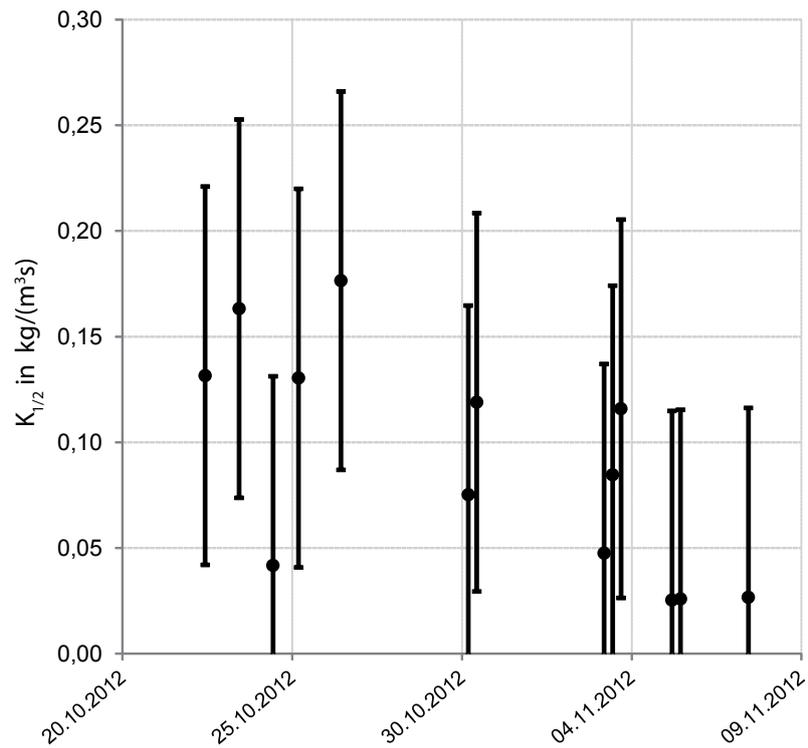


Abbildung 4.29.: Aus Anpassung von Gleichung (4.25) an Gasproduktionskurven ermittelte Werte für $K_{1/2}$.

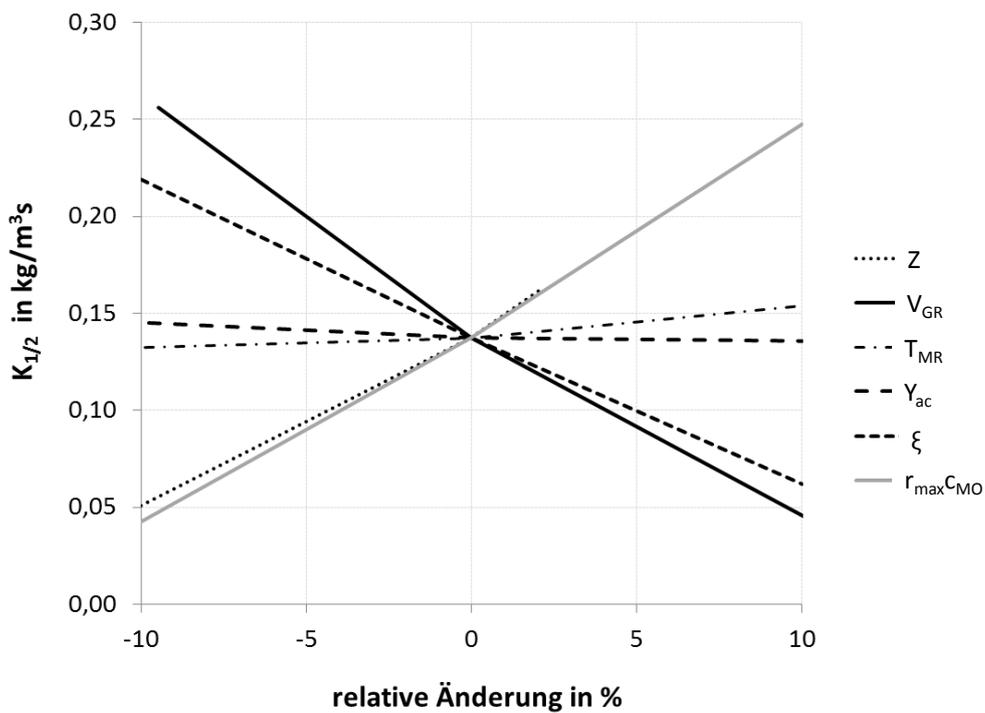


Abbildung 4.30.: Sensitivitätsanalyse der mit Annahmen behafteten Grössen auf das ermittelte $K_{1/2}$

5. Mathematische Modellierung der Druckfermentation

Die in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Berechnungsmethoden für Gaslöslichkeit und pH-Wert wurden zusammen mit den in Kapitel 4.3 gewonnenen Erkenntnissen zu Produktbildung und Stofftransport für ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Druckfermentation verwendet.

5.1. Modellierungsansatz

In der Modellabbildung wird der Methanogenesereaktor (MR) als kontinuierlicher Reaktor betrieben. Es werden folgende Annahmen getroffen:

- stationärer Betrieb
- Flüssigphase im MR: CSTR
- Gasphase im MR: CSTR
- Vollständiger Umsatz der Edukte
- Phasengleichgewicht im HR
- Phasengleichgewicht im MR
- Phasengleichgewicht in Entspannungsstufen

Das Modell umfasst den MR sowie 1 bis 2 Entspannungsstufen (Flash), in denen die ausgegorene Fermentationsflüssigkeit entspannt wird. Die Hydrolyse wird nicht abgebildet, da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Druckfermentation liegt. Die in den Bilanzen verwendeten Stoffströme und die Bilanzgrenzen zeigt Abbildung 5.1.

5.2. Bilanzierung des Methanogenesereaktors

Die Stoffmengenbilanz der Komponente i im Bilanzraum MR ist allgemein (ohne Kreislauführung)

$$\frac{dn_{i,MR}}{dt} = {}^n \Phi_{i,MR,ein} + \Theta_{i,MR} - {}^n \Phi_{i,MR,aus} \quad (5.1)$$

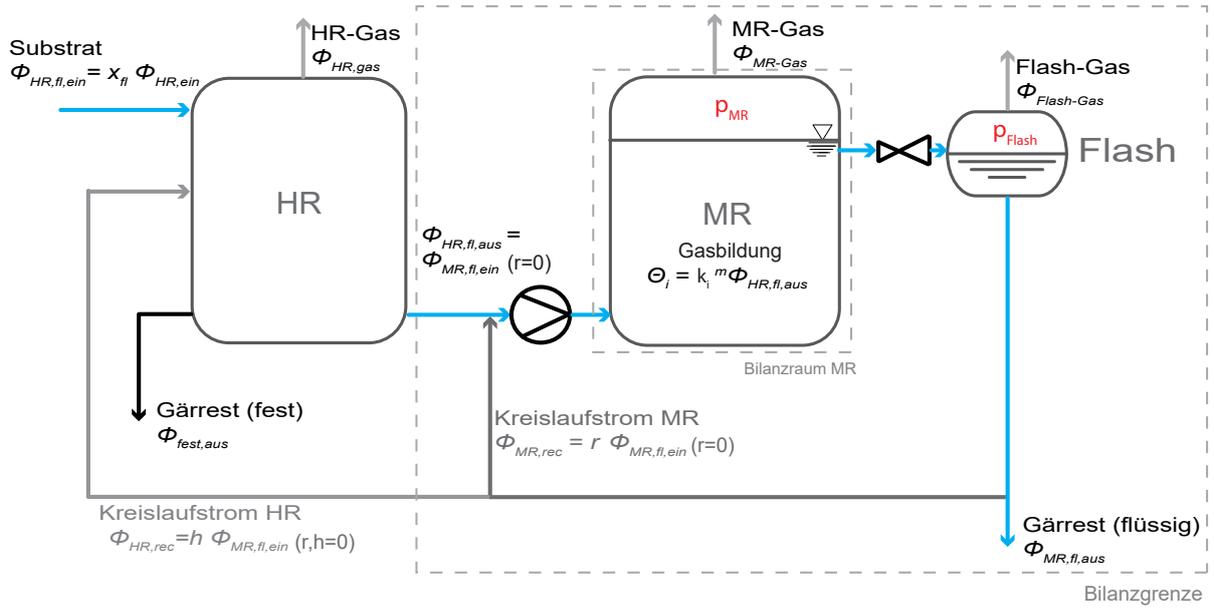


Abbildung 5.1.: In den Bilanzen verwendete Stoffströme sowie die Bilanzgrenzen

wobei

$${}^n \Phi_{i,MR,ein} = {}^n \Phi_{i,MR,fl,ein} \quad (5.2)$$

und

$${}^n \Phi_{i,MR,aus} = {}^n \Phi_{i,MR,fl,aus} + {}^n \Phi_{i,MR,gas,aus} \quad (5.3)$$

Im Folgenden werden für Gase Stoffmengenströme ${}^n \Phi$ und für Flüssigströme Massenströme verwendet ${}^m \Phi$. Die Flüssigkeit wird als wässrige Lösung mit der Dichte $\rho_{fl} = \rho_{H_2O}(T)$ und der Molmasse $\tilde{M}_{fl} = \tilde{M}_{H_2O} = 18 \text{ kg/kmol}$ beschrieben.

Ohne Kreislaufführung ist der in den MR eintretende Fermentationsflüssigkeitsstrom gleich dem aus dem HR austretenden Strom: $\Phi_{MR,fl,ein} = \Phi_{HR,fl,aus}$.

Für ein Gas i lässt sich die Gasproduktion $\Theta_{i,MR}$ schreiben als:

$$\Theta_{i,MR} = k_i^m \Phi_{HR,fl,aus} \quad (5.4)$$

Die Proportionalitätskonstante k_i gibt die spezifische Gasbildung in mol/kg bezogen auf die eingebrachte Fermentationsflüssigkeit wieder. Bei Kenntnis aller Edukte j und der Stöchiometriefaktoren $\nu_{j,i}$ kann sie folgendermaßen berechnet werden

$$k_i = \sum_j \tilde{m}_{j,ein} \nu_{i,j} \quad (5.5)$$

Die Stoffmengenbilanz der Gaskomponente i über den MR lässt sich dann schreiben als:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{i,MR}}{dt} = & \tilde{m}_{i,HR,aus} {}^m\Phi_{MR,fl,ein} + k_i {}^m\Phi_{MR,fl,ein} \\ & - \tilde{m}_{i,MR,aus} {}^m\Phi_{MR,fl,aus} - y_i {}^n\Phi_{MR,gas,aus} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Im stationären Prozess ist $\frac{dn_{i,MR}}{dt} = 0$. Der in den Reaktor eingebrachte Stoffmengenstrom der Komponente i ist durch die Bedingungen im Hydrolysereaktor (HR) bestimmt: $\tilde{m}_{i,MR,ein} = \tilde{m}_{i,HR,aus}$. Da dort nach Annahme ein Phasengleichgewicht herrscht wird die Stoffmengenbelastung nach Gl. (3.23) berechnet:

$$\begin{aligned} \tilde{m}_{i,MR,ein} {}^m\Phi_{MR,fl,ein} &= \tilde{m}_{i,HR,aus} {}^m\Phi_{MR,fl,ein} \\ &= \frac{p_{i,HR}}{H_{i,HR} 10^{-3} \tilde{M}_{H_2O}} {}^m\Phi_{MR,fl,ein} \end{aligned} \quad (5.7)$$

In Gl. (5.7) wird ein Henrykoeffizient für die Bedingungen im HR (T_{HR} , $p_{i,HR}$, für CO_2 pH-Wert) eingesetzt. Für CO_2 wird der scheinbare Henrykoeffizient $H_{CO_2,lm}^*$ eingesetzt. Der mit der Flüssigkeit aus dem MR ausgetragene Stoffmengenstrom berechnet sich analog mit den Bedingungen im MR. Hier greift die Annahme, dass die Flüssigphase als CSTR betrachtet werden kann und ein Phasengleichgewicht herrscht.

$$\tilde{m}_{i,MR,aus} {}^m\Phi_{MR,fl,aus} = \frac{p_{i,MR}}{H_{i,MR} \tilde{M}_{H_2O} 10^{-3}} {}^m\Phi_{MR,fl,aus} \quad (5.8)$$

5.3. Bilanzierung einer Entspannungsstufe

Zusätzlich zum MR werden in der Modellierung noch bis zu 2 Entspannungsstufen abgebildet. In diesen findet keine Gasbildung statt. Die Bilanz über eine Entspannungsstufe (Flash) ist (Bilanzraum: Entspannungsstufe):

$$\begin{aligned} \frac{dn_{i,Flash}}{dt} = & \tilde{m}_{i,Flash,ein} {}^m\Phi_{Flash,fl,ein} - \tilde{m}_{i,Flash,aus} {}^m\Phi_{Flash,fl,aus} \\ & - y_{i,Flash-Gas} {}^n\Phi_{Flash,gas,aus} \end{aligned} \quad (5.9)$$

die Akkumulation wird als 0 angenommen ($\frac{dn_{i,Flash}}{dt} = 0$). Weiterhin gilt:

$$\tilde{m}_{i,Flash,ein} {}^m\Phi_{Flash,fl,ein} = \tilde{m}_{i,MR,aus} {}^m\Phi_{MR,fl,aus} \quad (5.10)$$

und

$$\begin{aligned} \tilde{m}_{i,Flash,aus} {}^m\Phi_{Flash,fl,aus} = & \\ & \frac{p_{i,Flash}}{H_{i,lm} \tilde{M}_{H_2O} 10^{-3}} {}^m\Phi_{Flash,fl,aus} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Der Henrykoeffizient wird für die Bedingungen im Flash berechnet. Hier geht die Annahme ein, dass in der Entspannungsstufe ein Phasengleichgewicht herrscht und dass Flüssig- und Gasphase

vollständig durchmischt sind. Mit diesen Gleichungen kann das in der Entspannungsstufe aus der Flüssigkeit entweichende Gas beschrieben werden. Der pH-Wert, der in den scheinbaren Henrykoeffizienten von CO_2 eingeht wird analog zum MR, über die in Kapitel 3.3.1 beschriebene Berechnungsmethode berechnet.

5.4. Beschreibung von Kreislaufströmen

In der Modellbeschreibung werden zwei mögliche Kreislaufströme abgebildet. Die entgaste Flüssigkeit aus dem Flash (bzw. einer zweiten Entspannungsstufe Flash 2) kann wieder in den MR zurückgeführt werden. Dort wird der Flüssigkeitsstrom erneut mit Gasen gesättigt. Die Grösse des Kreislaufstroms wird über einen Parameter $r \geq 0$ festgelegt, der das Verhältnis zwischen dem Zurückgeführten und dem ohne Rückführung in den MR eingebrachten Flüssigkeitsstrom wiedergibt (siehe Abb. 5.1):

$$r = \frac{{}^m\Phi_{MR,rec}}{{}^m\Phi_{MR,fl,ein}(r=0)} \quad (5.12)$$

In der Bilanz des MR, Gl. (5.6) kommt dadurch auf der rechten Seite ein Term hinzu:

$$\tilde{m}_{i,Flash,aus} {}^m\Phi_{MR,rec} = \tilde{m}_{i,Flash,aus} r {}^m\Phi_{MR,fl,ein}(r=0) \quad (5.13)$$

und Gleichung (5.6) wird zu

$$\begin{aligned} \frac{dn_{i,MR}}{dt} = & \tilde{m}_{i,HR,aus} {}^m\Phi_{MR,fl,ein} + k_i {}^m\Phi_{MR,fl,ein} \\ & - \tilde{m}_{i,MR,aus} {}^m\Phi_{MR,fl,aus} - y_i {}^n\Phi_{MR,gas,aus} \\ & + \tilde{m}_{i,Flash,aus} r {}^m\Phi_{MR,fl,ein}(r=0) \end{aligned} \quad (5.14)$$

Ein weiterer Rücklaufstrom wird aus dem Flash (bzw. bei zwei Entspannungsstufen aus einem Flash 2) in den Hydrolysereaktor geleitet. Die Hydrolyse selbst ist in der Modellbetrachtung nicht abgebildet. Der Rücklaufstrom wird daher indirekt abgebildet, über eine Erhöhung des Substratstroms bei gleichbleibender Gasproduktion. Hierfür wird ein Parameter $h \geq 0$ eingeführt, der das Verhältnis aus dem zurückgeführten Flüssigkeitsstrom und dem ohne Rückführung in den MR eingebrachten Flüssigkeitsstrom angibt:

$$h = \frac{{}^m\Phi_{HR,rec}}{{}^m\Phi_{MR,fl,ein}(h, r=0)} \quad (5.15)$$

In der Bilanz (5.6) wird auf der rechten Seite noch ein weiterer Term eingefügt

$$\tilde{m}_{i,HR,aus} h {}^m\Phi_{MR,fl,ein}(h, r=0) \quad (5.16)$$

Mit beiden Rücklaufströmen ist die integrale Bilanz des MR für die Gaskomponente i im statio-

nären Fall:

$$\begin{aligned}
 0 = & \tilde{m}_{i,HR,aus} (1 + h) {}^m\Phi_{MR,fl,ein} + k_i {}^m\Phi_{MR,fl,ein}(r = 0) \\
 & - \tilde{m}_{i,MR,aus} {}^m\Phi_{MR,fl,aus} - y_{i,MR-Gas} {}^n\Phi_{MR,gas,aus} \\
 & + \tilde{m}_{i,Flash,aus} r {}^m\Phi_{MR,fl,ein}(r = 0)
 \end{aligned} \tag{5.17}$$

6. Untersuchungen zur Druckfermentation

In diesem Kapitel werden Messwerte aus der in Kap. 4.3.1 beschriebenen Versuchsanlage der zweistufigen Druckfermentation verwendet, um die in dieser Arbeit entwickelten Berechnungsmethoden und Bilanzen zu verifizieren.

Es wurden Experimente zum Verhalten des pH-Wertes sowie der Gasproduktion und der Gaszusammensetzung mit steigendem Betriebsdruck ausgewertet. AuSSerdem wurde eine Versuchsreihe zum Einfluss von Flüssigkeitsrückführung in den MR ausgewertet.

6.1. Durchführung der Versuche

An der in Kap. 4.3.1 beschriebenen Versuchsanlage der zweistufigen Druckfermentation wurden Untersuchungen zum Einfluss des Betriebsdrucks durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde der Druck p_{MR} im Methanogenesereaktor (MR1) schrittweise von 1 bar auf 3 bar, 6 bar und 9 bar erhöht. Im MR wurden während dieser Versuchsreihe $6 \pm 0,4$ kg/d Fermentationsflüssigkeit aus den Batch-Hydrolysen umgesetzt ($B_R = 5,3 \pm 0,3$ kgCSB/(m³d)). Die Leitfähigkeit κ der MR-Flüssigkeit lag bei $10,0 \pm 0,7$ mS/cm. Pro Tag wurde 4 Mal Flüssigkeit in den MR gegeben (Batchdauer, d.h. Zeit zwischen zwei Fütterungen: 6 h). Jede Druckstufe wurde etwa 3 Wochen lang gehalten, um einen stationären Zustand zu gewährleisten. In Anhang E.3 sind die Messwerte aus jeweils stationären Zuständen aufgeführt.

Die pH-Werte im MR sind Mittelwerte über einen Tag. Der pH-Wert sinkt zu Beginn eines Batchzyklus typischerweise durch die zugegebenen Säuren leicht ab ($\leq 0,2$ pH-Einheiten) und steigt anschlieSSend durch den Säurenabbau an. Nach etwa 4 h bleibt er konstant. Im Anhang ist der Verlauf des pH-Wertes über drei Fütterungszyklen im MR 2 gezeigt (Abbildung E.13), bei doppelter Raumbelastung als in den hier verwendeten Untersuchungen.

Die Rückführung von entspannter Flüssigkeit in den MR wurde experimentell bei $p_{MR} = 9$ bar im MR2 untersucht. Die MR-Flüssigkeit wurde bei Umgebungsdruck in einen Edelstahltank (Flash) eingedüst. Das bei der Entspannung freiwerdende Gas wurde aufgefangen und analysiert (Flash-Gas).

Während der Untersuchung wurde r im Bereich 0 bis 6 variiert. Es wurde ein festgelegter Volumenstrom ${}^m\Phi_{MR,rec}$ von 0, 20 oder 40 kg/d zurückgeführt (Flüssigkeit wurde stündlich entspannt).

Der Füttervolumenstrom ${}^m\Phi_{MR,fl,in}$ variiert, da er je nach aktueller CSB-Konzentration angepasst wird, um eine konstante Raumbelastung $B_R = 5 \pm 0,2$ kg CSB/(m³d) des MR zu gewährleisten. Dadurch variiert auch r . Die Analysenwerte von jeweils stationären Zeiträumen

dieser Untersuchung sind in Anhang E.4 aufgeführt. Für diese Versuchsreihe liegen für den Kohlenstoffdioxidanteil im MR-Gas keine Analysenwerte vor, er wurde daher über $y_{CO_2,MR-gas} = 1 - y_{CH_4,MR-gas}$ berechnet. Da in den zuvor durchgeführten Versuchen stets $y_{CO_2,MR-gas} + y_{CH_4,MR-gas} \geq 0,99$ war, ist der resultierende Fehler vernachlässigbar.

6.2. Untersuchung zum Druckeinfluss auf den pH-Wert

Im Folgenden wird die in Fermentationsflüssigkeit validierte (Kap.4.2) Berechnungsmethode für den pH-Wert auf die experimentellen Daten angewandt, die in der Versuchsanlage der zweistufigen Druckfermentation (Kapitel 4.3.1) ermittelt wurden. Hierdurch wird überprüft, ob sich der pH-Wert im Biofilmreaktor bei steigendem Betriebsdruck ebenso verhält wie in Fermentationsflüssigkeit. Analog zum Vorgehen in Kapitel 4.2.2 wurde aus dem Verlauf eine Konzentration der basisch wirkenden Komponenten \tilde{m}_{bas} ermittelt.

Aus Abbildung 6.1 wird das Absinken des pH-Wertes mit steigendem CO_2 -Partialdruck p_{CO_2} ($= y_{CO_2,MR-Gas} \cdot p_{MR}$) deutlich. Bei 1 bar Gesamtdruck ($p_{CO_2} \approx 0,4$ bar) beträgt der pH-Wert etwa 7,2, während er bei 9 bar ($p_{CO_2} \approx 2$ bar) bei etwa 6,5 liegt. Der stärkste Abfall geschieht zwischen 1 und 3 bar (p_{CO_2} von 0,4 auf 0,9 bar). Dieses Verhalten entspricht dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Verhalten des pH-Wertes in den Modellmedien und in den Fermentationsflüssigkeiten.

Für die MR-Flüssigkeit wurde bereits in Kapitel 4.2 durch eine Anpassung der Berechnungsmethode an die Messwerte für den pH-Wert bei bekannter Säurekonzentration eine Basenkonzentration ermittelt. Die Säurekonzentration im MR sinkt durch den Abbauprozess. Der pH-Wert wird deutlich stärker von p_{CO_2} als von den Säuren bestimmt. Das wird darin deutlich, dass der pH-Wert nur $\leq 0,2$ pH-Einheiten ansteigt zwischen zwei Fütterungen. In erster Näherung wurde daher in der Berechnung des pH-Wertes $\tilde{m}_{vfa} = 0$ gesetzt.

Die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Verlauf wird für $\kappa = 9$ mS/cm mit $\tilde{m}_{bas} = 117 \pm 2$ mmol/kg erreicht und für $\kappa = 11$ mS/cm mit $\tilde{m}_{bas} = 131 \pm 2$ mmol/kg, wie die Kurven in Abb. 6.1 zeigen. Ebenso wie in den MR-Flüssigkeiten sind diese Konzentrationen höher als die gemessene Basenkonzentration, die im Mittel bei 108 mmol/kg lag. Mögliche Gründe hierfür (Makromoleküle, Biofilm) wurden bereits in Kapitel 4.2.2 aufgeführt.

Es fällt zudem auf, dass die hier ermittelten Werte für \tilde{m}_{bas} kleiner sind als der, der in Kapitel 4.2.2 bestimmt wurde. Hier ergab die ex-situ Analyse für entspannte MR-Flüssigkeit zwischen 166 und $176 \pm$. Denkbar ist, dass durch die Druckentlastung bei Entnahme der Flüssigkeit Zellen aufgebrochen werden und dadurch basisch wirkende Proteine freigesetzt werden, die das Puffervermögen der Flüssigkeit heraufsetzen. Dies konnte jedoch bisher nicht experimentell nachgewiesen werden, da die zusätzlichen puffernd wirkenden Komponenten bislang nicht identifiziert werden konnten.

Für eine Modellbeschreibung der Druckfermentation wird im Folgenden die Basenkonzentration

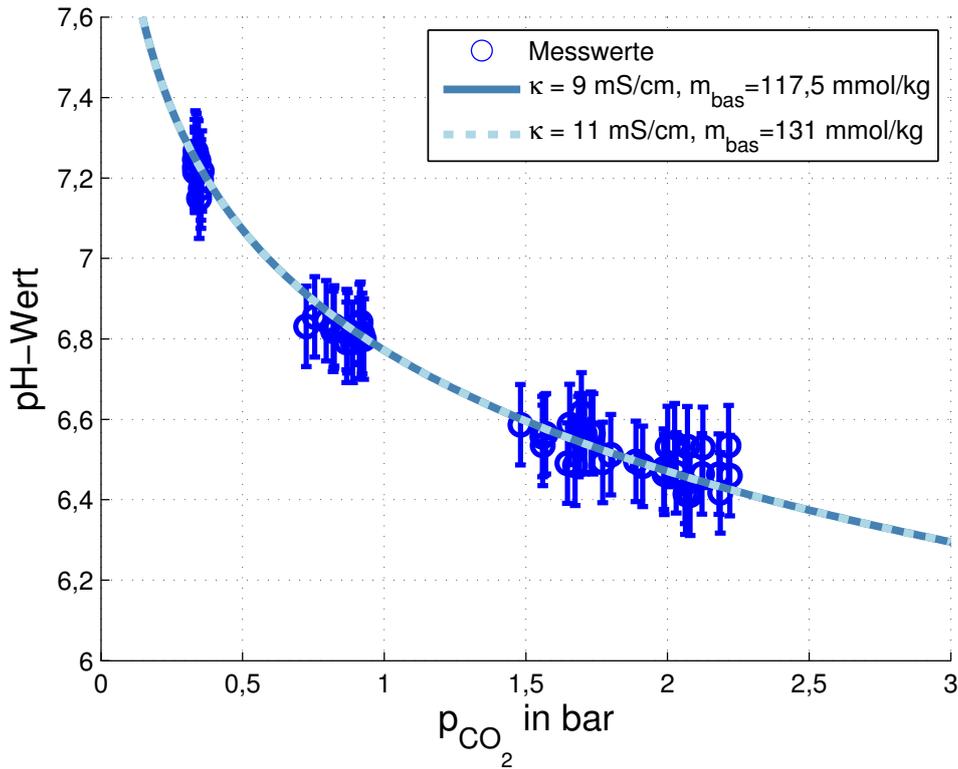


Abbildung 6.1.: Gemessene pH-Werte im MR und durch Anpassung der Berechnungsmethode erhaltener pH-Wert Verlauf.

als $\tilde{m}_{bas} = 122 \text{ mmol/kg}$ und $\kappa = 10 \text{ mS/cm}$ angenommen.

6.3. Untersuchung zum Druckeinfluss auf die Produktgasbildung

Die in Kapitel 4.3 vorgestellten vorbereitenden Untersuchungen haben gezeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im MR vornehmlich die Reaktion ist. In einem kontinuierlichen Prozess mit konstantem (in den Untersuchungen vollständigem) Umsatz ist der gebildete Gasstrom einer Komponente i $\Theta_{i,MR}$ lediglich eine Funktion des Substratstroms $\Phi_{MR,fl,ein}$. Für ein Gas i lässt sich $\Theta_{i,MR}$ somit schreiben als:

$$\Theta_{i,MR} = k_i \cdot \Phi_{MR,fl,ein} \quad (6.1)$$

Die Proportionalitätskonstante k_i ist die spezifische Gasbildung in mol/kg bezogen auf die eingebrachte Fermentationsflüssigkeit. Die Gasbildung wird von den Edukten j bestimmt, die jeweils mit ihrem Stöchiometriefaktor $\nu_{i,j}$ in das Gas i umgewandelt werden:

$$k_i = \sum_j \tilde{m}_{j,ein} \nu_{i,j} \quad (6.2)$$

Da die genaue Eduktzusammensetzung unbekannt ist, wird die Gasbildung im Folgenden über die in Kapitel 5.2 vorgestellte Bilanz aus dem austretenden Gasstrom $y_{i,MR-gas} \cdot {}^n\Phi_{MR,gas,aus}$ sowie dem gelöst eingetragenen ${}^n\Phi_{i,MR,fl,ein}$ und dem gelöst verbleibenden Gasstrom ${}^n\Phi_{i,MR,fl,aus}$ ermittelt.

Vorgehen

Das produzierte Gas ${}^n\Phi_{i,prod}$ findet sich nach dem MR teilweise in der Gasphase und teilweise gelöst in der Flüssigphase wieder. Aus der Bilanz (Gl. (5.6)) um den MR kann ${}^n\Phi_{i,prod}$ berechnet werden:

$$\Theta_{i,MR} = \tilde{m}_{i,MR,aus} \cdot {}^m\Phi_{MR,fl,aus} + y_{i,MR-Gas} \cdot {}^n\Phi_{MR,gas,aus} - \tilde{m}_{i,MR,ein} \cdot {}^m\Phi_{MR,fl,ein} \quad (6.3)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden die Gase Methan und Kohlenstoffdioxid betrachtet. Für die Beladung der zugeführten Flüssigkeit $\tilde{m}_{i,MR,ein}$ liegen keine Messwerte vor. Sie wurde über die im vorigen Kapiteln vorgestellten Henrykoeffizienten bei den Bedingungen im Hydrolysereaktor berechnet. Für CO_2 wird dafür auch der pH-Wert im HR berücksichtigt.

Die Beladung der aus dem MR ausgetragenen Flüssigkeit wird ebenfalls aus dem Phasengleichgewicht berechnet. Die für die Ermittlung der k_i verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1.: Parameter zur Ermittlung der spezifischen Gasbildung

pH_{HR}	T_{HR} in $^{\circ}\text{C}$	T_{MR} in $^{\circ}\text{C}$	κ in $\frac{\text{mS}}{\text{cm}}$	$m_{vfa,MR}$ in $\frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$	$m_{bas,MR}$ in $\frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$	$y_{\text{CO}_2,HR}$ in mol-%	$y_{\text{H}_2\text{S},MR}$ in ppm
4,8	55	37	10	0	122	50	350

Zusätzlich zur spezifischen Gasbildung sind auch die Verhältnisse der spezifischen Gasbildungsströme von Interesse, da sie die Stöchiometrie der Gasbildung widerspiegeln. Sie berechnet sich als

$$\psi_i = \frac{k_i}{k_{\text{CO}_2} + k_{\text{CH}_4}} \quad (6.4)$$

Ergebnisse und Diskussion

Es wurden die im Anhang E.3 und E.5 gezeigten Untersuchungen verwendet (290 Datensätze), die jeweils einen Tagesmittelwert während einer stationären Betriebsphase darstellen. Die Raumbeladung während der Untersuchungen war $5 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$. Der Betriebsdruck und die Kreislaufführung wurden variiert.

Die Mittelwerte und Standardabweichungen (wenn sinnvoll) der Gasbildung sowie der Beladungen beim jeweiligen Betriebsdruck sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Im Mittel über alle Betriebsdrücke wurden $k_{\text{CH}_4} = 0,27 \pm 0,05 \text{ mol/kg}$ und $k_{\text{CO}_2} = 0,25 \pm 0,05 \text{ mol/kg}$ ermittelt.

Die mit der HR-Flüssigkeit zugeführte Beladung an gelöstem Gas liegt bei $\tilde{m}_{\text{CH}_4,MR,ein} = 0,001$

p_{MR} in bar	k_{CH_4} in mol/kg	k_{CO_2} in mol/kg	$\tilde{m}_{CH_4, ein}$ in mol/kg	$\tilde{m}_{CO_2, ein}$ in mol/kg	$\tilde{m}_{CH_4, aus}$ in mol/kg	$\tilde{m}_{CO_2, aus}$ in mol/kg
1	$0,34 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,01$	0,001	0,01	0,001	$0,12 \pm 0,1$
3	$0,32 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,03$	0,001	0,01	0,002	$0,14 \pm 0,2$
6	$0,34 \pm 0,06$	$0,28 \pm 0,04$	0,001	0,01	0,005	$0,16 \pm 0,2$
9	$0,27 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,05$	0,001	0,01	0,007	$0,18 \pm 0,2$

Tabelle 6.2.: Spezifische Gasbildung sowie Gasbeladungen der in den MR ein- und ausgeführten Flüssigkeit. (Aus Platzgründen wurde auf die Nennung des MR im Index verzichtet.)

mol/kg und $\tilde{m}_{CO_2, MR, ein} = 0,01$ mol/kg. Es ist also keine starke Verfälschung der Werte durch die für die Berechnung getroffenen Annahmen der Bedingungen im HR (Tabelle 6.1) zu erwarten.

Die gelöst ausgetragenen Beladungen steigen mit dem Betriebsdruck an. Bei 1 bar Betriebsdruck verbleiben 0,2 % des gebildeten Methans gelöst in der Flüssigkeit, bei 9 bar sind es 2,3 %. Für Kohlenstoffdioxid ist der Anteil der gelöst verbleibt, deutlich höher, 39 % bei 1 bar und 64 % bei 9 bar. Dies liegt einerseits an der höheren Löslichkeit von CO_2 , vor allem aber auch an dem höheren pH-Wert im MR im Vergleich zum HR. Das gelöste Gas entweicht teilweise bei der Entspannung in der Entspannungsstufe. Das Entspannungsgas wurde während der experimentellen Untersuchung nicht analysiert, da der Volumenstrom für die tägliche Analyse zu gering war.

Dass die spezifischen Gasbildungen tatsächlich die Produktion aus den zugeführten Edukten widerspiegelt, lässt sich untermauern, indem die spezifische Gasproduktion mit der CSB Konzentration der zugeführten HR-Flüssigkeit CSB_{ein} verglichen wird.

Die in den Reaktor eingebrachte CSB Konzentration umfasst sämtliche oxidierbare Substanzen, sie ist somit ein MaSS für die eingebrachten Edukte. In den Abbildungen 6.2 und 6.3 sind die spezifische Methan- bzw. die spezifische Kohlenstoffdioxidbildung k_{CH_4} bzw. k_{CO_2} über der CSB Konzentration CSB_{ein} in der zugeführten HR-Flüssigkeit aufgetragen.

Die CSB Konzentration der HR-Flüssigkeit wurde wöchentlich gemessen, während die k_i aus dem täglich gesammelten Gas und dem täglich gemittelten pH-Wert berechnet wurden. Daher sind mehrere k_{CH_4} Werte einem CSB Wert zugeordnet. Die ebenfalls eingezeichnete lineare Regression hat für Methan einen R^2 -Wert von 0,91 und eine Steigung von 0,014 mol CH_4 pro g CSB und für Kohlenstoffdioxid einen R^2 -Wert von 0,81 und eine Steigung von 0,012 mol CO_2 pro g CSB. Die Gasbildung ist demnach deutlich mit der zugeführten CSB Konzentration korreliert. Die stärkere Streuung von Kohlenstoffdioxid ist vermutlich auf den Einfluss der pH-Wert Messung zurückzuführen.

Während der hier einbezogenen experimentellen Untersuchung schwankte die CSB Konzentration der HR-Flüssigkeit zwischen 19,3 und 29,8 g/kg. Dementsprechend variiert auch die spezifische Methanproduktion zwischen 0,26 und 0,47 mol/kg. Die Variation resultiert einerseits aus Leistungsveränderungen der batchbetriebenen Hydrolyse Reaktoren und andererseits aus Qualitätsschwankungen der Maissilage.

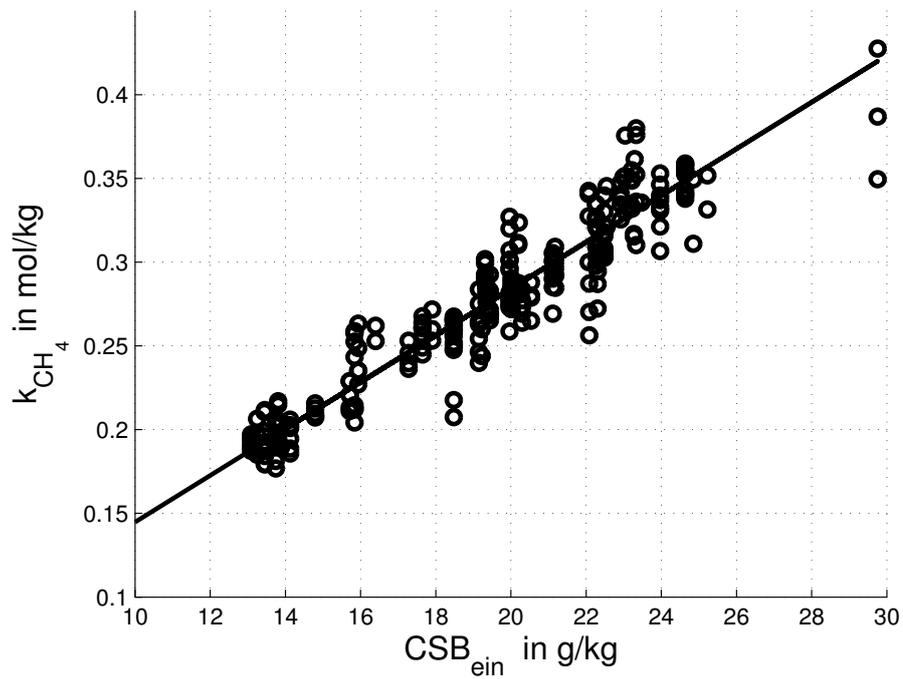


Abbildung 6.2.: Spezifische Methanproduktion im Vergleich zur gemessenen CSB Konzentration in der HR-Flüssigkeit. Lineare Regression: Steigung 0,014 mol/g, $R^2 = 0,91$

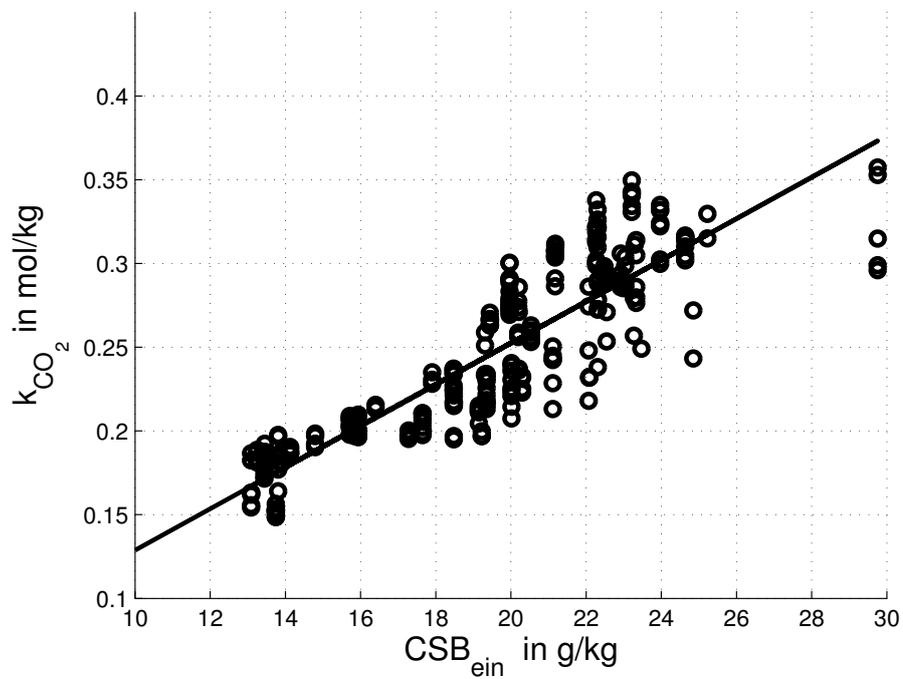


Abbildung 6.3.: Spezifische Kohlenstoffdioxidproduktion im Vergleich zur gemessenen CSB Konzentration in der HR-Flüssigkeit. Lineare Regression: Steigung 0,012 mol/g, $R^2 = 0,81$

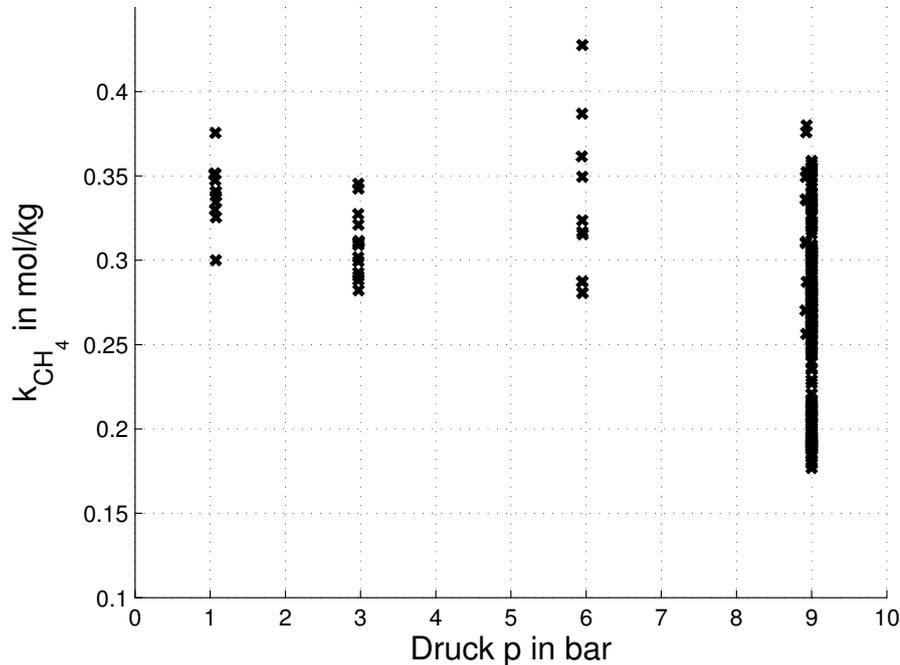


Abbildung 6.4.: Spezifische Gasproduktionen von Methan über dem Betriebsdruck im MR.

Die für den angelegten Betriebsdruck ermittelten spezifischen Gasproduktionen sind in Abbildung 6.4 und 6.5 gezeigt.

Die Gasproduktion für beide Gase scheint bei 9 bar leicht niedriger zu sein als bei den geringeren Drücken. Werden jedoch die CSB Konzentrationen der zugeführten HR-Flüssigkeit bei dem jeweils gegebenen Betriebsdruck betrachtet (Abbildung 6.6), so wird deutlich, dass dieses Muster auch in der zugeführten CSB Konzentration zu finden ist.

In Abbildung 6.7 und 6.8 sind daher die auf die CSB Konzentration bezogenen spezifischen Gasbildungen $k_{CH_4}^* = k_{CH_4}/CSB_{ein}$ und $k_{CO_2}^* = k_{CO_2}/CSB_{ein}$ aufgetragen.

Zwischen 3 und 6 bar Betriebsdruck sinkt $k_{CH_4}^*$ um etwa 5 % ab, von 0,0149 mol/g auf 0,0143 mol/g. Die Standardabweichung der Werte zwischen bei 3 bar liegt gleichfalls bei 5 % und bei 6 bar sogar bei 9 %. $k_{CO_2}^*$ sinkt zwischen 1 und 3 bar auch um etwa 5 % ab (von 0,0127 mol/g auf 0,012 mol/g), steigt jedoch zwischen 6 und 9 bar wieder auf 0,0128 mol/g an.

Die Literaturlauswertung zum Druckeinfluss (Kapitel 2.1.3) legt nahe, dass eine leicht geringere Gasbildung auf den niedrigen pH-Wert zurückzuführen ist. Der Effekt scheint bei dem gegebenen Druck und pH-Wert jedoch nicht sehr stark zu sein. Im Großen und Ganzen scheint die Gasproduktion mit steigendem Betriebsdruck konstant zu bleiben.

Zusätzlich zu den spezifischen Gasbildungen ist auch das Produktionsverhältnis von Methan und Kohlenstoffdioxid von Interesse. Im Mittel über alle Untersuchungen ist $\psi_{CH_4} = (53 \pm 2) \%$ und dementsprechend $\psi_{CO_2} = (47 \pm 2) \%$. Das entspricht einem klassischen Biogas aus Maissi-

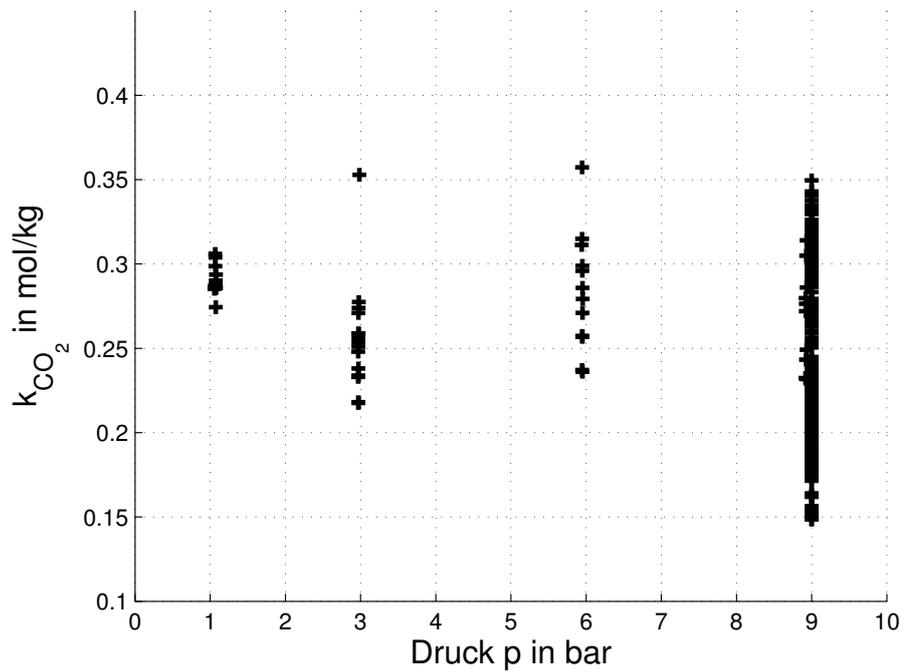


Abbildung 6.5.: Spezifische Gasproduktionen von Kohlenstoffdioxid über dem Betriebsdruck im MR.

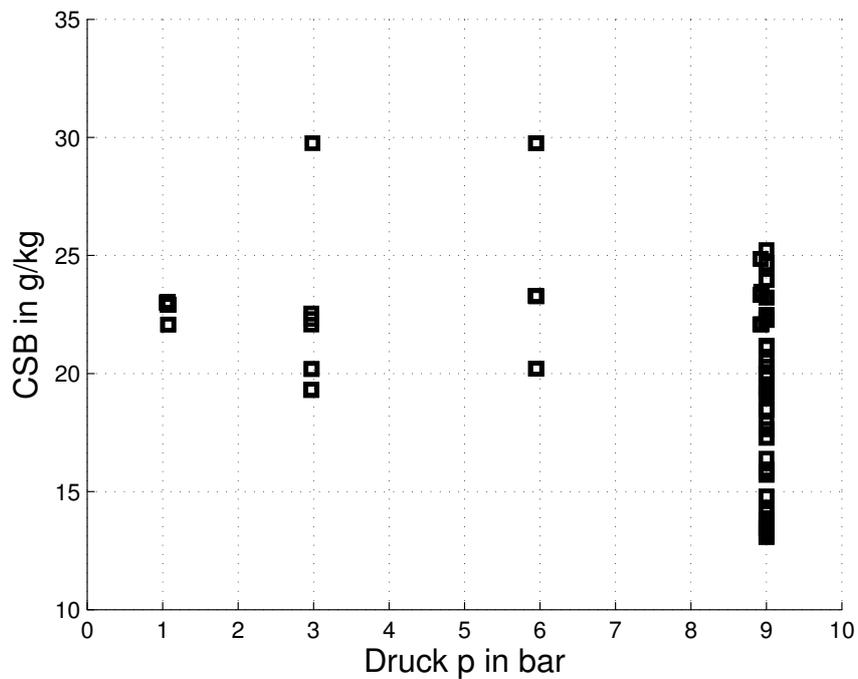


Abbildung 6.6.: Zugeführte CSB Konzentration bei jeweils angelegtem Betriebsdruck im MR.

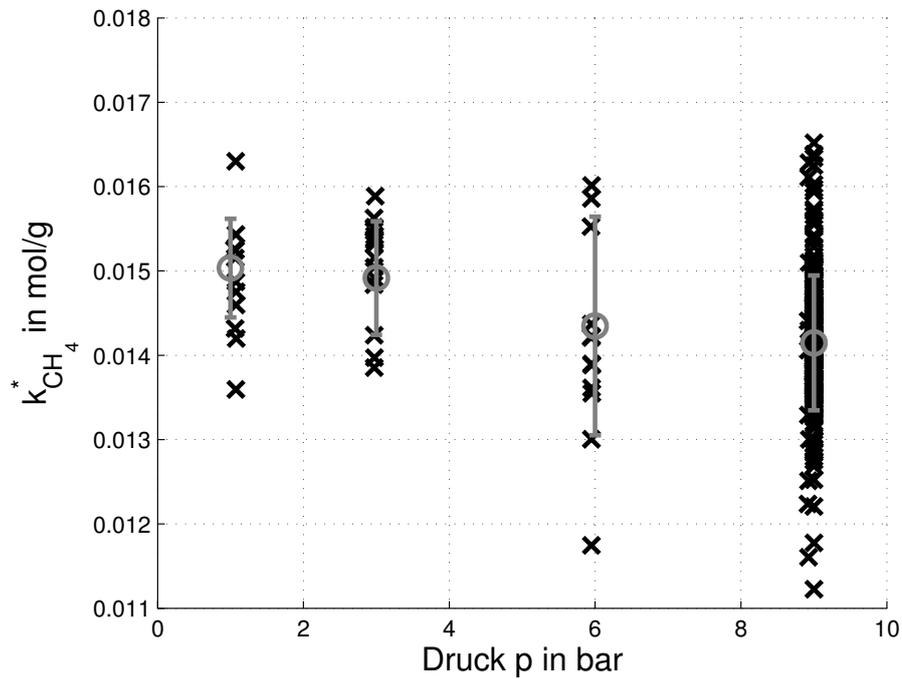


Abbildung 6.7.: Auf die CSB Konzentration bezogene spezifische Methanbildung bei jeweils angelegtem Betriebsdruck im MR. In Grau ist der jeweilige Mittelwert sowie die Standardabweichung eingezeichnet.

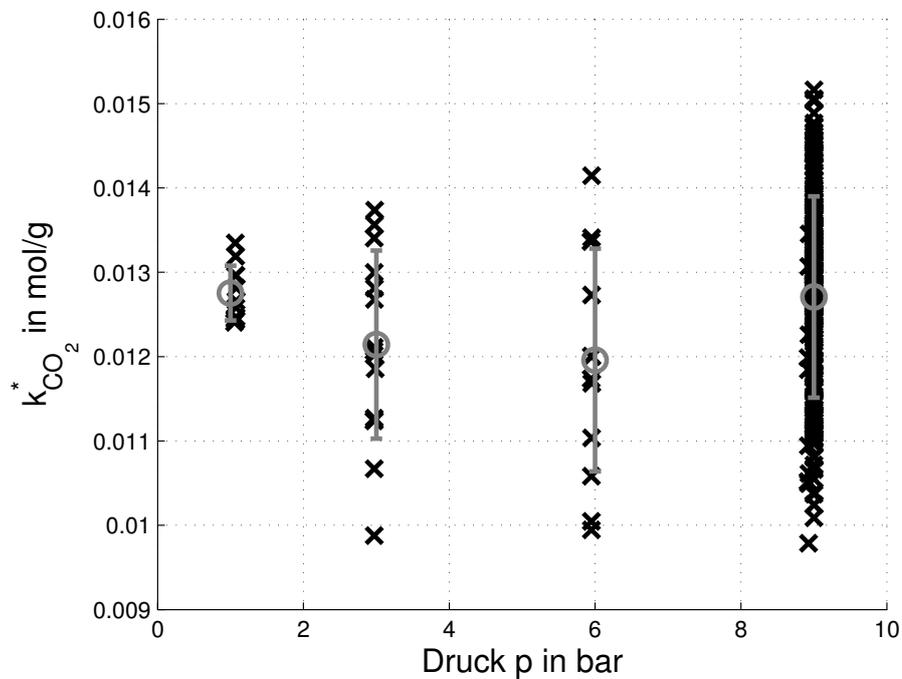


Abbildung 6.8.: Auf die CSB Konzentration bezogene spezifische Methanbildung bei jeweils angelegtem Betriebsdruck im MR. In Grau ist der jeweilige Mittelwert sowie die Standardabweichung eingezeichnet.

lage.

In Abbildung 6.9 ist der Methananteil im produzierten Gas (Produktstromanteil) ψ_{CH_4} über dem Betriebsdruck p_{MR} gezeigt. Auch der Produktstromanteil von Methan folgt im Prinzip dem bereits bekannten Muster der CSB Konzentration, mit einem weiter gestreuten und niedrigerem Wert bei 9 bar.

Die ähnlichen Verläufe von zugeführter CSB Konzentration und ψ_{CH_4} könnten implizieren, dass

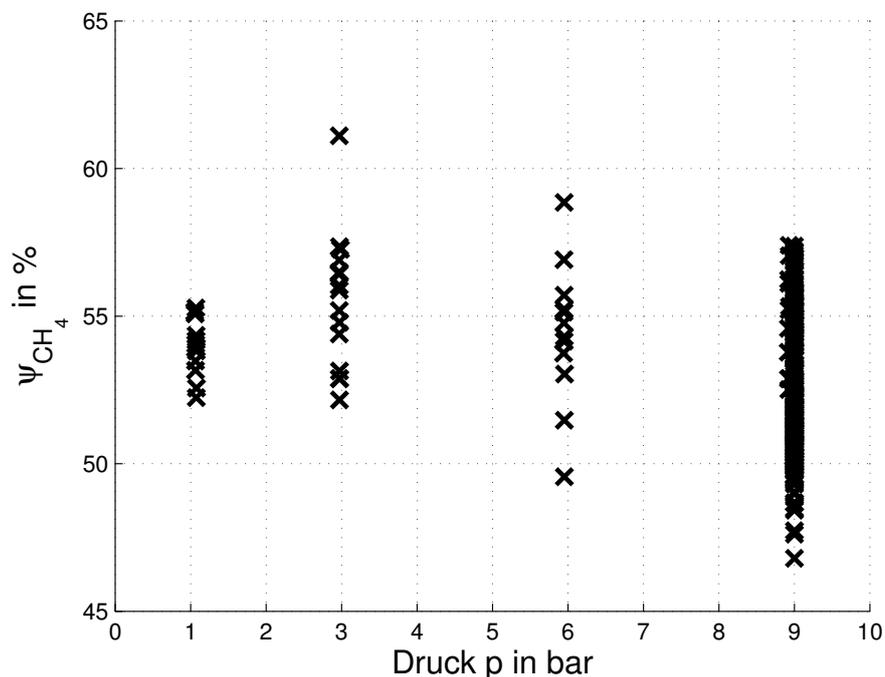


Abbildung 6.9.: Der Produktstromanteil von Methan beim jeweils angelegten Betriebsdruck.

bei geringerer Gasproduktion ein niedrigerer Methananteil im Gas vorliegt. Um dies zu überprüfen ist in Abbildung 6.10 für jeden Datensatz ψ_{CH_4} über der zugeführten CSB Konzentration CSB_{ein} aufgetragen. Hier ist jedoch keine Korrelation erkennbar.

Die Schwankung von ψ_{CH_4} kann an einer sich verändernden Eduktzusammensetzung liegen, die im CSB nicht abgebildet ist. Aber auch Messunsicherheiten des pH-Wertes spielen eine Rolle, da dieser k_{CO_2} beeinflusst.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Betriebsdruck keine bzw. nur eine geringe Auswirkung auf die Gasproduktion zu haben scheint und der Produktstromanteil an Methan dem eines herkömmlichen Biogases entspricht.

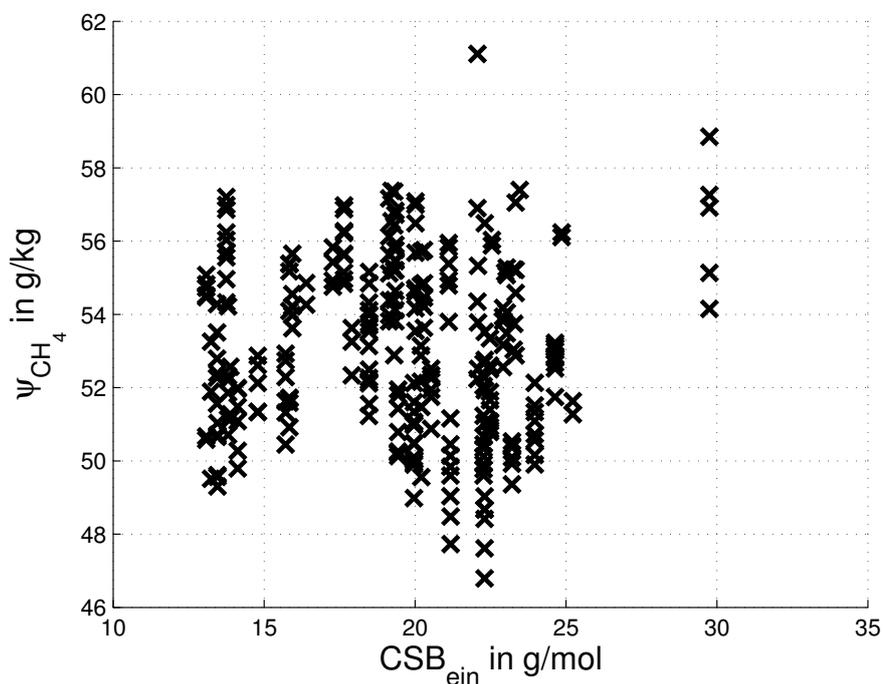


Abbildung 6.10.: Produktionsstromanteil von Methan ψ_{CH_4} über der zugeführten CSB Konzentration CSB_{ein} .

6.4. Untersuchung zum Druckeinfluss auf die MR-Gas Zusammensetzung

Experimentell wurde der Einfluss des Betriebsdrucks auf die MR-Gas Zusammensetzung in einer Versuchsreihe untersucht, in der der Betriebsdruck schrittweise von 1 bar auf 3 bar, 6 bar und 9 bar erhöht wurde (Messdaten in Anhang E.3). Die spezifische Gasproduktion während dieser Versuchsreihe war $k_{CH_4} = 0,33 \pm 0,04$ mol/kg und $k_{CO_2} = 0,27 \pm 0,03$ mol/kg. Um die Schwankung in der Berechnung wiedergeben zu können, wurden ein mittleres, ein maximales und ein minimales Szenario definiert.

Die drei Szenarien sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Das mittlere Szenario (mittel) verwendet die

Tabelle 6.3.: Szenarien Gasbildung während der Untersuchungen zum Druckeinfluss.

<i>Szenario</i>	k_{CH_4} in mol/kg	ψ_{CH_4} in %
max	0,37	53
mittel	0,33	55
min	0,29	57

Mittelwerte der Daten $k_{CH_4} = 0,33$ mol/kg und $\psi_{CH_4} = 55$ %. Das minimale Szenario bezieht sich auf einen Moment mit geringer Methanbildung ($k_{CH_4} = 0,29$ mol/kg) bei gleichzeitig hohem Produktanteil von Methan ($\psi_{CH_4} = 57$ %). Eine hohe Methanproduktion mit $k_{CH_4} = 0,37$

mol/kg mit niedrigem Produktanteil von Methan $\psi_{CH_4} = 53\%$ wurde als maximales Szenario verwendet. Das maximale und das minimale Szenario wurden so ausgewählt, dass 63,8 % der Werte zwischen beiden Szenarios liegen (Standardabweichung).

6.4.1. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 6.11 sind die gemessenen Zusammensetzungen des MR-Gases den berechneten für die drei in Tab. 6.3 definierten Gasbildungsszenarien gegenübergestellt. Für die Berechnung wurden zusätzlich die in Tabelle 6.1 gezeigten weiteren Parameter verwendet.

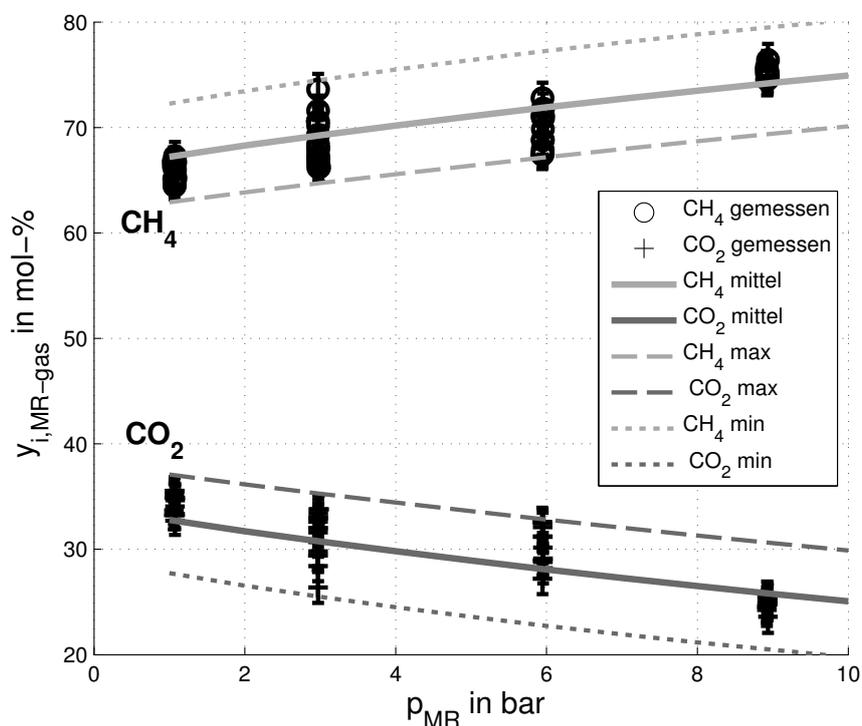


Abbildung 6.11.: Gemessene Gaszusammensetzung des MR-Gases in der Versuchsanlage sowie die berechnete Zusammensetzung für die in Tab. 6.3 definierten Gasbildungsszenarien

Der im MR-Gas gemessene Methananteil steigt mit zunehmendem Druck von im Mittel 67 mol-% bei $p_{MR} = 1$ bar auf im Mittel 76 mol-% bei $p_{MR} = 9$ bar. Der Methananteil der Gasbildung ist $\psi_{CH_4} = 55 \pm 2\%$. Der Methananteil im MR-Gas ist demnach bereits bei Umgebungsdruck deutlich höher als das Produktstromverhältnis. Dieser Effekt verstärkt sich noch mit steigendem Betriebsdruck.

Dieses Verhalten ist auf den hohen Anteil von in der Flüssigphase gelöstem Kohlenstoffdioxid zurückzuführen. Bereits bei $p_{MR} = 1$ bar absorbieren $43 \pm 2\%$ in der Flüssigphase und werden mit der MR-Flüssigkeit ausgetragen (Berechnung). Bei $p_{MR} = 9$ bar wird ein noch grösserer Anteil ($68 \pm 6\%$) absorbiert, was den Kohlenstoffdioxidanteil im MR-Gas verringert.

Neben Kohlenstoffdioxid löst sich auch Methan in der MR-Flüssigkeit. Nach Berechnung werden

bei $p_{MR} = 1$ bar nur 0,25 % des gebildeten Methans (${}^n\Phi_{CH_4,prod}$) im Entspannungsgas frei. Da der absorbiert verbleibende Anteil beim Kohlenstoffdioxid viel höher ist verringert sich der CO_2 Gehalt in der Gasphase.

Bei $p_{MR} = 9$ bar werden 2,0 % des gebildeten Methans mit der MR-Flüssigkeit ausgetragen. Es entweichen 1,8 % im Entspannungsgas. Das Entspannungsgas wurde während der experimentellen Untersuchung nicht analysiert, da der Volumenstrom für die tägliche Analyse zu gering war.

Sensitivität von $y_{CH_4,MR-gas}$

Um die für den Methangehalt im MR-Gas wichtigen Einflussfaktoren zu identifizieren wurde mit den in Tabelle 6.4 aufgeführten Parametern eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Deren Ergebnis ist in Abbildung 6.12 gezeigt.

Tabelle 6.4.: Parameter zur Berechnung der Gaszusammensetzung

relativ in %	pH_{HR}	$pH_{MR}(m_{bas})$ (in mmol/kg)	T_{HR} in $^{\circ}C$	T_{MR} in $^{\circ}C$	k_{CH_4} in mol/kg	$y_{CH_4,prod}$	p_{MR} in bar
-10	5,0	5,76 (37)	50	34	0,30	50	8
0	5,5	6,4 (122)	55	37	0,33	55	9
10	6,0	7,05 (235)	60	41	0,37	60	10

Es wird deutlich, dass der pH-Wert im MR den stärksten Einfluss auf den Methangehalt im MR-Gas hat. Ein hoher pH-Wert führt zu einer stark erhöhten Absorption von Kohlenstoffdioxid in der Flüssigphase, d.h. der CO_2 -Anteil in der Gasphase wird verringert. Der pH-Wert könnte durch eine gezielte Zugabe von basisch wirkenden Substanzen eingestellt werden. Eine Basenkonzentration von 0,18 mol/kg im ${}^m\Phi_{MR,ein}$ (beispielsweise durch NaOH, zusätzlich zu 0,122 mol/kg bereits im Reaktor vorhandenen Basen, pH-Wert in der Hydrolyse $pH_{HR} = 6,3$) würde den pH im MR auf 7,7 heben. Dadurch wird nach den oben vorgestellten Berechnungsmethoden der Methangehalt im Rohbiogas auf 97 mol-% angehoben. Für diese pH-Wert Erhöhung müssten $7,2 \cdot 10^{-3}$ g/kg NaOH der dem MR zugeführten Flüssigkeit zugegeben werden (ohne Kreislaufführung).

Neben dem pH-Wert hat die Gasbildung (k_{CH_4} und ψ_{CH_4}) einen deutlichen Einfluss auf den Methangehalt im MR-Gas. Je weniger Gas gebildet wird und je höher der Methananteil am Produktstrom (min Szenario) desto höher wird der Methananteil im MR-Gas. Die Gasbildung selbst ist substratabhängig und daher im bestehenden Prozess nur indirekt steuerbar, etwa durch die Rückführung von entspannter MR-Flüssigkeit (entweder direkt in den MR oder über die Hydrolysereaktoren). Die entspannte Flüssigkeit erhöht den in den MR eingebrachten Flüssigkeitsstrom ${}^m\Phi_{MR,liq,ein}$, ohne die Gasbildung ${}^n\Theta_{MR}$ zu verändern. Die beiden Varianten der Kreislaufführung durch die Entspannungsstufe werden im folgenden Abschnitt beschrieben und

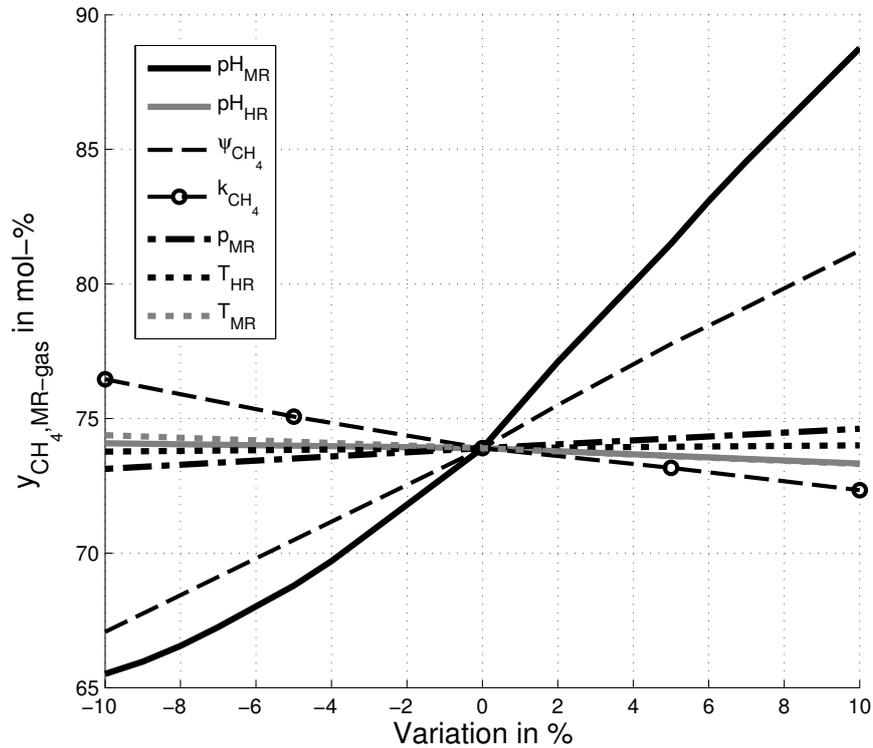


Abbildung 6.12.: Sensitivität des Methananteils im Gas in Abhängigkeit verschiedener Parameter.

diskutiert.

Eine weitere Drucksteigerung könnte ebenfalls zu einer Erhöhung des Methangehaltes beitragen. Eine 10 %-ige Steigerung hat eine geringe Auswirkung, aber eine Steigerung um 100 % auf 18 bar hätte eine signifikante Auswirkung (79,6 % Methan im MR-Gas). Den Literaturauswertungen (Kap. 2.1.3) nach zu schließen müsste eine solche Drucksteigerung ohne negative Auswirkungen auf die Mikroorganismen möglich sein. Durch den hohen Methanpartialdruck im MR würde jedoch auch zunehmend Methan ins Entspannungsgas gelangen (bei 18 bar 4,4 % des gebildeten Methans). Dem könnte durch eine zweistufige Entspannung mit einer Gasrückführung aus der ersten Entspannungsstufe entgegengewirkt werden.

Die Änderung der Betriebstemperaturen der Reaktoren T_{HR} und T_{MR} scheinen eher ineffektiv für eine Steigerung des Methangehaltes im MR-Gas zu sein. Zudem könnten veränderte Temperaturen auch die Mikroorganismen und damit die Gasbildung negativ beeinflussen.

6.5. Untersuchungen zum Einfluss von Flüssigkeitsrückführung

6.5.1. Einfluss einer Kreislaufführung über die Entspannungsstufe

Die Experimente mit Kreislaufführung von entspannter Flüssigkeit wurden bei einem Betriebsdruck von 9 bar und einer Raumbeladung von $B_R = 5 \pm 0,2$ kg CSB/(m³ d) durchgeführt. Der Füttervolumenstrom ${}^m\Phi_{MR,fl,ein}$ wurde je nach aktueller CSB-Konzentration angepasst, um eine konstante Raumbeladung zu gewährleisten. Es wurde ein konstanter Flüssigkeitsstrom rückgeführt (${}^m\Phi_{MR,rec} = 0, 20$ bzw. 40 l/d). Durch den schwankenden Füttervolumenstrom schwankt auch das Kreislaufverhältnis r . Die Analysenwerte sind in Anhang E.5 aufgeführt.

Im Folgenden werden die Gasbildung ermittelt und die MR-Gaszusammensetzung sowie die Verteilung des gebildeten Methans auf den MR-Gasstrom und das Entspannungsgas mit Berechnungen verglichen. Die Verteilung des gebildeten Methans $\Theta_{CH_4,MR}$ auf die Gasströme k wird über eine Ausbeute $Y_{CH_4,k}$ beschrieben

$$Y_{CH_4,k} = \frac{{}^n\Phi_{CH_4,k}}{\Theta_{CH_4,MR}} \quad (6.5)$$

Ergebnisse und Diskussion

Gasbildung

Aus den experimentellen Daten wurden eine mittlere spezifische Methanbildung von $k_{CH_4} = 0,27$ mol/l und eine mittlere spezifische Kohlenstoffdioxidbildung von $k_{CO_2} = 0,24$ mol/l berechnet. Die auch in diesem Experiment auftretende Schwankung der Werte wurde in den Berechnungen wiederum durch drei Szenarien abgedeckt, die in Tabelle 6.5 aufgeführt sind. Als mittleres Szenario

Tabelle 6.5.: Szenarien Gasbildung während der Untersuchung zur Kreislaufführung

<i>Szenario</i>	k_{CH_4} in mol/kg	ψ_{CH_4} in %
max	0,32	50
mittel	0,27	53
min	0,20	55,4

narion wird jeweils der Mittelwert der Werte angesetzt. Für das max und min Szenario werden die Werte so gewählt, dass 68,3 % der Messwerte innerhalb des Intervalls liegen (Standardabweichung bei Normalverteilung).

Einfluss der Kreislaufführung auf die MR-Gas Zusammensetzung

Die in den experimentellen Untersuchungen ermittelte Zusammensetzung des MR-Gases ist gemeinsam mit den berechneten Verläufen in Abbildung 6.13 gezeigt. Für die Berechnung wurden die in Tab. 6.1 gezeigten Parameter verwendet. Zusätzlich wurde für die Entspannungsstufe

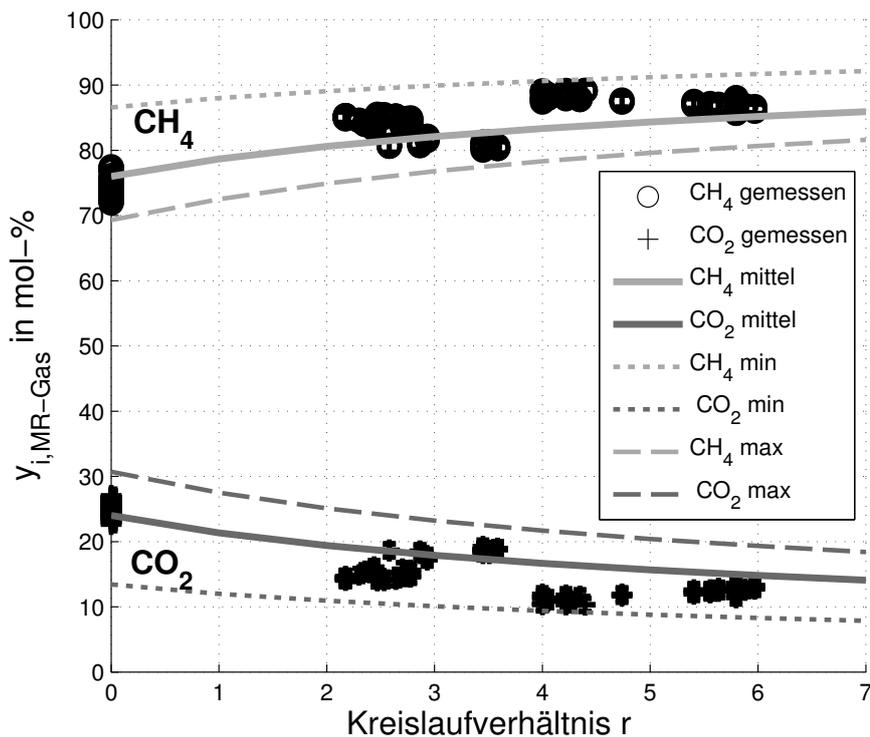


Abbildung 6.13.: Gemessene MR-Gaszusammensetzung und berechnete Werte bei steigendem Rücklaufverhältnisses r .

$T_{Flash} = 20$ °C und $p_{Flash} = 1$ bar verwendet.

Die Kreislaufführung erhöht, wie im vorigen Abschnitt vorhergesagt, den Methangehalt im MR-Gas. In den Untersuchungen stieg y_{CH_4} von im Mittel 75 % bei $r = 0$ auf im Mittel 88 % bei $r \approx 6$. Ab Kreislaufströmen gröSSer 3 scheint sich jedoch ein Plateau einzustellen. Mit den gewählten Szenarios zur Gasbildung können die experimentellen Werte abgebildet werden.

Einfluss der Kreislaufführung auf die Verteilung von Methan

Mit gröSSerer Kreislaufführung steigt auch der Anteil des gebildeten Methans, der bei der Druckabsenkung in der Entspannungsstufe als Flash-Gas frei wird. Die Berechnung zusammen mit den experimentell bestimmten Werten ist in Abbildung 6.14 gezeigt. Bei einem Rücklaufverhältnis von $r = 0$ gelangen nach Berechnung $Y_{CH_4,MR-Gas} = 97,4$ % des gebildeten Methans ins MR-Gas. Bei $r \approx 6$ ist $Y_{CH_4,MR-Gas}$ nur noch etwa 80 %. Experimentell wurden noch höhere Verluste festgestellt.

Bereits bei $r = 0$ wurden 6 ± 1 % des insgesamt detektierten Methans im Flash-Gas frei ($Y_{CH_4,Flash-gas}$). Bei $r \approx 6$ sind es gemessen $Y_{CH_4,Flash-gas} = 22,5 \pm 1$ %.

Die höheren Verluste der Messung im Vergleich zur Berechnung könnten darauf hindeuten, dass im Flash kein Phasengleichgewicht erreicht wird und so die Abweichung von Messung und

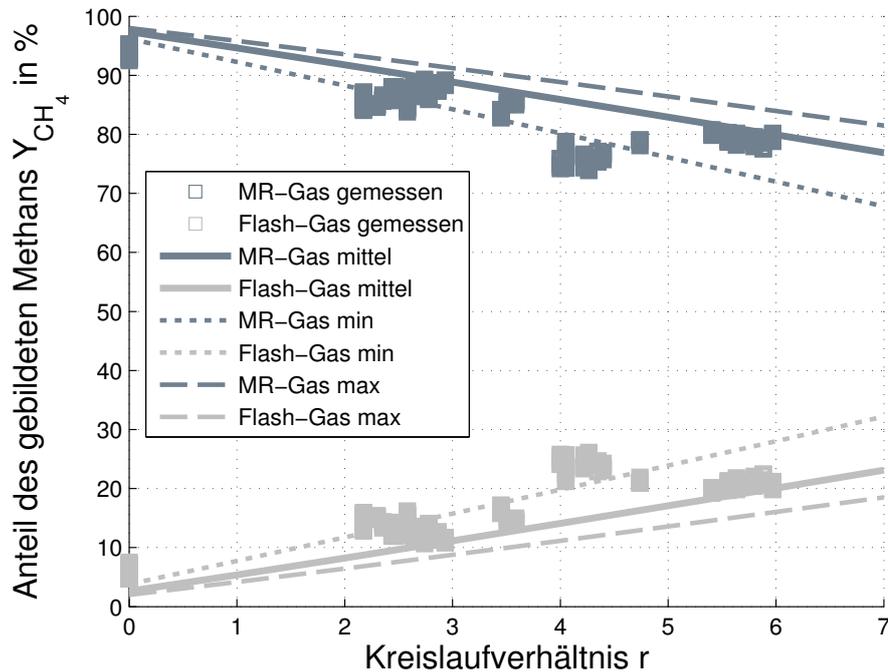


Abbildung 6.14.: Verteilung des produzierten Methans auf den Gasstrom des MR und den Entspannungsgasstrom.

Berechnung vergrößert wird. In diesem Fall müsste $Y_{CH_4,Flash-gas}$ jedoch kleiner sein als berechnet, da mehr Gas in Lösung verbliebe.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass im Flashtank ebenfalls Methan gebildet wird. MR-Flüssigkeit wird stündlich in den Flash gepumpt und entspannt. Eine Stunde nach der Fütterung sind in der Flüssigkeit noch Nährstoffe (Säuren etc.) enthalten. Die (hydraulische) Verweildauer von entspannter Flüssigkeit im Flashtank liegt bei 1 - 8 h, was ausreichend wäre für eine Gasbildung. Durch eine geringere Verweildauer im Flashtank würde eine eventuelle Gasbildung reduziert werden.

Der berechnete Anteil an Methan, der nach der Entspannungsstufe noch gelöst in der Flüssigkeit verbleibt bei $r = 0$ etwa 0,3 % des gebildeten Methans. Bei $r = 6$ sind es 2,7 %. Dieser Anteil wurde experimentell nicht bestimmt.

Eine Möglichkeit, das im Entspannungsgas bei 1 bar entweichende Methan zu reduzieren, ist eine zweistufige Entspannung, wie sie auch in kommerziellen Waschverfahren praktiziert wird. In einer Entspannungsstufe bei 3 bar würden bei $r = 6$ knapp 13 % des Methans entweichen. In der nachfolgenden Entspannung auf 1 bar würden dann lediglich 7 % des gebildeten Methans frei.

Das in der Zwischenentspannung entweichende Gas könnte wieder komprimiert und in den MR zurückgeführt werden. Dies wäre jedoch mit einem zusätzlichen Energieaufwand verbunden und die 7 % Verlust aus der zweiten Entspannungsstufe würden nicht verkleinert.

6.5.2. Einfluss einer Kreislaufführung über den Hydrolysereaktor

Vorgehen

Der Einfluss einer Rückführung von entspannter MR-Flüssigkeit in den Hydrolysereaktor wurde bisher experimentell nicht untersucht. Mit dem aufgestellten Modell ist aber eine rechnerische Untersuchung möglich. Dafür wurden die in Tab. 6.6 aufgeführten Parameter verwendet. Der für

Tabelle 6.6.: Parameter zur Berechnung der MR-Gaszusammensetzung mit HR-Kreislaufführung

pH_{HR}	T_{HR} in $^{\circ}C$	T_{MR} in $^{\circ}C$	κ in $\frac{mS}{cm}$	$\tilde{m}_{vfa,MR}$ in $\frac{mmol}{kg}$	$\tilde{m}_{bas,MR}$ in $\frac{mmol}{kg}$	$y_{CO_2,HR}$ in mol-%	k_{CH_4} in $\frac{mol}{kg}$	$y_{CH_4,prod}$ in %
5,5								
6,0	55	37	10	0	122	50	0,33	55
6,5								

den HR angenommene pH-Wert liegt mit 5,5 - 6,5 deutlich über dem oben verwendeten (4,8). Dies liegt darin begründet, dass für eine Rückführung in den Hydrolysereaktor eine kontinuierliche Hydrolyse notwendig ist. Diese sollte im Bereich von 5,5 - 6,5 betrieben werden [97].

Der für die Gasphase im HR angenommene Wert von 50 % Kohlenstoffdioxid ist ein Erfahrungswert der sich im wahren Betrieb davon unterscheiden kann. Davon und vom tatsächlich eingestellten pH_{HR} wird auch der Wert des Methangehalts im MR-Gas abhängen.

Ergebnisse und Diskussion

Das in Abbildung 6.15 wiedergegebene Ergebnis zeigt, dass durch eine Rückführung in den Hydrolysereaktor eine deutliche Steigerung des Methangehalts im MR-Gas erreicht werden kann. Bei einem $pH_{HR} = 6,0$ lässt sich bereits durch eine Kreislaufführung von $h \geq 2,5$ der Methangehalt im MR-Gas von 75 mol-% auf 92 mol-% steigern. Das liegt daran, dass bei dem niedrigeren pH-Wert das Kohlensäuregleichgewicht in Richtung CO_2 verschoben wird und daher CO_2 im HR entweicht. Die rückgeführte Flüssigkeit mit niedrigem pH-Wert bietet dann im MR mehr Beladungskapazität für CO_2 . Bei einem höheren pH-Wert im HR ist der Effekt weniger stark ausgeprägt als bei einem niedrigeren.

Die Kreislaufführung über den HR scheint demnach effizienter zu sein als die Kreislaufführung nur durch die Entspannungsstufe. Bereits für niedrigere Kreislaufströme ($h = 2$) werden hohe Methangehalte erreicht (bei $pH_{HR} = 6,0$ $y_{CH_4,MR-Gas} = 90,0$ mol-%). Durch $r = 2$ wird der Methangehalt nur auf knapp 81 mol-% erhöht.

Gleichzeitig bewirkt auch diese Kreislaufführung dass mehr Methan in der Entspannungsstufe frei wird. Bei einer Gasbildung wie in Tab. 6.6 angegeben sowie $pH_{HR} = 6,0$ und $h = 1$ ($r = 0$) gelangen $Y_{iFlash-Gas} = 4,5$ % des erzeugten Methans in das Entspannungsgas, bei $h = 2$ ist $Y_{iFlash-Gas} = 6,8$ %. Durch eine zweistufige Entspannung, bei der das entweichende Gas der ersten Entspannungsstufe in den MR zurückgeführt wird, könnte das Methan im Gas der

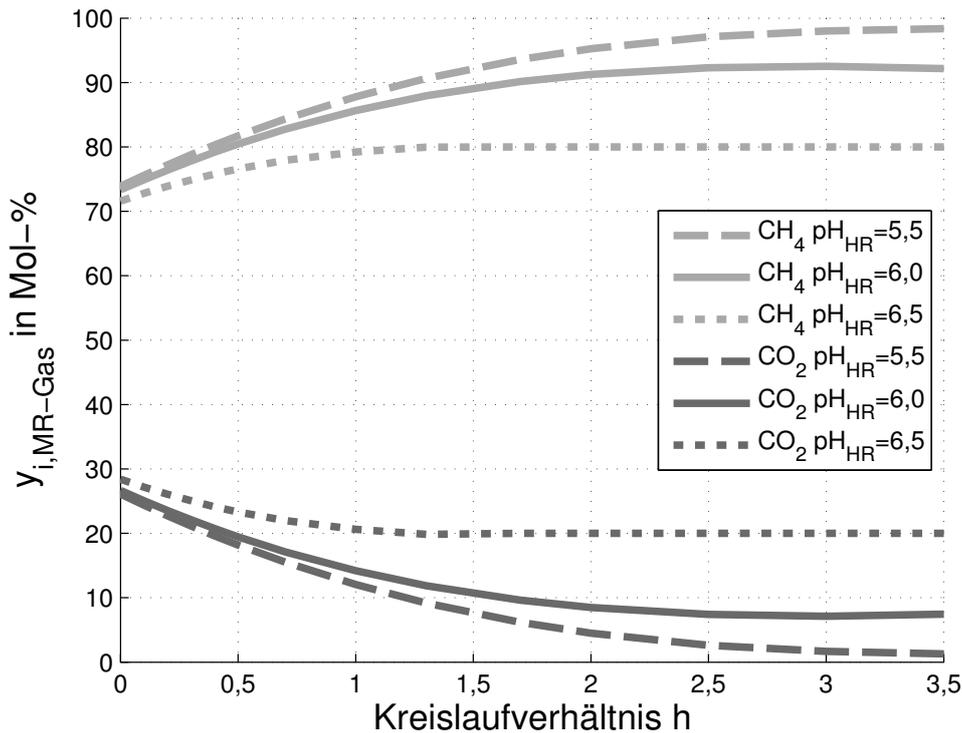


Abbildung 6.15.: Berechnete Zusammensetzung von MR-Gas mit Flüssigkeitsrückführung in die Hydrolyse

zweiten Entspannungsstufe verringert werden. In einer Zwischenentspannung bei 3 bar würden 4,3 % des gebildeten Methans frei. In der Entspannungsstufe auf 1 bar wären es dann lediglich 2,5 % die noch entweichen. Dies wäre vergleichbar mit der Druckfermentation ohne Rückführung. Eine zweistufige Entspannung ist momentan experimentell noch nicht umgesetzt.

Die Kopplung von Methanogenese und Hydrolyse, die durch die Rückführung entsteht, hätte jedoch auch Auswirkungen auf die Hydrolyse und Versäuerung. Im HR wird in erster Linie Wert auf einen möglichst vollständigen Abbau des Substrats zu Säuren gelegt. Eine übermäßige Kreislaufführung könnte hierfür negative Auswirkungen haben. Die Rückführung in den HR sollte daher vorrangig der pH-Regelung im kontinuierlich betriebenen Hydrolysereaktor dienen um den Abbau zu unterstützen und nicht unabhängig zur Optimierung der Gasqualität im MR eingesetzt werden.

7. Prozessbetrachtung der zweistufigen Druckfermentation

Im folgenden Kapitel werden für die Prozessführung wissenswerte Grössen berechnet und Abschätzungen gemacht. Aus den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen zur Gasbildung wird eine Mindestverweildauer im MR berechnet. Zudem werden der Leistungsbedarf für das Pumpen der Fermentationsflüssigkeit im Vergleich zu einer Gasverdichtung abgeschätzt. Weiterhin werden aus den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen weitere Schlüsse für die Verfahrensführung abgeleitet.

Anschliessend werden diese auf eine Anlage im technischen MaSSstab übertragen.

7.1. Bestimmung der Mindestverweildauer im Methanogenesereaktor

Die in Kap. 4.3.5 bestimmten kinetischen Parameter werden in diesem Abschnitt dazu verwendet, eine erste Abschätzung der Verweildauer τ für einen Umsatz U in einem kontinuierlich betriebenen, vollständig durchmischten Methanogenesereaktor (CSTR) durchzuführen. Die Nährstoffe werden wie in Kapitel 4.3 als Essigsäure zusammengefasst und ein Essigsäureumsatz U_{ac} wird definiert als

$$U_{ac} = \frac{\tilde{m}_{ac,MR,aus} \, {}^m\Phi_{MR,fl,aus} - \tilde{m}_{ac,MR,ein} \, {}^m\Phi_{MR,fl,ein}}{\tilde{m}_{ac,MR,ein} \, {}^m\Phi_{MR,fl,ein}} \quad (7.1)$$

Im stationären Fall ist ${}^m\Phi_{MR,fl,ein} \approx {}^m\Phi_{MR,fl,aus}$ und obige Gleichung vereinfacht sich zu

$$U_{ac} = \frac{\tilde{m}_{ac,MR,aus} - \tilde{m}_{ac,MR,ein}}{\tilde{m}_{ac,MR,ein}} \quad (7.2)$$

Für verdünnte wässrige Lösungen, wie die Edukte in der Fermentationsflüssigkeit vorliegen, wird, wie in vorigen Kapiteln, in guter Näherung $\tilde{m}_{ac} \approx \frac{c'_{ac}}{\overline{M}_{ac}10^{-3}}$ gesetzt.

Gleichung 4.3.5 wird nach $\tilde{m}_{ac,MR,aus}$ bzw. $c'_{ac,MR,aus}$ umgestellt:

$$c'_{ac,MR,aus} = (1 - U_{ac})c'_{ac,MR,ein} \quad (7.3)$$

Die nach einer Verweildauer τ umgesetzte Masse in einem Volumenelement V wird über die Monod-Kinetik (Gl. (3.68)) berechnet (Bilanz für $\Phi = 0$):

$$V \frac{dc'_{ac,MR}}{dt} = -V r_{max} c'_{MO} \cdot \frac{c'_{ac,MR}}{c'_{ac,MR} + K_{1/2}} \quad (7.4)$$

Das konstante Volumenelement V kann gekürzt werden. Nach einer Variablentrennung kann die Gleichung in den Grenzen $c'_{ac,MR,ein}$ bis $c'_{ac,MR,aus}$, bzw. 0 bis τ integriert werden:

$$\int_{c'_{ac,MR,ein}}^{c'_{ac,MR,aus}} \frac{c'_{ac,MR} + K_{1/2}}{c'_{ac,MR}} dc'_{ac,MR} = \int_0^\tau (-r_{max}c'_{MO}) dt \quad (7.5)$$

Mit Gl. (7.3) ergibt die Integration der linken Seite:

$$\left(c'_{ac,MR} + K_{1/2} \ln c'_{ac,MR} \right) \Big|_{c'_{ac,MR,ein}}^{(1-U_{ac})c'_{ac,MR,ein}} \quad (7.6)$$

und unter der Annahme, dass $r_{max}c'_{MO} \neq f(t)$ (gegeben bei konstanter Beladung, d.h. stationären Bedingungen), ergibt die Integration der rechten Seite:

$$-r_{max}c'_{MO}\tau \quad (7.7)$$

Einsetzen der Integrationsgrenzen ergibt:

$$-U_{ac}c'_{ac,MR,ein} + K_{1/2} \ln(1 - U_{ac}) = -r_{max}c'_{MO}\tau \quad (7.8)$$

bzw. aufgelöst nach τ :

$$\tau = \frac{U_{ac}c'_{ac,MR,ein} + K_{1/2} \ln\left(\frac{1}{1-U_{ac}}\right)}{r_{max}c'_{MO}} \quad (7.9)$$

Die notwendige Verweildauer τ für das Erreichen eines Umsatzes U_{ac} kann mit Gleichung (7.9) aus den kinetischen Parametern berechnet werden. Dafür werden die in Kapitel 4.3.5 bestimmten kinetischen Parameter

$$\begin{aligned} r_{max}c_{MO} &= (1,6 \pm 0,2) 10^{-4} \text{ kg}/(\text{m}^3\text{s}) \\ K_{1/2} &= (0,09 \pm 0,05) \text{ kg}/\text{m}^3 \end{aligned}$$

verwendet.

Die Eingangskonzentration $c'_{ac,MR,ein}$ der Edukte wird über die gebildete Methanstoffmenge berechnet (Vorgehen analog zu Kapitel 4.3):

$$c'_{ac,ein} = \frac{k_{CH_4} \widetilde{M}_{ac}}{(1 - Y_{ac})1000} \quad (7.10)$$

Die kinetischen Daten wurde in Kapitel 4.3 für die Bedingungen im Zeitraum 16.10. - 07.11.12 bestimmt ($B_R = 10 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$, Daten in Anhang E.2). In diesem Zeitraum war im Mittel $c'_{ac,MR,ein} = 20,2 \pm 2,3 \text{ kg}/\text{m}^3$.

Die Verweildauer wurden nach Gl. (7.9) für den Mittelwert und zwei Grenzfälle abgeschätzt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

In Abbildung 7.1 ist die berechnete Verweildauer für diese Parameter über dem angestrebten

Tabelle 7.1.: Verwendete Parameter zur Abschätzung der Mindestverweildauer im MR

	$r_{max}c'MO$ in 10^{-4} kg/(m ² s)	$K_{1/2}$ in mol/kg	$c'_{ac,MR,ein}$ mol/kg
max	1,4	0,13	22,5
mittel	1,6	0,09	20,2
min	1,8	0,05	17,9

Umsatz aufgetragen. Selbst im „schlechtesten“ Fall sollte somit eine Verweildauer von 48 h (2

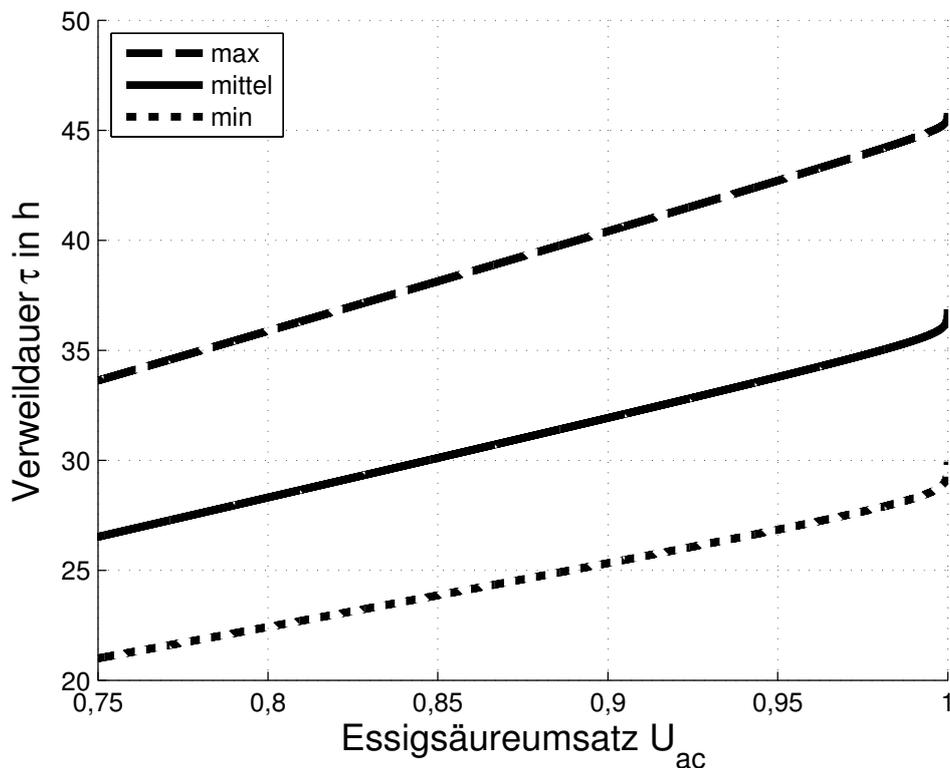


Abbildung 7.1.: Notwendige Verweildauer für gegebene kinetische Parameter um in einem stationären CSTR den Umsatz U_{ac} zu erhalten.

Tage) für den untersuchten Reaktor bei einer Beladung von 10 kg CSB/(m³d) ausreichen, um die zugeführten Nährstoffe vollständig abzubauen. Die Verweildauer liegt in derselben Grössenordnung wie für Abwasserreaktoren (siehe Kap. 2.1.4).

7.2. Energetische Betrachtung der Druckfermentation

Eine der Motivationen für eine Druckfermentation war das Argument, dass das Pumpen von Fermentationsflüssigkeit auf den erhöhten Prozessdruck weniger elektrische Leistung benötigt als das Verdichten des erzeugten Gases. Diese Argumentation wird in diesem Abschnitt überprüft und diskutiert.

Der Leistungsbedarf P_{Pump} für das Pumpen einer inkompressibler Flüssigkeit von einem Druckniveau p_1 auf ein höheres Druckniveau p_2 kann berechnet werden über

$$P_{Pump} = \frac{V \Phi_{fl}(p_2 - p_1)}{\eta_{Pump}} \quad (7.11)$$

Der Wirkungsgrad der Pumpe wird als $\eta_{Pump} = 80 \%$ angesetzt.

Das Verdichten eines Gasvolumenstromes (Volumenstrom bei Normbedingungen) benötigt die Leistung

$$P_{Verd} = \frac{V \Phi_{gas}}{\eta_{Verd}} \frac{\zeta}{\zeta - 1} R T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \frac{\zeta - 1}{\zeta} - 1 \right) \quad (7.12)$$

der Polytrophenexponent ζ wird zu 1,3 festgelegt und die Temperatur des Gases vor der Verdichtung zu $T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Wirkungsgrad der Verdichtung ist $\eta_{Verd} = 70 \%$.

Um das Verhältnis zwischen Gasstrom und Flüssigkeitsstrom in der Druckfermentation zu beschreiben wird ein spezifisches Lösemittelverhältnis definiert:

$$\ell = \frac{V \Phi_{MR,fl,ein}(r, h)}{V \Phi_{gas,prod}} \quad (7.13)$$

Der eingesetzte Gasstrom ist hier der produzierte Gasstrom $\Theta_{MR} = k_{CO_2} {}^m \Phi_{MR,fl,ein} + k_{CH_4} {}^m \Phi_{MR,fl,ein}$ umgerechnet in den Volumenstrom bei Normbedingungen, der im Falle einer drucklosen Fermentation verdichtet werden müsste. Wird Flüssigkeit im Kreis geführt, so lässt sich dies durch die Kreislaufverhältnisse abbilden ($r, h > 0$) und ℓ lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\begin{aligned} \ell &= \frac{(1+h)(1+r) V \Phi_{MR,fl,ein}}{(k_{CO_2} + k_{CH_4}) \frac{RT_{NTP}}{p_{NTP}} \rho_{LM} V \Phi_{MR,fl,ein}} \\ &= \frac{(1+h)(1+r)}{(k_{CO_2} + k_{CH_4}) \frac{RT_{NTP}}{p_{NTP}} \rho_{LM}} \end{aligned} \quad (7.14)$$

Mit steigendem Kreislaufverhältnissen erhöht sich ℓ und gleichzeitig der Leistungsbedarf für das Pumpen der Flüssigkeit. In den vorgestellten experimentellen Untersuchungen ist ohne Kreislaufführung $\ell = 0,09 \pm 0,02$. Eine Verdopplung des zugeführten Flüssigkeitsstroms (r bzw. $h = 1$) durch Kreislaufführung führt dementsprechend zu $\ell \approx 0,2$. Eine vierfache Kreislaufführung (r bzw. $h = 3$) zu $\ell \approx 0,35$

Damit die Verdichtungsleistung und die Pumpleistung vergleichbar sind werden beide spezifisch für einen Gasvolumenstrom von $1 \text{ m}^3/\text{h}$ angegeben.

$$P'_{Vorgang} = \frac{P_{Vorgang}}{V \Phi_{Gas}} \quad (7.15)$$

In Abbildung 7.2 sind spezifische Verdichtungs- und Pumpleistungen für unterschiedliche Lösemittelverhältnisse gegenübergestellt. Es wird deutlich dass der energetische Vorteil der Druckfermentation vom Verhältnis des zirkulierten Flüssigkeitsstroms zum Gasstrom abhängt. Bei hohen

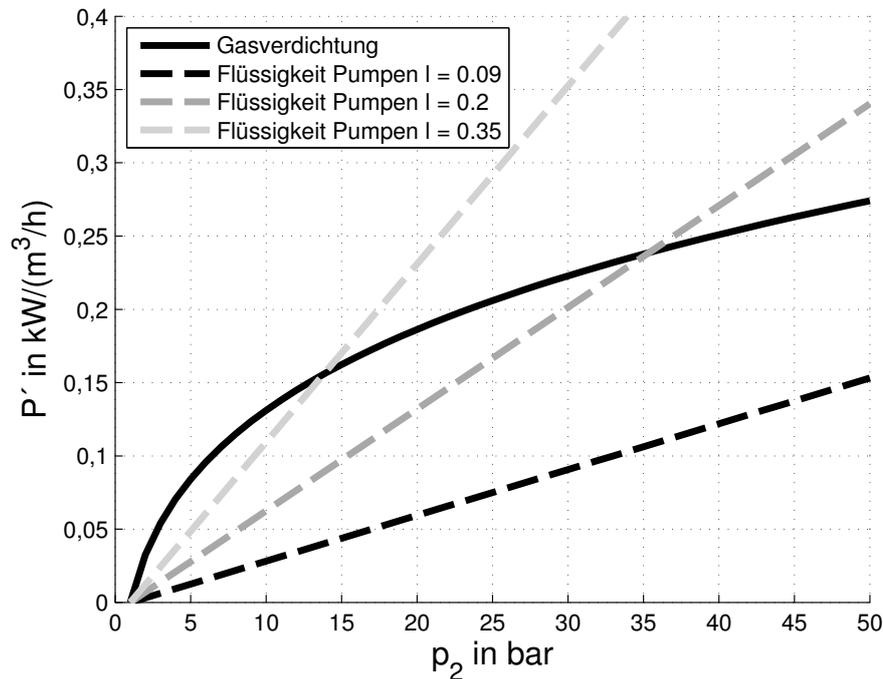


Abbildung 7.2.: Spezifischer Leistungsbedarf P' für die Gasverdichtung im Vergleich zum Pumpen von Flüssigkeit

Kreislaufströmen und hohen Drücken kann der energetische Vorteil des Pumpens im Gegensatz zur Gasverdichtung ganz verschwinden.

Um einen deutlichen energetischen Vorteil auch bei hohen Drücken zu erzielen ist ein spezifisches Lösemittelverhältnis $l < 0,1$ anzustreben.

7.3. Erkenntnisse dieser Arbeit für die Verfahrensführung der zweistufigen Druckfermentation

Aus den in den vorigen Kapiteln gewonnenen Erkenntnissen werden nun erste Rückschlüsse für die Verfahrensführung einer zweistufigen Druckfermentation gezogen.

Der Biofilm-Methanogenesereaktor scheint sich wie ein CSTR zu verhalten. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gasproduktion scheint die Gasbildung zu sein, wobei ein leichter Einfluss der Diffusion im Biofilm nicht auszuschließen ist. Eine Verweildauer von 48 h Stunden sollte ausreichend sein, um bei einer Raumbelastung von $10 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3\text{d})$ einen vollständigen Umsatz der zugeführten Nährstoffe zu erreichen.

Der Methangehalt in einem Biogas (MR-Gas) aus Maissilage kann durch die zweistufige Prozessführung auf 67 mol-% gesteigert werden. In herkömmlichen Biogasanlagen sind 50 - 55 mol-% Methan im Biogas typisch. Durch einen erhöhten Prozessdruck kann der Methangehalt weiter gesteigert werden, auf etwa 76 mol-% bei 9 bar. Dabei gilt, je weniger Gas spezifisch aus der

zugeführten HR-Flüssigkeit gebildet wird und je höher dessen Methangehalt ist, desto höher ist auch der Methangehalt im MR-Gas.

In einer Sensitivitätsanalyse des Methangehaltes im MR-Gas wurden der pH-Wert im Methanogenesereaktor pH_{MR} , Kreislaufführungen von Flüssigkeit sowie eine weitere Druckerhöhung als viel versprechende Betriebsparameter für eine Optimierung identifiziert.

Eine 6-fache Rückführung von Flüssigkeit über die Entspannungsstufe in den Methanreaktor erhöht den Methangehalt im MR-Gas bei 9 bar um etwa 10 %-Punkte im Vergleich zu einer Betriebsweise ohne Kreislaufführung. Mit der Kreislaufführung wird aber auch zunehmend Methan ins Entspannungsgas transportiert. Ohne Kreislaufführung sind es bei 9 bar 2 % und bei 6-facher Kreislaufführung ($r = 6$) bereits knapp 20 % des gebildeten Methans.

Eine zweistufige Entspannung und eine Rückverdichtung des in der ersten Entspannungsstufe freiwerdenden Gases können diese Werte senken. Sowohl für das Pumpen der im Kreis geführten Flüssigkeit auf Prozessdruck als auch für die Rückverdichtung des Gases ist jedoch zusätzlich elektrische Energie notwendig. Die Kreislaufführung von entspannter Flüssigkeit allein scheint daher kein ausreichend effektives Instrument, um den Methangehalt zu optimieren und sollte möglichst gering gehalten werden.

Eine Kreislaufführung über die Hydrolyse/Versäuerung ist ein effektiveres Werkzeug zur Erhöhung des Methangehaltes im MR-Gas. Allerdings wird dadurch auch die Hydrolyse/Versäuerung beeinflusst. In einem kontinuierlich betriebenen Hydrolysereaktor ist eine Kreislaufführung von entspannter MR-Flüssigkeit auch ein Instrument, um den pH-Wert pH_{HR} zu regeln. Durch die Rückführung von entspannter MR-Flüssigkeit kann der pH_{HR} , der durch die Säurenproduktion absinkt, im optimalen Bereich zwischen 5,0 und 6,5 gehalten werden. Die Kreislaufführung sollte daher in erster Linie für die pH-Wert Regelung im HR eingesetzt werden. Die Erhöhung des Methangehaltes kann als positiver Nebeneffekt angesehen werden. Dieser Kreislaufstrom erhöht ebenfalls den Methanverlust in der Entspannungsstufe. Durch eine zweistufige Entspannung kann der Methananteil im Entspannungsgas jedoch auf dem Niveau ohne Kreislaufführung gehalten werden.

Eine geeignetere Stellgröße, um gezielt den Methangehalt zu erhöhen, ist der pH-Wert im Methanogenesereaktor. Für die spezifische Gasproduktion der Versuchsreihe zur Druckerhöhung ($k_{CH_4} = 0,33$ und $y_{CH_4,prod} = 55$ %) und einen pH-Wert in der Hydrolyse von $pH_{HR} = 6,3$ könnte eine Basenkonzentration in ${}^m\Phi_{MR,in}$ von 0,18 mol/kg (beispielsweise durch NaOH, zusätzlich zu 0,122 mol/kg bereits im Reaktor vorhandenen Basen), den pH im MR auf 7,7 heben. Dadurch wird der Methangehalt im Rohbiogas auf 97 mol-% angehoben. Ohne Kreislaufführungen ($r=0$, $h=0$) entspricht das einer NaOH Zugabe von $7,2 \cdot 10^{-3}$ g/kg in den MR zugeführter Flüssigkeit. Bei höherer spezifischer Gasproduktion und/oder erhöhter Kreislaufführung wäre eine erhöhte Basenzugabe notwendig.

Der Druck in der Methanogenese kann aus Sicht der Prozesstabilität noch erhöht werden, sofern

der pH_{MR} geregelt wird und bei $\geq 6,5$ gehalten wird. Um einen deutlichen energetischen Vorteil zu erzielen sollte das spezifische Lösemittelverhältnis ℓ unter 0,1 liegen.

Im nächsten Abschnitt werden diese Erkenntnisse (rechnerisch) für eine Anlage im technischen MaSSstab umgesetzt.

7.4. Betrachtung für den technischen MaSSstab

In diesem Abschnitt sollen die bisher gesammelten Erkenntnisse auf eine zweistufige Druckfermentation im technischen MaSSstab übertragen werden.

Als Substrat wird Maissilage gewählt, da diese als Substrat für die zweistufige Prozessführung erprobt ist [95] [94]. Die technische Anlage soll $500 \text{ m}^3/\text{h}$ Methan (ntp) produzieren.

Ein Grundfließbild des Verfahrens ist in Abb.7.3 gezeigt.

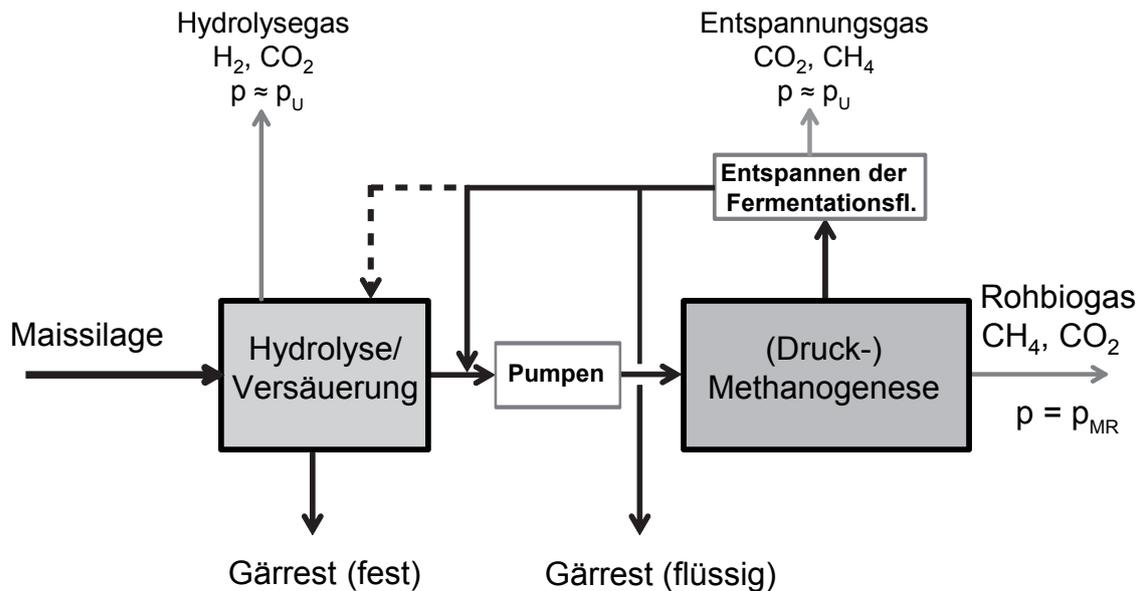


Abbildung 7.3.: Grundfließbild einer zweistufigen Druckfermentation.

Die Hydrolyse/Versäuerung ist eine kontinuierliche Perkolations, in der das feste Substrat mit Prozessflüssigkeit berieselt wird, um den notwendigen Feuchtegehalt einzustellen (vgl. 2.1.4). Nach dem Hydrolysereaktor findet eine Feststoffabtrennung statt. Diese kann mit einer Schneckenpresse ausgeführt werden. Der abgetrennte Gärrest hat dann noch einen Feuchteanteil von 75 m-%. Um einen merklichen Verlust von gelösten Nährstoffen zu vermeiden, wäre eine zweistufige Abtrennung denkbar. Zwischen den Abtrennstufen könnte der abgetrennte, feste Gärrest nochmals abgespült werden. Dies kann mit Frischwasser oder mit entspannter Fermentationsflüssigkeit aus dem MR geschehen. Eine Frischwasserzugabe kann darüber hinaus den Wasserverlust ausgleichen, der durch die Feststoffabtrennung und die Abbaureaktionen entsteht.

In den folgenden Betrachtungen wird daher eine Frischwasserzugabe nach der Hydrolyse ange-

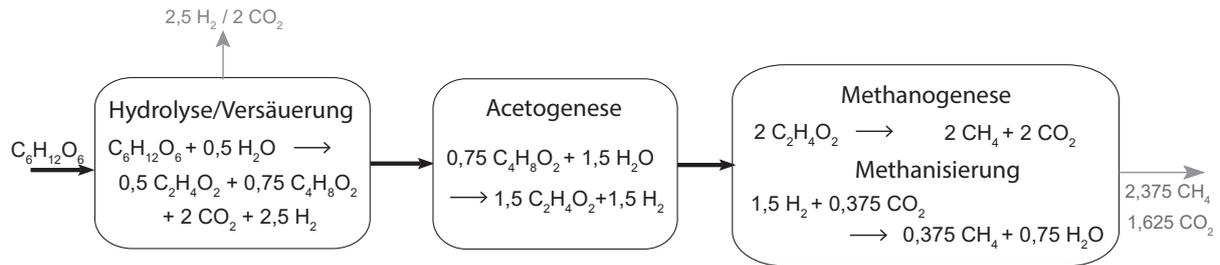


Abbildung 7.4.: Abbaupfade und -gleichungen in der zweiphasigen (Druck-)Fermentation.

nommen.

Die Methanogenese ist als Festbett-Biofilmreaktor angelegt und wird in den folgenden Betrachtungen bei 10 bar betrieben.

Die Entspannung der Flüssigkeit erfolgt einstufig auf Umgebungsdruck ($p_U = 1$ bar).

7.4.1. Substratbedarf

Um den Substratbedarf einer technischen Anlage abzuschätzen, werden einige Annahmen bezüglich der Zusammensetzung des Substrates (Maissilage) getroffen.

Eine bei Monovergäung meist notwendige Spurenstoffzugabe wird nicht betrachtet. Der mittlere Trockenmasseanteil der Maissilage wird als 35 m.-% angenommen [10]. Es wird weiter angenommen, dass der abbaubare Masseanteil der Trockenmasse $x_{oTM} = 74$ m.-% beträgt und in erster Näherung ausschliesslich aus Zucker (Glukose) besteht. Die restlichen 26 m.-% der Trockensubstanz bestehen aus nicht umsetzbaren Fasern (Lignin und Hemicellulose), die nach der Hydrolyse mit der Schneckenpresse abgetrennt werden. Der durch die Abtrennung entstehende Verlust durch mit ausgetragene Zucker oder Säuren wird in diesem ersten Ansatz vernachlässigt, bzw. es wird angenommen, dass die Säuren durch Abspülen mit Frischwasser zurückgewonnen werden.

Die in der Maissilage enthaltene Glukose wird nach der in Kapitel 2.1 eingeführten Abbaugleichung (2.1) in der Hydrolyse in H_2 , CO_2 und Carbonsäuren zerlegt.

Die gasförmigen Produkte der Hydrolyse/Versäuerung Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid entweichen als Hydrolysegas. Die entstehenden Säuren, Butter- und Essigsäure, werden anschliessend im Methanogenesereaktor weiter umgesetzt. Die Buttersäure wird in einem ersten Schritt in Essigsäure umgewandelt (Gleichung (2.2)). Die Essigsäure wird in Methan umgesetzt (Gl. (2.3)) ebenso wie der nach Gl. (2.2) entstandene Wasserstoff (Gl. (2.4)).

Aus einem Mol Glukose werden im Methanogenesereaktor über den Säureabbau 2,0 mol Methan und über die Wasserstoffumsetzung weitere 0,375 mol Methan gebildet. Aus einem Mol Glucose entstehen somit insgesamt 2,375 mol Methan im Methanogenesereaktor ($\nu_{\text{CH}_4, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 2,375$). Gleichzeitig entstehen 2,5 mol Wasserstoff im Hydrolysereaktor ($\nu_{\text{H}_2, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 2,5$). Der Abbaupfad und die Abbaugleichungen sind in Abbildung 7.4 verdeutlicht.

Zur Erzeugung eines Volumenstromes ${}^V\Phi_{MR, \text{CH}_4} = 500 \text{ m}^3/\text{h}$ bei Normbedingungen bzw. eines

Stoffmengenstromes ${}^n\Phi_{MR,CH_4} = 22,3$ kmol/h werden demnach

$${}^n\Phi_{C_6H_{12}O_6} = \frac{1}{\nu_{CH_4, C_6H_{12}O_6}} {}^n\Phi_{CH_4} \quad (7.16)$$

$$= 9,4 \frac{\text{kmol } C_6H_{12}O_6}{\text{h}} \quad (7.17)$$

benötigt. Mit der Molmasse von Glukose $\widetilde{M}_{C_6H_{12}O_6} = 180$ kg/kmol ergibt sich ein Massenstrom ${}^m\Phi_{C_6H_{12}O_6} = 1.692$ kg/h. Mit den oben getroffenen Annahmen zum Trockenmassenanteil ($x_{TM} = 35$ m-%) bzw. Anteil der organischen Trockenmasse ($x_{C_6H_{12}O_6} = 25,9$ m-%) kann daraus der Massenstrom der Maissilage berechnet werden:

$${}^m\Phi_{\text{Maissilage}} = \frac{1}{x_{C_6H_{12}O_6}} {}^m\Phi_{C_6H_{12}O_6} \quad (7.18)$$

$$= 6.533 \text{ kg/h} \quad (7.19)$$

In dieser Bilanz ist der Biomasseaufbau nicht berücksichtigt. Wird in erster Näherung in jedem Reaktor dafür ein massebezogener Ausbeutefaktor von $Y = 0,05$ zugrunde gelegt [17], bewirkt dies einen erhöhten Substratbedarf von dann 7.240 kg/h.

7.4.2. Stoff- und Energiebilanzen

Wasser

Die integrale Massenbilanz für Wasser in der Hydrolyse (Bilanzraum: Hydrolysereaktor) ist

$$\begin{aligned} \frac{d m_{H_2O,HR}}{dt} &= {}^m\Phi_{H_2O,ein} - {}^m\Phi_{H_2O,fl,aus} \\ &+ \Theta_{H_2O,HR} \\ &- {}^m\Phi_{H_2O,HR-Gas,aus} \end{aligned} \quad (7.20)$$

Der mit der Maissilage eingetragene Wasserstrom ${}^m\Phi_{H_2O,ein}$ berechnet sich als

$${}^m\Phi_{H_2O,ein} = x_{m,H_2O, \text{Maissilage}} {}^m\Phi_{\text{Maissilage}} \quad (7.21)$$

und der austretende Wasserstrom setzt sich aus dem im festen Gärrest enthaltenen Wasser und dem Wasseranteil der HR-Flüssigkeit zusammen.

$${}^m\Phi_{H_2O,aus} = {}^m x_{H_2O, \text{fst. Gärrest}} {}^m\Phi_{\text{fst. Gärrest}} + {}^m x_{H_2O, \text{fl,aus}} {}^m\Phi_{\text{HR,fl,aus}} \quad (7.22)$$

wobei $x_{m,H_2O, \text{fl,aus}} = 1$ gesetzt wird.

Die Wasserbildung im HR durch die Säurebildung ist

$$\Theta_{H_2O,HR} = \nu_{H_2O, C_6H_{12}O_6} \cdot {}^m x_{C_6H_{12}O_6, \text{Maissilage}} \cdot {}^m\Phi_{\text{Maissilage}} \frac{\widetilde{M}_{H_2O}}{\widetilde{M}_{C_6H_{12}O_6}} \quad (7.23)$$

Die Abbaureaktion im HR (Gl.(2.1)) hat einen Stöchiometriekoeffizienten von Wasser $\nu_{H_2O,C_6H_{12}O_6} = -0,5$. Durch die Reaktion wird Wasser verbraucht. Die Wasserfracht des Gasstromes

$${}^m\Phi_{H_2O,HR-Gas,aus} = y_{H_2O,HR-Gas} V \Phi_{HR-Gas} \frac{p_n \widetilde{M}_{H_2O}}{RT_n} \quad (7.24)$$

wird vernachlässigt. Es wird angenommen, dass dieses Wasser auskondensiert und zurückgeführt wird.

Die Akkumulation im Reaktor ist im stationären Fall $\frac{d m_{H_2O,HR}}{dt} = 0$.

Es werden in der technischen Anlage über die Maissilage 10,4 kmol Glukose/h eingebracht und durch deren Umsetzung 5,2 kmol/h H_2O verbraucht. Das entspricht 93,8 kg/h oder 2 % des durch die Maissilage eingebrachten Wassers ($0,65 \cdot 7240 \text{ kg/h} = 4706 \text{ kg/h}$ Wasser).

Mit dem festen Gärrest wird Wasser ausgetragen (Feuchtegehalt $x_{m,H_2O, \text{fst. Gaerrest}} = 75 \text{ m.-%}$). Bei $x_{\text{Lignin}} \cdot {}^m\Phi_{\text{Maissilage}} = 658,8 \text{ kg/h}$ Lignin sind das 1.976 kg/h Wasser. Um den Wasseraustrag auszugleichen, werden der Anlage nach dem HR 2.000 kg/h Frischwasser zugegeben.

Die integrale Wasserbilanz im MR (Bilanzraum: Methanogenesereaktor) berechnet sich ähnlich:

$$\begin{aligned} \frac{d m_{H_2O,MR}}{dt} = & {}^m x_{H_2O,MR,ein} \cdot {}^m\Phi_{MR,ein} - {}^m x_{H_2O, \text{fl. Gärrest}} \Phi_{\text{fl. Gärrest}} \\ & + \nu_{H_2O, \text{vfa}} \cdot {}^m x_{\text{vfa},MR,ein} \cdot {}^m\Phi_{MR,ein} \frac{\widetilde{M}_{H_2O}}{\widetilde{M}_{\text{vfa}}} \\ & - y_{H_2O,MR-Gas} V \Phi_{MR-Gas} \frac{p_n \widetilde{M}_{H_2O}}{RT_n} + {}^m\Phi_{\text{Frischwasser}} \end{aligned} \quad (7.25)$$

Auch hier wird die Akkumulation = 0 gesetzt.

Der Wasserstrom im Gas wird wiederum vernachlässigt und es wird angenommen, dass der Wasserdampf vollständig auskondensiert und zurückgeführt wird.

Im Methanogenesereaktor werden 1 mol H_2O für die Umsetzung eines mol Buttersäure in Methan benötigt (Gl. (2.5)).

Die Umsetzung von Essigsäure (Gl. (2.3)) benötigt kein Wasser. Es werden 653 kg/h Buttersäure eingetragen und umgesetzt, was 133,4 kg/h Wasserverbrauch entspricht oder weitere 2,8 % des durch die Maissilage eingebrachten Wassers.

Biomasse

Der angenommene massenbezogene Ausbeutefaktor $Y = 0,05$ im HR ist bezogen auf den abbaubaren Anteil der Maissilage, die Glukose [17]. Die Biomassebildung im Hydrolysereaktor ist $Y \cdot {}^m x_{C_6H_{12}O_6, \text{Maissilage}} \cdot {}^m\Phi_{\text{Maissilage}} = 0,05 \cdot 0,259 \cdot 7.240 \text{ kg/h} = 94 \text{ kg/h}$. Diese Biomasse wird mit dem festen Gärrest abgetrennt.

Im Methanogenesereaktor sind die Säuren der abbaubare Anteil. In der Hydrolyse entstehen aus der Maissilage 653 kg/h Buttersäure und 297 kg/h Essigsäure. Das führt zu einem Biomassewachstum im MR von 47,5 kg/h. Der immobilisierte Biofilm wächst, und der überschüssige

Zuwachs der Biomasse wird mit dem flüssigen Gärrest ausgetragen.

Gasströme

Zusätzlich zu den 500 m³/h Methan im MR wird im HR Wasserstoff erzeugt. Die Wasserstoffproduktion kann aus dem Substratstrom nach Abbaugleichung (2.1) berechnet werden

$${}^n\Phi_{H_2} = \nu_{H_2} \frac{x_{TM} x_{oTM}^m \Phi_{\text{Maissilage}}}{\bar{M}_{C_6H_{12}O_6}} \quad (7.26)$$

Der so errechnete Wasserstoffstrom ist ${}^n\Phi_{H_2} = 25,9$ kmol/h bzw. $V\Phi_{H_2} = 553$ m³/h (ntp). Die Lösung des Hydrolysegases in der HR-Flüssigkeit wird in dieser Berechnung vernachlässigt. Die Löslichkeit von Wasserstoff ist sehr gering ($H_{H_2, H_2O} = 8.270$ MPa [100]). Die Temperatur ist mit 55 °C höher als im MR und der Reaktordruck ist geringer (Faktor 10). Der gelöste Anteil ist dementsprechend kleiner als im MR. Die HR-Gaszusammensetzung ist daher wie erzeugt 56 mol.-% H₂ und 44 mol.-% CO₂.

Eine nach den Abbaureaktionen (Kapitel 2.1) berechnete Gasbildung aus der eingebrachten HR-Flüssigkeit entspricht einer spezifischen Methanbildung $k_{CH_4} = 3,4$ mol/kg mit $\psi_{CH_4} = 59$ %. Durch die hohe Gasproduktion (Faktor 10 höher als in Laborversuchen) ist der Wascheffekt relativ gering. Bei 10 bar ergibt sich mit den im vorigen Kapitel dargestellten Berechnungsmethoden und einer Basenkonzentration von 122 mmol/kg im MR (weitere Parameter wie in Tab.6.6) eine MR-Gaszusammensetzung von 61 mol.-% CH₄ und 39 mol.-% CO₂.

Die Betriebsparameter und die Stoffströme für die technische Anlage sind in Abbildung 7.5 dargestellt.

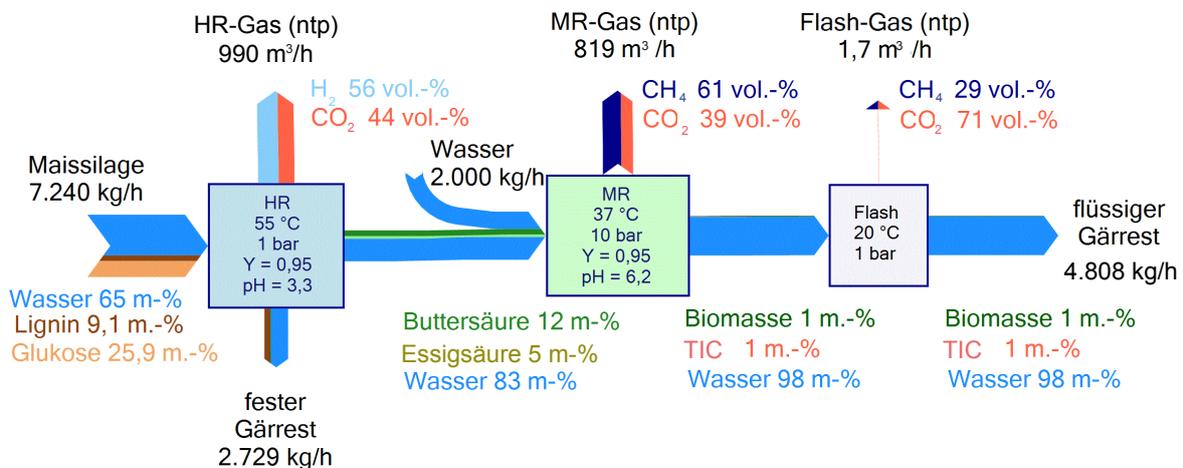


Abbildung 7.5.: Betriebsparameter und Stoffströme einer technischen zweistufigen Druckfermentation.

Energieströme

Als MaSS für die nutzbare Energie wird der Heizwert H_I der trockenen Komponente verwendet. Durch die Maissilage werden 10,9 MW eingetragen ($H_{I,Lignin} = 5,4 \text{ kWh/kg}$, $H_{I,C_6H_{12}O_6} = 4,0 \text{ kWh/kg}$). Davon sind für die Mikroorganismen lediglich 63 % zugänglich, da das Lignin nicht verwertet werden kann. Der HR-Gasstrom enthält 1,6 MW ($H_{I,H_2} = 2,995 \text{ kWh/m}^3$) und der MR-Gasstrom 4,9 MW ($H_{I,CH_4} = 9,96 \text{ kWh/m}^3$). Der Flashgasstrom enthält $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ Methan, was 5 kW entspricht. Die im HR erzeugte Biomasse ($H_{I,Biomasse} = 4,0 \text{ kWh/m}^3$) enthält einen Heizwertstrom von 375 kW und die im MR erzeugte Biomasse von 190 kW. Die Energieströme sind in Abb. 7.6 gezeigt. Es wird deutlich, dass 15 % der durch die Maissilage eingebrachten

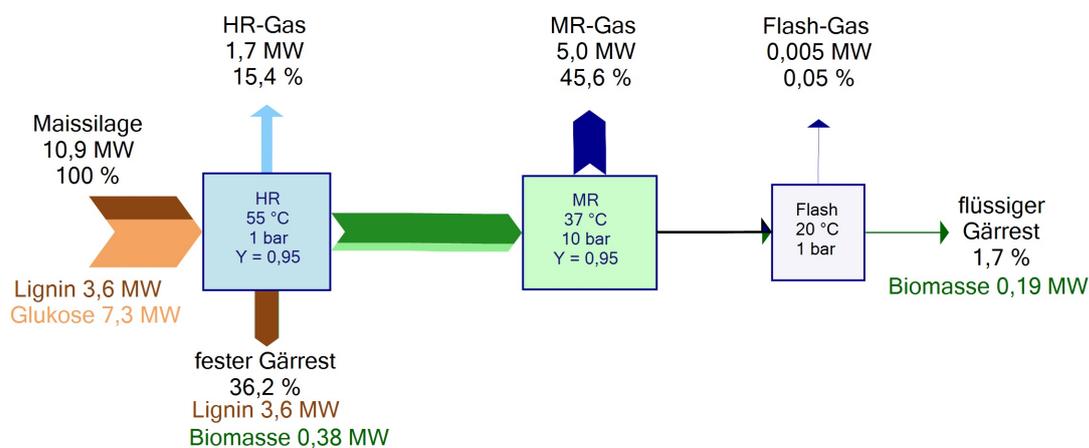


Abbildung 7.6.: Energieströme (bezogen auf H_I) der zweistufigen Druckfermentation.

Heizwert-Energie mit dem HR-Gas entweichen. Das HR-Gas sollte daher zumindest energetisch genutzt werden. Dies wird im Abschnitt 7.4.4 genauer ausgeführt.

Der feste Gärrest enthält 36 % des eingebrachten Heizwertes. Diese könnte durch eine Trocknung und anschließende Verbrennung oder Vergasung genutzt werden. Das Zielprodukt des Prozesses, das MR-Gas, enthält 45 % des eingebrachten Heizwertes.

Eine Nutzung von HR-Gas und festem Gärrest erscheint sehr ratsam, um den energetischen Nutzungsgrad zu erhöhen.

7.4.3. Kreislaufführung

Durch die Säureproduktion ($\tilde{m}_{vfa} = 2.630 \text{ mmol/kg}$) sinkt der pH_{HR} im Hydrolysereaktor auf 3,3 (berechneter Wert, HR als CSTR mit $U \rightarrow 1$). Im Methanogenesereaktor ist der pH-Wert $\text{pH}_{MR} = 6,2$ (berechneter Wert, MR als CSTR mit $U \rightarrow 1$). Beide Werte liegen unterhalb des optimalen Bereiches für die Mikroorganismen. Dem kann durch Kreislaufführung von der entspannter MR-Flüssigkeit zur Hydrolyse abgeholfen werden.

Die Kreislaufführung r über die Entspannungsstufe wird $= 0$ gesetzt um den Methanverlust in der Entspannung möglichst gering zu halten.

Die Kreislaufführung in die Hydrolyse wird über eine pH-Berechnung abgeschätzt. Dazu werden im Folgenden die Messdaten aus den Batchhydrolysen verwendet. Für eine kontinuierliche Hy-

drolyse könnten sich abweichende Werte ergeben.

Da die Säurekonzentrationen sehr hoch sind, sind die Annahmen für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten u.U. nicht mehr erfüllt (Anwendungsbereich für PDH $I_m < 0,3$ mol/kg). Gemessene pH-Werte könnten daher über den berechneten liegen. Da für die kontinuierlichen Hydrolysen unter diesen Betriebsbedingungen noch keine Messwerte vorliegen, wird im Folgenden trotzdem mit den berechneten pH-Werten gearbeitet.

Pro kg Maissilage werden nach den angenommenen Abbaugleichungen und der Zusammensetzung der Maissilage 0,72 mol Essigsäure und 1,1 mol Buttersäure erzeugt. In einem kg Maissilage sind 0,65 kg Wasser enthalten. Der Ausbeutekoeffizient Y für Methan liegt bei 0,95. Die Konzentration an Essigsäureäquivalent im HR ist dann 2.630 mmol/kg. Der CO_2 Partialdruck beträgt etwa 0,5 bar. Die Maissilage enthält Proteine, deren Stickstoffanteile in Ammoniak umgesetzt werden. Dies führt (in den untersuchten Batch Hydrolysen) zu einer Ammoniakkonzentration von etwa 50 mmol/kg HR-Flüssigkeit und zusätzlich etwa weitere 50 mmol/kg HR-Flüssigkeit andere Basen (vgl Tab. 3.1). Damit ergibt sich ein pH-Wert im Hydrolysereaktor von $\text{pH}_{HR} = 3,3$ (Leitfähigkeit angenommen zu 10 mS/cm), der für die Mikroorganismen deutlich zu niedrig liegt.

Es wird angenommen, dass die zurückgeführte, entspannte MR-Flüssigkeit 170 mmol/ kg Ammoniak und weitere Basen enthält (vgl. Kapitel 4.2.2). Dieser Wert wird nun durch Zugabe von NaOH erhöht. NaOH wird mit dem Frischwasser vor dem MR zugegeben. Die aus der Entspannung zurückgeführte Flüssigkeit wird mit dem zugegebenen Substrat gemischt und durch die entstehenden Säuren stellt sich im HR ein pH-Wert ein. Die berechnete Abhängigkeit des pH-Wertes vom Kreislaufverhältnis h ist in Abb.7.7 gezeigt.

Der pH_{HR} -Wert wird durch die Kreislaufführung auf 6,3 geregelt.

In Tabelle 7.2 sind die berechneten Parameter für eine Methanogenese bei 10 bar gezeigt. Weitere Parameter sind analog zu Tabelle 6.6.

Tabelle 7.2.: Durch die Kreislaufführung und die NaOH-Zugabe entstehende Gaszusammensetzung im MR. Die NaOH Konzentration bezieht sich auf den zurückgeführten, entspannten Flüssigkeitsstrom.

h	\tilde{m}_{NaOH} in mmol/kg	pH_{HR}	pH_{MR}	y_{CH_4} in mol-%	$Y_{CH_4,Flash}$ in %	k_{CH_4} in mol/kg
0	0	3,3	6,2	61	0,1	3,9
17,05	0	6,3	6,6	86	3,6	0,22
10,11	100	6,3	7,0	89	2,3	0,35
7,19	200	6,3	7,3	92	1,7	0,54
5,58	300	6,3	7,5	94	1,4	0,59
4,55	400	6,3	7,8	96	1,2	0,70
3,85	500	6,3	8,0	97	1,1	0,80

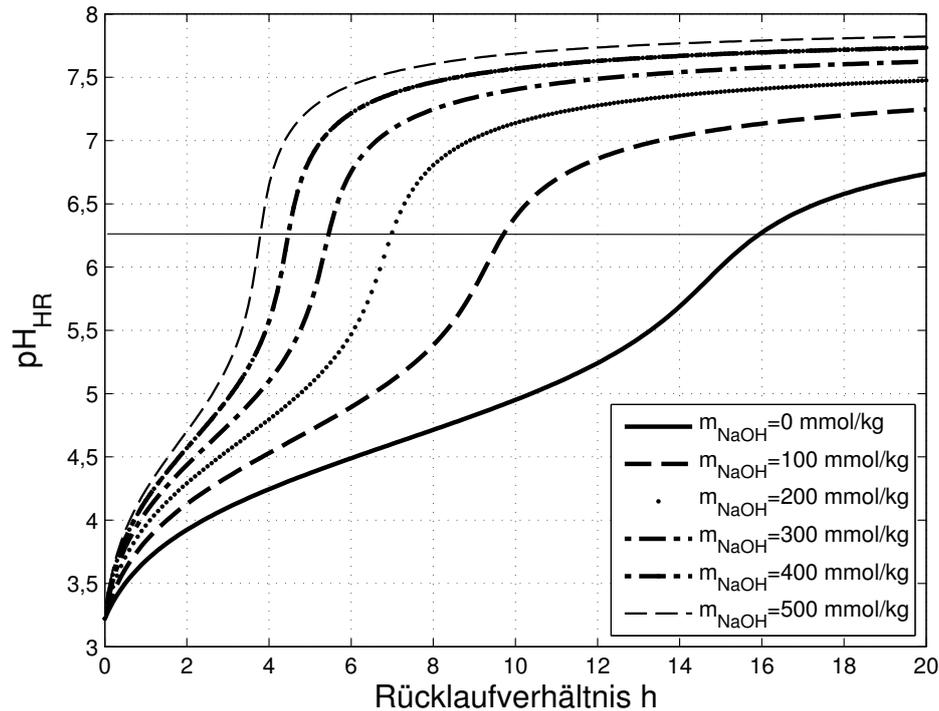


Abbildung 7.7.: pH-Wert im Hydrolysereaktor für verschiedene Zugaben von NaOH und Kreislaufverhältnisse. Der Soll-Wert im HR liegt bei 6,3.

Eine Erhöhung um 500 mmol NaOH/kg im zurückgeführten, entspannten Flüssigkeitsstrom entsprechen einer Basenkonzentration von $\tilde{m}_{bas,HR,rec} = 670$ mmol/kg. Für die $\tilde{m}_{NaOH,HR,rec} = 500$ mmol/kg müssen 58 kg NaOH/h mit dem Frischwasser zugegeben werden. Diese werden mit dem flüssigen Gärrest ausgetragen und müssen mit diesem entsorgt oder gegebenenfalls aufbereitet und verwertet werden.

Der Wert der spezifischen Methanbildung k_{CH_4} sinkt durch die Verdünnung des nährstoffbeladenen Flüssigkeitsstromes $\Phi_{HR,fl,aus}$ mit ausgegorener Flüssigkeit aus der Entspannungsstufe $\Phi_{Flash,fl,aus}$.

In Abbildung 7.8 sind die Stoffströme mit einer NaOH-Zugabe von 58 kg/h und $h = 3,85$ gezeigt. Bei diesen Betriebsbedingungen werden nach Berechnung $y_{CH_4} = 97$ mol-% im MR-Gas erreicht. Der CO_2 -Gehalt im MR-Gas $y_{CO_2,MR-Gas} = 3$ mol-% erfüllt die Spezifikation der DVGW-Arbeitsblätter G260/262, und das MR-Gas könnte ohne weitere CO_2 Abtrennung in eine H- oder L-Gas Erdgasleitung eingespeist werden.

7.4.4. Hydrolysereaktor und Hydrolysegasnutzung

Ein nahezu vollständiger Umsatz der abbaubaren Anteile der Maissilage in einer kontinuierlichen Hydrolyse (CSTR) sollte durch eine Verweildauer der Maissilage von $\tau_{HR} = 84$ h gewährleistet sein. Dies folgt aus der Literaturzusammenstellung in Tabelle A.2.

Das Reaktorvolumen der Hydrolyse berechnet sich als $V_{HR} = \tau_{HR} \cdot V \Phi_{Maissilage}$. Die Dichte der Maissilage wird in erster Näherung als 1000 kg/m³ angenommen. Dies führt zu einem Reaktor-

7. Prozessbetrachtung der zweistufigen Druckfermentation

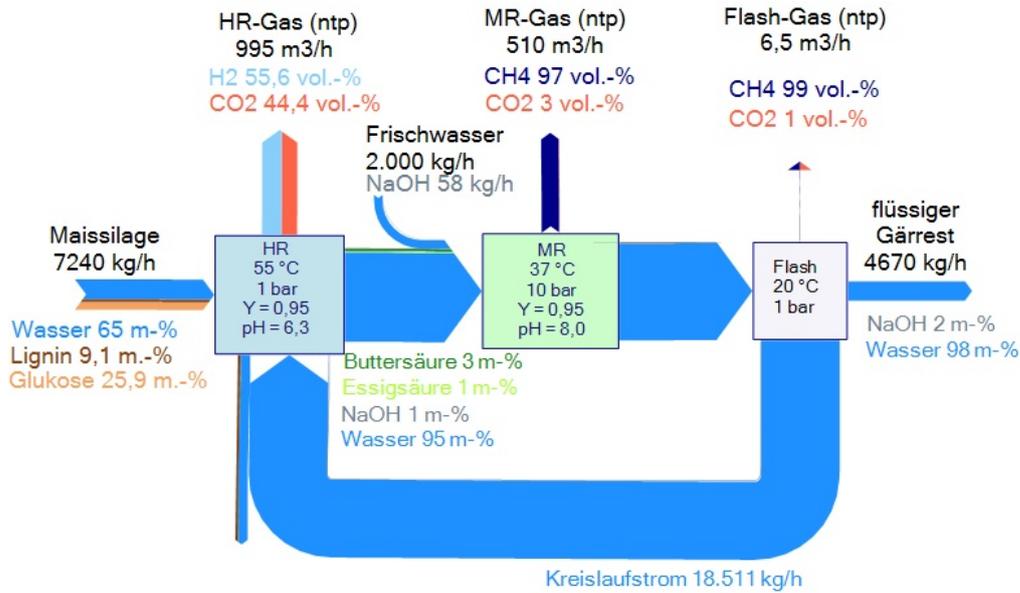


Abbildung 7.8.: Stoffströme einer technischen zweistufigen Druckfermentation mit Kreislaufführung $h = 3,85$ und NaOH Zugabe von 58 kg/h

volumen von $V_{HR} = 608 \text{ m}^3$. Das Rücklaufverhältnis $h = 3,85$ vergrößert das Reaktorvolumen des HR auf

$$V_{HR} = (1 + h) \tau_{HR} \cdot \frac{m \Phi_{\text{Maissilage}}}{\rho_{\text{Maissilage}}} \quad (7.27)$$

was 2.950 m^3 entspricht.

Der Wasserstoffstrom ist ${}^n \Phi_{H_2} = 25,9 \text{ kmol/h}$ bzw. ${}^V \Phi_{H_2} = 553 \text{ m}^3/\text{h}$ (ntp). Da die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser sehr gering ist ($H_{H_2, H_2O} = 8.270 \text{ MPa}$ [100]) wird der gelöste Anteil, wie oben erläutert, vernachlässigt.

Der Wasserstoff im Hydrolysegas kann in einem Blockheizkraftwerk in Strom und Wärme umgewandelt werden. Dadurch würden, mit einem thermischen Wirkungsgrad von $\eta_{therm} = 0,5$ und dem Heizwert von Wasserstoff $H_{I, H_2} = 2,995 \text{ kWh/m}^3$ 828 kW Wärme erzeugt werden.

Zusätzlich kann das Methan im Schwachgas verwertet werden ($0,5 \text{ m}^3/\text{h}$, $H_{I, CH_4} = 9,96 \text{ kWh/m}^3$) und stellt weitere 2,5 kW zur Verfügung.

Der Wärmebedarf einer herkömmlichen Biogasanlage liegt bei etwa $0,4 - 0,7 \text{ kWh/m}^3$ produziertes Methan [16]. Der zweistufige Aufbau und die thermophile erste Stufe führen vermutlich zu einem eher hohen Wärmebedarf, weshalb der obere Grenzwert verwendet wird. Für einen Methanproduktstrom von $500 \text{ m}^3/\text{h}$, ergibt sich ein Wärmebedarf von 350 kW. Die restlichen 505 kW könnten zur Trocknung des festen Gärrestes eingesetzt werden, um diesen einer Verwertung (Verbrennung oder Vergasung) zuführen zu können.

Falls eine CO_2 -Abtrennung im MR-Gas notwendig ist, könnte die Wärme auch in einer Aminwäsche eingesetzt werden.

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit des Hydrolysegases wäre ein Einleiten in den Methanogenesereaktor, wo es von den Bakterien teilweise zu Methan umgesetzt würde. Um dies abzuschätzen, sind allerdings weitere Untersuchungen zur Verweildauer und zur Einbringung notwendig. Durch die Umsetzung des Hydrolysegases würden sich darüber hinaus die spezifischen Gasproduktionspotentiale k_{CH_4} und k_{CO_2} ändern, was zu einer veränderten Gaszusammensetzung des Methanogenesegases führen würde.

7.4.5. Methanogenesereaktor und Methanogenesegasnutzung

Die Verweildauer für vollständigen Umsatz ist von der eingebrachten Säurekonzentration abhängig, und damit von der spezifischen Methanproduktion (vgl. Kapitel 7.1). Die technische zweistufige Druckfermentation wird nach obigen Betrachtungen mit $h = 3,85$ betrieben, das führt zu $k_{CH_4} = 0,71$ mol/kg zugeführter Flüssigkeit. Dies entspricht einem $c_{ac, ein} = 0,0505$ kg/kg. Damit kann aus Gl. (7.9) mit der minimalen Reaktionsgeschwindigkeit die maximale Verweildauer abgeschätzt werden. Für $U = 1$ ist $\tau_{MR} = 102$ h.

Diese Verweildauer muss für die gesamte, vom HR eingetragene Flüssigkeit gewährleistet werden. Die Kreislaufführung $h = 3,85$ führt zu einem Arbeitsvolumen von

$$V_{MR} = \tau_{MR} \cdot \frac{m\Phi_{MR, ein}}{\rho_{MR, ein}} \quad (7.28)$$

Mit $\rho_{MR, ein} = 1.000$ kg/m³ und $h = 3,85$ ist der Massenstrom $m\Phi_{MR, ein} = 31,6 \cdot 10^3$ kg/h. Damit ist das Arbeitsvolumen 3.220 m³. Werden noch 10 % Zuschlag für einen Gasraum angenommen ergeben sich $V_{MR} = 3.542$ m³.

Das erzeugte Gas hat einen Methangehalt von 97 mol-% und nur 3 mol-% CO₂ und erfüllt damit die Anforderung an den CO₂-Gehalt nach den DVGW Arbeitsblättern G260/G262 (vgl Tab.2.2). Für eine Einspeisung ins Erdgasnetz sind demnach nur noch Entschwefelung und Trocknung sowie eine Brennwertanpassung und Odorierung des Gases notwendig.

7.4.6. Energetische Betrachtung

Das bei 10 bar erzeugte Biogas kann direkt in eine Erdgasleitung mit bis zu 8 bar eingespeist werden. Das Druckniveau der Leitung ist etwas niedriger gewählt als das des Reaktors, um mögliche Druckverluste auszugleichen. Für Leitungen mit bis zu 16 bar ist eine Nachverdichtung nach dem MR notwendig. Der Energiebedarf für die Verdichtung von 10 auf 16 bar liegt bei $0,026$ kWh/m³ Methan.

Das Pumpen der Flüssigkeit auf den Druck im Methanogenesereaktor benötigt ebenfalls elektrische Energie. Das Flüssig-Gas-Verhältnis nach Gleichung (7.14) ist ohne Kreislaufführung $\ell = 0,008$. Mit $h = 3,85$ steigt dieser Wert auf $\ell = 0,04$. Damit liegt das spezifische Lösemittelverhältnis unter den angestrebten 0,1. Der spezifische Leistungsbedarf für das Pumpen der

Fermentationsflüssigkeit und die hypothetische Gasverdichtung auf den Prozessdruck ist in Abbildung 7.9 gezeigt. Bei 10 bar wäre der Leistungsbedarf der Gasverdichtung $0,13 \text{ kWh/m}^3$. Das

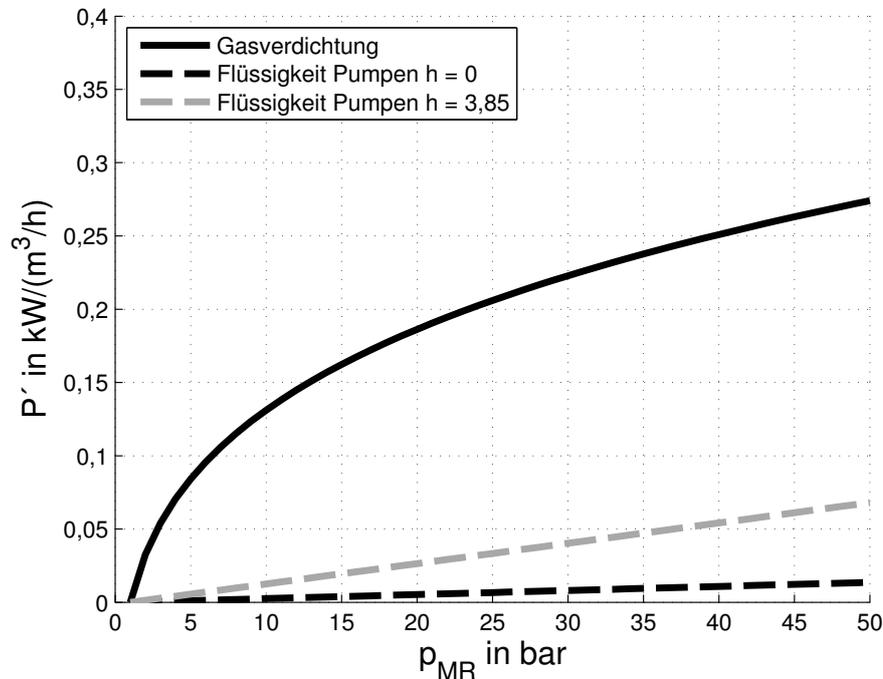


Abbildung 7.9.: Spezifischer Leistungsbedarf für eine Gasverdichtung auf Prozessdruck im Vergleich zum Pumpen der Flüssigkeit mit und ohne Kreislaufführung

Pumpen der Flüssigkeit benötigt dagegen nur 1,9 % ($0,0016 \text{ kWh/m}^3$) dieses Leistungsbedarfs. Auch mit Kreislaufführung ist der Leistungsbedarf für das Pumpen auf 10 bar nur 9,6 % ($0,0094 \text{ kWh/m}^3$) des Leistungsbedarfs einer Gasverdichtung des erzeugten Gases. Wird die Nachverdichtung auf 16 bar hinzugezählt, benötigt die Druckfermentation $0,035 \text{ kWh/m}^3$ Methan. Der Verdichtungsaufwand für ein herkömmlich erzeugtes Biogas in der Aufbereitung und Einspeisung auf 16 bar wurde in Kapitel 2.2 zu $0,2 \text{ kWh/m}^3$ Methan abgeschätzt. Für die Erzeugung eines Biogases mit 97 mol-% Methan bei 16 bar mit zweistufiger Druckfermentation werden lediglich 19 % der elektrischen Leistung der Gasverdichtung einer herkömmlichen Biogaserzeugung und -aufbereitung benötigt.

7.4.7. Investitionsbetrachtung

Eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Dafür wird auf den Projektbericht des Forschungsprojektes B2G verwiesen, in dessen Kontext diese Arbeit durchgeführt wurde [101]. Hier wird im Folgenden lediglich eine kurze Abschätzung des Investitionsbedarfs gezeigt. Dadurch soll der zusätzliche Investitionsbedarf der zweistufigen Druckfermentation aufgezeigt werden und möglichen Einsparungen gegenübergestellt werden.

Eine herkömmliche Biogasanlage mit $500 \text{ m}^3/\text{h}$ Methanproduktion (ohne Gasaufbereitung) hat

eine Investition von etwa 6,3 Mio € [20]. Es wurde angenommen, dass ein Investitionsbedarf in dieser Grössenordnung bestehen bleibt für den Hydrolsereaktor, Lager, MSR, Verrohrung, etc. Zusätzlich ergibt sich der Investitionsbedarf für den unter Druck betriebenen Methanogenesereaktor. Dieser wurde exemplarisch bei einem Rücklaufverhältnis von $h = 4$ berechnet (festgelegt nach den Ergebnissen aus Kapitel 7.4.3). Dafür wurde in einem ersten Schritt der MR grob ausgelegt und daraus die benötigte Masse an Stahl bestimmt. Ausgehend von der Stahlmasse, dem Stahlpreis und einem Faktor 3 für die Fertigung wurde der Preis abgeschätzt. Der Reaktor wird aus 1.4301 Edelstahl gefertigt, dessen Preis mit 4000 €/t veranschlagt wurde (Bezugsjahr 2012) [102]. Die Stahlmasse wurde aus dem Reaktorvolumen nach $V_{MR} = \tau_{MR}^m \Phi_{MR,fl,ein}$ berechnet (Rechnung siehe Anhang C.1). Die benötigte Stahlmasse beläuft sich bei einem Betriebsdruck von 10 bar auf 174,4 t Edelstahl. Es ergibt sich damit ein Investitionsbedarf von etwa 2,1 Mio € für den Methanogenesereaktor.

Durch die Bereitstellung des Produktgases auf erhöhtem Druckniveau (10 bar) und mit hohem Methangehalt (97 mol.-%) kann ein (redundant ausgelegter) Verdichter sowie eine Kohlenstoffdioxidentfernung entfallen. Dadurch werden etwa 0,8 Mio € für die Verdichter und 1,8 Mio € für eine Aminwäsche eingespart. Die Einsparungen von 2,6 Mio € gleichen demnach den erhöhten Investitionsbedarf von 2,1 Mio € aus.

7.4.8. Erkenntnisse dieser Arbeit für den technischen MaSSstab

Die in diesem Kapitel gezeigten Berechnungen zeigen deutlich das Potential der zweistufigen Druckfermentation auf.

Durch eine geschickte Kreislaufführung des entspannten Flüssigkeitsstromes in den Hydrolyse- reaktor ($h=3,85$) sowie eine Zugabe von Puffer (NaOH) kann der pH-Wert in der Hydrolyse pH_{HR} oberhalb des kritischen Wertes von 6,3 gehalten werden. Kombiniert mit einer Frischwasserzugabe kann nach den Berechnungen ein Gas mit 97 % Methan bei 10 bar erzeugt werden. Dieses methanreiche Biogas könnte ohne weitere CO₂ Abtrennung in eine Erdgasleitung (H-Gas oder L-Gas) eingespeist werden.

Die entstehenden Gasströme in der Hydrolyse und der Entspannungsstufe enthalten einen hohen Anteil brennbarer Gase (55,6 vol.-% H₂ bzw. 99 vol.-%CH₄) und können energetisch genutzt werden. Es werden 46% der durch die Maissilage eingebrachte Heizwert Energie im Methan des MR-Gases gebunden. 15,4% sind im HR-Gas und 0,05% im Entspannungsgas gebunden. Weitere 36,2 % der Heizwert-Energie verbleiben im festen Gärrest. Eine Verbrennung von HR- und Entspannungsgas könnte Wärme bereitstellen um einerseits die Reaktoren zu heizen und andererseits den festen Gärrest zu trocknen um ihn einer weiteren energetischen Verwertung zuzuführen.

Selbst bei einer Einspeisung bei 16 bar benötigen die Nachverdichtung und das Pumpen der Flüssigkeit in der zweistufigen Druckfermentation nur 19 % der elektrischen Leistung der Gasverdichtung von herkömmlich erzeugtem und aufbereitetem Biogas. Der Leistungsbedarf kann

7. Prozessbetrachtung der zweistufigen Druckfermentation

demnach um fast 80 % gesenkt und die Gasaufbereitung deutlich vereinfacht werden.

Der Investitionsbedarf steigt durch die zweistufige Druckfermentation nicht an, da die erhöhte Investition für den Druckreaktor durch Einsparungen bei den Gasverdichtern und bei der Gasaufbereitung ausgeglichen werden.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Hintergrund und Zielsetzung

Die Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz leistet in Deutschland einen wichtigen Beitrag zur regenerativen Strom- und Wärmeproduktion. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Biogaserzeugung in einer zweistufigen Druckfermentation, durch die die Erzeugung, Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in ein Erdgasnetz effizienter werden soll. Durch den zweistufigen Ansatz kann nach der ersten Stufe (Hydrolyse/Versäuerung) eine festflüssig Phasentrennung angeordnet werden, die den Einsatz faserreicher Substrate, wie Maissilage ermöglicht. Der neue Aspekt einer Methanerzeugung unter erhöhtem Druck in der zweiten Stufe (Methanogenese) lässt auf hauptsächlich zwei Vorteile für die Gasaufbereitung und -einspeisung hoffen.

Erstens bewirkt ein erhöhter Druck während der Gasbildung eine verstärkte Absorption der Gase in der Flüssigkeit, insbesondere des Kohlenstoffdioxids. Die Karbonatbildung in der Flüssigphase führt darüber hinaus zu einer vom pH-Wert abhängigen chemischen Absorption von CO_2 . Die selektive Bindung von CO_2 in der Flüssigkeit bewirkt eine Anreicherung von Methan in der Gasphase. Dies vereinfacht die nachfolgende Gasaufbereitung.

Zweitens wird ein oft notwendiges Verdichten des Gases durch energetisch günstigeres Pumpen von Flüssigkeit ersetzt.

Ziel dieser Arbeit war es, ein vertieftes Prozessverständnis der zweistufigen Druckfermentation zu entwickeln. Dafür wurden Berechnungsmodelle entwickelt, die die Vorgänge im druckbetriebenen Methanogenesereaktor beschreiben und insbesondere die Auswirkungen des Drucks und der Prozessführung auf den Methangehalt im Biogas aufzeigen. Im Rahmen der Modellentwicklung wurden experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Ein besonderer Schwerpunkt lag auf der Beschreibung der Gaslöslichkeit, des pH-Wertes sowie der Gasbildung. Aufbauend auf den vorbereitenden Untersuchungen wurde über Stoffbilanzen eine Modellbeschreibung erstellt und mit experimentellen Daten einer Laboranlage der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie der Universität Hohenheim (LAB) validiert.

Die in diesen Untersuchungen und mit der Modellbeschreibung gesammelten Erkenntnisse wurden auf die Verfahrensführung einer zweistufigen Druckfermentation im technischen Maßstab angewandt. Dadurch konnte das Potential der zweistufigen Druckfermentation auch über den momentanen experimentellen Stand hinaus aufgezeigt werden.

Methoden und Ergebnisse

Untersuchungen zur Gaslöslichkeit, zum pH-Wert und zur Gasbildung

Die Gaslöslichkeit wird durch im Lösemittel enthaltene Salze und für CO₂ besonders durch den pH-Wert beeinflusst. Daher wurde für Kohlenstoffdioxid eine Berechnungsmethode für einen scheinbaren Henrykoeffizienten aufgestellt und durch eigene Messungen validiert. Die erwartete Verstärkung der CO₂-Absorptionsfähigkeit der Fermentationsflüssigkeit bei erhöhtem pH-Wert durch die Bildung von Kohlensäure konnte bestätigt und quantifiziert werden.

Die Gaslöslichkeit von Methan in Fermentationsflüssigkeit wurde gemessen und mit einem der Literatur entnommenem Ansatz korreliert. Die Löslichkeit von Methan änderte sich in Fermentationsflüssigkeit im Vergleich zu Wasser kaum.

Der pH-Wert ist ein wichtiger Prozessparameter in der Biogasbildung und wird durch einen erhöhten Druck und damit CO₂-Partialdruck in der Druckfermentation beeinflusst. Um diesen Einfluss zu quantifizieren, wurde eine Berechnungsmethode für den pH-Wert in Abhängigkeit vom CO₂-Partialdruck, von der Carbonsäurenkonzentration, von den anorganischen Säuren und von den anorganischen Basen aufgestellt. Zudem wurden Realeffekte in der Gasphase über Realgasfaktoren und in der Flüssigphase über Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt. Die Berechnungsmethode wurde mit Modellmedien und Fermentationsflüssigkeit (ex-situ) validiert. Das Verhalten des pH-Wertes in einem Labor Druckfermenter konnte abgebildet werden, und die dort herrschende Basenkonzentration wurde bestimmt.

Eine Untersuchung der Gasproduktion im Labor-Druckfermenter, einem Festbett-Biofilm-Reaktor, identifizierte die Gasbildung durch die Mikroorganismen als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, wobei ein leichter Einfluss der Diffusion im Biofilm nicht auszuschließen ist. Eine weitere Untersuchung der Gasproduktion gab Aufschluss über die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit und ermöglichte eine Abschätzung der notwendigen Verweildauer in einem volldurchmischten, kontinuierlichen Reaktor. Für eine Raumbeladung von 10 kg CSB/(m³d) sollten demnach eine Verweildauer der Flüssigkeit im Methanogenesereaktor von 2 Tagen ausreichend sein um einen nahezu vollständigen Umsatz der zugeführten Nährstoffe zu erreichen.

Modellbeschreibung einer Laboranlage zur zweistufigen Druckfermentation

Die Laboranlage zur zweistufigen Druckfermentation wurde mit Batch-Hydrolysen und einer Druckfermentation bei bis zu 9 bar betrieben. Die zweistufige Prozessführung erzeugte bereits drucklos ein Biogas mit 67 mol-% Methan aus Maissilage. Ein erhöhter Prozessdruck von 9 bar steigerte den Methangehalt weiter auf etwa 76 mol-%.

Die spezifische Gasbildung bezogen auf den zugeführten chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) blieb mit steigendem Druck für Methan und Kohlenstoffdioxid im Rahmen der Schankungsbreite konstant bei $0,012 \pm 0,001$ mol/(g CSB) für CO₂ und bei $0,014 \pm 0,001$ mol/(g CSB) für CH₄. Der erhöhte Druck von bis zu 9 bar hatte keine negative Auswirkung auf die Gasbildung. Das Gas wurde mit im Mittel 54 mol-% Methan gebildet, was einen gewöhnlichen Biogas entspricht. Durch die Absorption von CO₂ in der Flüssigphase hat das entweichende Biogas jedoch den deutlich höheren Methananteil.

In einer modellgestützten Sensitivitätsanalyse bezüglich des Methangehaltes im Biogas wurden die Kreislaufführung von Flüssigkeit, eine weitere Druckerhöhung und besonders der pH-Wert im Methanogenesereaktor als viel versprechende Betriebsparameter für eine Optimierung identifiziert. Diese Möglichkeiten wurden einzeln untersucht.

Eine 6-fache Rückführung von Flüssigkeit über die Entspannungsstufe in den Methanreaktor erhöhte in den Experimenten der LAB den Methangehalt im MR-Gas bei 9 bar um etwa 10 %-Punkte auf 88 mol-% Methan. Gleichzeitig wird jedoch auch der Methanverlust in das in der Entspannungsstufe freiwerdende Entspannungsgas deutlich erhöht, von 2 % auf knapp 20 % des erzeugten Methans.

Eine weitere Kreislaufführung führt Flüssigkeit über die Hydrolyse/Versäuerung, in der ein niedrigerer pH-Wert herrscht und erhöht dadurch den Methangehalt im Biogas. In einem kontinuierlich betriebenen Hydrolysereaktor ist eine Rückführung von entspannter MR-Flüssigkeit in den HR allerdings auch ein Instrument, um dort den pH-Wert zu regeln. Die Kreislaufführung sollte in erster Linie für diese Regelung eingesetzt werden. Die Erhöhung des Methangehaltes kann als positiver Nebeneffekt angesehen werden. Dieser Kreislaufstrom erhöht ebenfalls den Methanverlust in der Entspannungsstufe. Es sind jedoch kleinere Flüssigkeitsströme vonnöten und dadurch ist der Methanverlust kleiner als durch die Kreislaufführung über eine Entspannungsstufe.

Der Druck in der Methanogenese kann aus Sicht der Prozessstabilität noch erhöht werden, sofern der pH-Wert geregelt wird und gröSSer als 6,5 gehalten wird. Dies würde zu höheren Methangehalten im Biogas führen, jedoch auch den Energiebedarf für das Pumpen der Flüssigkeit erhöhen. Als effektivstes Werkzeug ergab sich der pH-Wert im Druckreaktor. Eine Erhöhung auf 7,7 würde zu einem Methangehalt im Biogas von 97 mol-% führen (bei 9 bar).

Kleinere Kreislaufströme sind auch vom energetischen Gesichtspunkt her wünschenswert. Der energetische Vorteil von Pumpen von Fermentationsflüssigkeit im Vergleich zum Verdichten des erzeugten Gases wurde rechnerisch untersucht. Um einen deutlichen energetischen Vorteil auch bei höheren Drücken zu erzielen sollte das Verhältnis von Flüssigkeitsstrom zu Gasstrom (spezifisches Lösemittelverhältnis ℓ) kleiner 0,1 sein.

Prozessbetrachtung

Abschließend wurden die gesammelten Erkenntnisse exemplarisch auf eine Anlage im technischen Maßstab (Erzeugung von 500 m³ CH₄ /h NTP) angewandt. Durch eine Kombination aus einer Kreislaufführung über den Hydrolysereaktor mit $h=3,85$, eine Frischwasserzugabe nach der Hydrolyse und eine Pufferzugabe (NaOH) in den Methanogenese Reaktor kann nach den Berechnungen ein Gas mit 97 % Methan bei 10 bar erzeugt werden. Dieses methanreiche Biogas könnte ohne weitere CO₂ Abtrennung in eine Erdgasleitung (H-Gas oder L-Gas) eingespeist werden.

Das spezifische Lösemittelverhältnis liegt mit dieser Verfahrensführung bei 0,04, ist also kleiner

als die geforderten 0,1. Bei einer Einspeisung bei 16 bar benötigen die Nachverdichtung und das Pumpen der Flüssigkeit in der zweistufigen Druckfermentation nur 19 % der elektrischen Leistung der Gasverdichtung von herkömmlich erzeugtem und aufbereitetem Biogas. Der Leistungsbedarf kann demnach um fast 80 % gesenkt und die Gasaufbereitung deutlich vereinfacht werden.

Der Investitionsbedarf steigt durch die zweistufige Druckfermentation nicht an, da der erhöhte Investitionsbedarf für den Druckreaktor durch Einsparungen bei Gasverdichtern und bei der Gasaufbereitung ausgeglichen wird.

Das vermutete Potential der zweistufigen Druckfermentation die Gesamtprozesskette aus Biogas-erzeugung, Gasaufbereitung und Einspeisung in ein Erdgasnetz effizienter zu gestalten konnte in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden.

Ausblick

Die Pufferzugabe ist bisher noch nicht experimentell untersucht. Ein möglicher Einfluss des Puffers auf die Gasbildung durch Hemmung der Mikroorganismen sollte im LabormaSSstab untersucht werden. Eine weitergehende Analyse der MR-Flüssigkeit könnte auch noch weiteren Aufschluss über die Herkunft der vorhandenen, nicht identifizierten puffernden Substanzen geben.

Der diffusive Transport der Edukte im Biofilm konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht detailliert untersucht werden. Eine genauere Untersuchung von Struktur und Dicke des Biofilms könnte weitere Erkenntnisse zum Prozessverständnis liefern.

Zur Löslichkeit von Methan in komplexen wässrigen Medien sollten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden um die Übereinstimmung von experimentellen Daten und dem Ansatz aus der Literatur zu verbessern.

Die Kombination einer kontinuierlichen Hydrolyse mit der Druckfermentation sollte im LabormaSSstab experimentell untersucht werden, um die in dieser Arbeit getroffenen Annahmen (z.B. pH-Wert, Hydrolysegaszusammensetzung) zu überprüfen.

9. Summary and Outlook

Background and Objective

Biogas up-grading and injection into a natural gas grid contributes to a renewable power and heat production in Germany . This work deals with a two-stage pressurized biogas production, which is intended to increase the efficiency of biogas production, up-grading and injection into a natural gas grid.

The two-stage setup enables the use of high-fiber substrates, such as maize silage by incorporating a solid-liquid phase separation after the first stage, the hydrolysis/acidification. The new aspect of methane production under elevated pressure in the second stage (methanogenesis) promises two main advantages. Firstly, due to the elevated pressure during gas production more gas absorbs in the liquid phase, especially carbon dioxide. Furthermore the production of carbonate in the liquid phase leads to a pH-value dependent chemical absorption of carbon dioxide. This selective absorption of CO₂ causes a methane enrichment in the gas phase, which simplifies the subsequent gas up-grading. Secondly, an often necessary gas compression can be replaced by pumping of liquid, which in general needs less energy.

It was the objective of this work to create a deeper understanding of the process of two-stage pressurized fermentation. To achieve this mathematical models were developed which describe the methanogenesis reactor and especially the effects of pressure and process management on the resulting biogas composition. Within the scope of the model development experiments on gas solubility, pH-value and gas production were conducted. A model description with mass balances of the methanogenesis reactor was developed and validated with experimental data of a laboratory sized pressurized fermentation located at the State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy of the University of Hohenheim (LAB). The herewith gained findings were applied to determine an optimized process management of a two-stage pressurized fermentation at technical scale. This was intended to show the potential of two-stage pressurized fermentation beyond the current experimental state of the process.

Methods and results

Study of the gas solubility, of the pH-value and of the gas production

Gas solubility is influenced by salts in the solvent and for CO₂ especially by the pH-value. Therefore a calculation method for an apparent Henry coefficient was developed and validated by own measurements. The expected increase of CO₂ absorption at elevated pH-values was confirmed

and quantified.

Gas solubility of methane in fermentation liquid was measured and compared to a correlation that was taken from literature. The solubility of methane hardly changed compared to water.

The pH-value is a crucial process parameter in biogas production and is influenced by pressure, namely by the CO₂ partial pressure. In order to quantify the influence a calculation method for the pH-value was developed, incorporating CO₂ partial pressure, concentration of carbonic acids, of inorganic acids and of inorganic bases. Additionally real effects in the gas phase and the liquid phase were considered. The calculation method was validated with model liquids and (ex-situ) fermentation liquid. The behavior of the pH-value in a laboratory sized pressurized fermenter was reproduced and the base concentration in the fermenter was determined.

A study of the gas production in the laboratory sized pressurized fermenter, a fixed-bed biofilm reactor, identified the gas production by the microorganisms as the rate limiting step. However, a slight influence of diffusion in the biofilm cannot be excluded. A further study of gas production revealed the apparent reaction rate and hence enabled an assessment of the necessary retention time in a completely mixed, continuous methanogenesis reactor. At a loading rate of 10 kg CSB/(m³d) a hydraulic retention time of 2 days should be sufficient for nearly complete conversion of the nutrients.

Modell description of a laboratory sized two-stage pressurized fermentation

The laboratory sized two-stage pressurized fermentation was run with batch hydrolysis reactors and a pressurized fermenter at up to 9 bars. The two-stage process produced unpressurized a biogas with 67 mol-% methane. An elevated process pressure of 9 bar increased the methane content to about 76 mol-%. The specific gas production related to chemical oxygen demand remained constant with increasing pressure, at 0,012±0,001 mol/(g CSB) for CO₂ und at 0,014±0,001 mol/(g CSB) for CH₄. The elevated pressure of up to 9 bar did not show a negative effect on the gas production. The gas was produced with 54 mol-% methane, resembling a normal biogas. The absorption of CO₂ in the liquid phase leads to the considerably higher methane content in the biogas.

A model based sensitivity study relating to the methane content in the biogas revealed a liquid circulation, a further increase of pressure and especially an increase of pH-value as promising parameters for an optimization. The effects of the individual parameters were examined in this work.

A 6-fold circulation of liquid via a depressurization stage increased the methane content of the biogas at 9 bars by about 10 % to 88 mol-% methane, in the experiments conducted by the LAB. At the same time the methane loss into the decompression gas also was significantly increased, from 2 % to nearly 20% of the produced methane.

In another liquid circulation the liquid is directed through the hydrolysis/acidification reactor with a lower pH-value and thereby increases the methane content of the biogas. Such a circulation of decompressed liquid however is also a tool to control the pH-value in a continuously

operated hydrolysis reactor and this is how it should preferably be used. An increased methane content can be seen as a positive side effect. This circulation also increases the methane loss in the decompression stage, but as it is more effective the liquid flow is lower (3-4-fold circulation) and hence the methane loss is lower, too.

Pressure in the methanogenesis reactor can be further increased while maintaining a stable process if the pH-value is controlled and remains above 6.5. This would increase the methane content in the biogas, but also the energy demand for pumping the liquid.

The most effective tool to increase the methane content of the biogas seems to be the pH-value in the pressurized fermenter. A pH-value of 7.7 would increase the methane content in the biogas to 97 mol.-% (at 9 bars).

Smaller circulation flows and moderate pressure are favorable considering energy demand. The energetic advantage of pumping liquid compared to gas compression was calculated. In order to achieve a substantial advantage even at a high process pressure the ratio of liquid flow to gas flow (specific solvent ratio ℓ) should be below 0.1.

Process considerations

The findings of this work were applied to a technical scale process producing 500 m³ CH₄ /h (NTP). A combination of liquid circulation via the hydrolysis reactor, fresh water addition after hydrolysis and base addition (NaOH) in the methanogenesis reactor were identified as optimized process management, leading to 97 mol.-% methane in the biogas at 10 bars. This biogas could be injected in a natural gas grid (H-gas or L-gas) without additional CO₂ removal.

The investment is not increased by two-stage pressurized fermentation compared to conventional biogas production. This is because the increased investment of the reactor is balanced by savings on the gas compressors and within the gas up-grading.

The assumed potential of two-stage pressurized fermentation to make biogas production, up-grading and injection into a gas grid more efficient was hence confirmed in this work.

Outlook

The base addition is not yet experimentally investigated. A possible inhibiting influence of the base on the microorganisms should be studied at laboratory scale. Furthermore could a deeper analysis of the (ex-situ) fermentation liquid from the methanogenesis reactor give more insight into the nature of the unidentified buffering substances.

The solubility of methane in complex aqueous solutions should be further investigated in order to improve the accordance of measurement and literature.

The diffusive transport of the educts in the biofilm could not be studied in more detail within the scope of this work. A further investigation of structure and thickness of the biofilm could help to improve process understanding.

A combination of a continuous hydrolysis reactor with a pressurized fermentation should be investigated, in order to verify the assumptions (e.g. pH-value, hydrolysis gas composition) in this work.

10. Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
A	Fläche	L^2	m^2
A_0	Debye-Hückel-Konstante	Gl. (3.12)	$\frac{kg}{mol}^{1/2}$
A_Φ	Debye-Hückel-Pitzer Konstante	Gl. (3.13)	-
a_i	Aktivität eines Stoffes i	$\exp\left(\frac{\mu_i - \mu_{oi}}{RT}\right)$	-
a_{PR}	Temperaturabhängiger Koeffizient in Peng-Robinson Zustandsgleichung	Gl. (3.5)	$\frac{m^3}{mol}$
A_{PR}	Hilfsgrösse in Peng-Robinson Zustandsgleichung	Gl. (3.6)	-
a^*	Beschleunigung	$\frac{d^2L}{dt^2}$	$\frac{m}{s^2}$
$B_{Vir,i}$	erster Virialkoeffizient des Gases i	Gl. (B.1)	$\frac{cm^3}{mol}$
B_R	Raubeladung	Gl. (2.7)	$\frac{kgOTS}{m^3d}$
b_{PR}	Koeffizient in Peng-Robinson Zustandsgleichung	Gl. (3.5)	$\frac{mol}{m^3}$
B_{PR}	Hilfsgrösse in Peng-Robinson Zustandsgleichung	Gl. (3.7)	-
c_i	volumen- bzw. massenbezogene Stoffmengenkonzentration eines Stoffes i	$\frac{n_i}{V}$ bzw. $\frac{n_i}{m}$	$\frac{kmol}{m^3}$
c'_i	Massenkonzentration eines Stoffes i	$\frac{m_i}{V}$	$\frac{kg}{m^3}$
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	DIN 38409 [19]	$\frac{kg}{m^3}$
$D_{i,lm}$	Diffusionskoeffizient von i im Lösemittel lm	$\frac{n \Phi_i}{A \frac{\partial c_i}{\partial x}}$	$\frac{m^2}{s}$
d_{Phase}	Grenzschichtdicke	L	m
e	Elementarladung	$1,60 \cdot 10^{-19}$ [72]	As
E	Energie	verschiedene	kJ
Fa	Faradaykonstante	$N_a \cdot e$	$\frac{C}{mol}$

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
F	Kraft	$m \cdot a^*$	$\frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2}$
G	Freie Enthalpie	$G = U + pV - TS$	kJ
h	Kreislaufverhältnis über HR	Gl. (5.15)	-
$H_{i,lm}$	Henrykoeffizient des Gases i im Lösemittel lm	Gl. (3.22)	MPa
$H_{CO_2,lm}^*$	scheinbarer Henrykoeffizient von CO_2 im Lösemittel lm	Gl. (3.54)	MPa
$H'_{i,lm}$	einheitenloser Henrykoeffizient	Gl. (3.80)	-
$H_{I,i}$	Heizwert des Stoffes i	DIN 5499	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$
$H_{S,i}$	Brennwert des Stoffes i	DIN 5499	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$
I	Stromstärke	Basisgrösse	A
I_m	Ionenstärke	Gl. (3.10)	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$
$K_{1/2}$	Affinitätskonstante	$\tilde{m}_{ac}(\frac{\Delta \tilde{m}_{ac}}{\Delta t} = \frac{r_{max}}{2})$	-
$K_{s,i}$	Säurekoeffizient des Stoffes i	Gl. (3.29) und 3.30	-
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,38 \cdot 10^{-23}$ [72]	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$
k_i	spezifische Gasbildung des Gases i	$\frac{\Theta_{i,MR}}{m \Phi_{MR,fl,ein}}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$
$k_{i,Phase}$	Stoffdurchgangskoeffizient	Gl. (3.86)	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
ℓ	spezifisches Lösemittelverhältnis	Gl. (7.13)	-
L	Länge	Basisgrösse	m
L_c	charakteristische Länge	unterschiedlich	m
\tilde{M}_i	Molmasse eines Stoffes i	$\frac{m_i}{n_i}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$
m	Masse	Basisgrösse	kg
\tilde{m}_i	Stoffmengenbeladung (Molalität) eines Stoffes i	$\frac{n_i}{m_{lm}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$
\tilde{m}_0	Bezugsmolalität	$1 \frac{\text{mol}}{\text{kgH}_2\text{O}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$
n_i	Stoffmenge eines Stoffes i	Basisgrösse	mol
N	Anzahl	$n_i N_a$	-
N_a	Avogadro-Konstante	$6,02 \cdot 10^{23}$ [72]	$\frac{1}{\text{mol}}$
p	Druck	$\frac{\vec{F}}{A} \vec{e}_{A,\perp}$	Pa
pH	pH-Wert	Gl. (3.26)	-
P	Leistung	$\frac{W}{t}$	W
P'	spezifische Leistung	Gl. (7.15)	kW/(m ³ /h)

10. Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
Q	elektrische Ladung	$\int Idt$	As
r	Kreislaufverhältnis über Entspannungsstufe	Gl. (5.12)	-
r_{PDH}	MaSS für Ionenradius	empirisch bestimmter Parameter [62]	-
R	Gaskonstante	8,31 [72]	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
r_{ac}	Abbaurrate Essigsäure	$\frac{dc'_{ac}}{dt}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3\text{s}}$
r_{max}	maximale Reaktionsrate	$\frac{\frac{dc'_{Ac}}{dt}(c'_{Ac} \rightarrow \infty)}{c'_{MO}}$	$\frac{1}{\text{s}}$
S	Entropie	$\Delta S = \int \frac{\delta E_{\text{therm}}}{T}$	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$
Sh	Sherwood Zahl	$\frac{\beta_{i,fl} L_c}{D_{i,lm}}$	-
T	Temperatur	Basisgrösse	K
t	Zeit	Basisgrösse	s
u	Geschwindigkeit	$\frac{dL}{dt}$	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
u'_I	mittlere Beweglichkeit der Ionen I in Lösung	$\frac{u_{Ionen} L}{U'}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$
U	innere Energie	$W + E_{\text{therm}}$	kJ
U_i	Umsatz der Komponente i	$\frac{{}^n\Phi_{i,ein} - {}^n\Phi_{i,aus}}{{}^n\Phi_{i,ein}}$	-
U'	elektrische Spannung	$\frac{P}{I}$	V
V	Volumen	L^3	m^3
v_i^∞	partielles Molvolumen gelöstes Gas i bei unendlicher Verdünnung	$\frac{\partial V_i}{\partial n_i}(x_{i,n} \rightarrow 0)$	
$\Delta_R V$	Standardreaktionsvolumen	Gl. (B.10)	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
v_m	molares Volumen	$\frac{V}{n}$	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
${}^n x_i$	Stoffmengenanteil des Stoffes i in Flüssigphase	$\frac{n_i}{n_{ges,fl}}$	-
${}^m x_i$	Massenanteilanteil des Stoffes i in Flüssigphase	$\frac{m_i}{m_{ges,fl}}$	-
y_i	Stoffmengenanteil des Stoffes i in Gasphase	$\frac{n_i}{n_{ges,gas}}$	-
$Y_{ac,MO}$	Ausbeute der Mikroorganismenbildung	$\frac{{}^m\Phi_{\text{Mikroorganismen}}}{{}^m\Phi_{\text{Essigsäure}}}$	-
Y_{CH_4}	Ausbeute an Methan im Gasstrom k	Gl. (6.5)	-
z_i	Ladungszahl des Ions i	$\frac{Q_i}{e \cdot n_i}$	-
W	Arbeit	$F \cdot L$	J
Z	Realgasfaktor	$\frac{pv}{RT}$	-

Griechische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
α	Parameter zur Berechnung von γ_0	Gl. (3.21)	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
$\beta_{i,Phase}$	Stofftransportkoeffizient des Stoffes i in Phase Phase	$\frac{n\Phi_i}{A\Delta c_i}$	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$8,85 \cdot 10^{-12}$ [72]	$\frac{\text{As}}{\text{Vm}}$
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante	$\frac{F_{el,extern}}{F_{el,intern}}$	-
γ	Aktivitätskoeffizient Index \pm : für Ionen Index 0: für Nicht-Ionen	Gl. (3.9)	-
κ	elektrische Leitfähigkeit	$\frac{I}{UL}$	$\frac{\text{S}}{\text{m}}$
Λ	Parameter zur Bestimmung von κ	Gl. (3.17)	$\frac{\text{S}}{\text{m}} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^{3/2}$
Λ_0	Parameter zur Bestimmung von κ	Fa $u'_I z_I$	$\frac{\text{Sm}^2}{\text{mol}}$
μ_i	chemisches Potential des Stoffes i	$\left. \frac{\delta G}{\delta n_i} \right _{i \neq j}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
μ_{oi}	chemisches Potential des Stoffes i bei unendlicher Verdünnung	$\left. \frac{\delta G}{\delta n} \right _{i \neq j, n_{x_i} \rightarrow 0}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
η'_{fl}	dynamische Viskosität einer Flüssigkeit fl	$\frac{\tau'}{du/dx}$	$\frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$
η	Wirkungsgrad	$\frac{P_{aus}}{P_{ein}}$	-
$n\Phi$	Stofftransportstrom	$\frac{dn}{dt}$	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
$n\phi$	flächenbezogener Stofftransportstrom	$\frac{dn}{dt A}$	$\frac{\text{mol}}{\text{s m}^2}$
ψ_i	Verhältnis der Gasbildungsströme	Gl. (6.4)	-
π	Kreiszahl	3,14 [72]	-
ρ_i	Dichte des Stoffes i	$\frac{m_i}{V_i}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\Theta_{i,MR}$	Produktionsstrom	$\left. \frac{dn}{dt} \right _{\text{Wandlung}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
τ	Verweildauer	$\frac{V}{v\Phi_{aus}}$	s
τ'	Schubspannung	$\frac{\vec{F}}{A} \cdot \vec{e}_{A,\parallel}$	Pa
ν	kinematische Viskosität	$\frac{\eta}{\rho}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$\nu_{\text{Produkt,Edukt}}$	Stöchiometriekoeffizient	$\frac{n\Phi_{\text{Produkt}}}{n\Phi_{\text{Edukt}}} (U_{\text{Produkt}} = 1)$	-
ξ	Verhältnis gemessene zu prod. Stoffmenge	Gl. (4.9)	-
ζ	Polytropenexponent	$pV^\zeta = \text{konstant}$	-

Abkürzungen und Indizes

Abkürzungen und Indizes	Bezeichnung
a	Anion
ac	Essigsäure
abg	abgebaut
aus	ausströmend
bas	basisch wirkende Komponenten
batch	Zeitraum zwischen zwei Fütterungen
bf	Biofilm
c	Kation
cr	am kritischen Punkt
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
CSTR	vollständig durchmischter Reaktor
DB	Druckbehälter
DS	Dampfsättigung
\vec{e}	Einheitsvektor
\vec{e}_A	Flächennormalvektor
fl	Flüssigphase
ein	einströmend
ely	Elektrolytlösung
gas	Gasphase
ggw	Gleichgewicht
GR	Gasraum
HR	Hydrolysereaktor
HRT	Hydraulische Verweildauer
i,j	Stoffspezies
lm	Lösemittel
n	bei Normbedingungen (273 K, 1,0 bar)
OTS	Organische Trockensubstanz
prod	produziert
PDH	Pitzer-Debye-Hückel
VB	Vorbehälter
vfa	Carbonsäuren als Essigsäureäquivalente

Abkürzungen und Indizes	Bezeichnung
vor	vor Expansion in Druckbehälter
MO	Mikroorganismen
MR	Methanogenesereaktor
nach	nach Expansion in Druckbehälter
PR	Peng-Robinson
R	Reaktor
TIC	Gesamtkonzentration inorganischer Kohlenstoff (total inorganic carbon)
Vir	Virialgleichung
VS	abbaubare Feststoffe
ZB	Zwischenbehälter

A. Zweistufige Fermentation

Die jeweils optimalen Bedingungen für die beiden Abbaustufen sind in Tab. A.1 gezeigt. In Abbildung A.1 sind die Fermentationsflüssigkeiten aus der Hydrolyse und aus der Methanogenese gezeigt. In Tab. A.2 sind Untersuchungen zur zweistufigen Fermentation zusammengestellt.

Tabelle A.1.: Optimale Prozessparameter in den Abbaustufen ([6] [7] [17] [40]).

EinflussgröSse	Hydrolyse/Versäuerung	Methangärung
Temperatur	mesophil: 30 - 40 řC thermophil: 50 - 60 řC	mesophil: 30 - 40 řC thermophil: 50 - 60 řC
pH-Wert	5,0 - 6,5	6,5 - 7,8
Verdopplungszeit	0,04 - 0,3 d	H ₂ /CO ₂ : 0,14 - 0,5 d Acetat: 1,7 - 3,9 d
C : N - Verhältnis	10 - 45	20 - 30
Feststoffgehalt	≤ 40 % TS	≤ 30 % TS
Redox-Potential	-300 - +400 mV	≤ -250 mV
Nährstoffbedarf C : N : P : S	500 : 15 : 5 : 3	600 : 15 : 5 : 3
Spurenelemente	keine spez. Ansprüche	essentiell: Ni, Co, Mo, Se

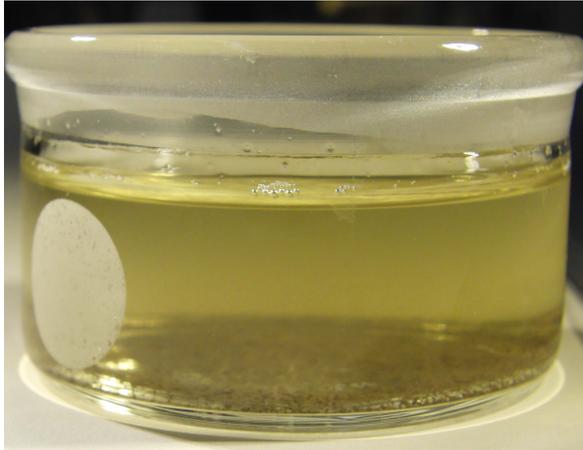
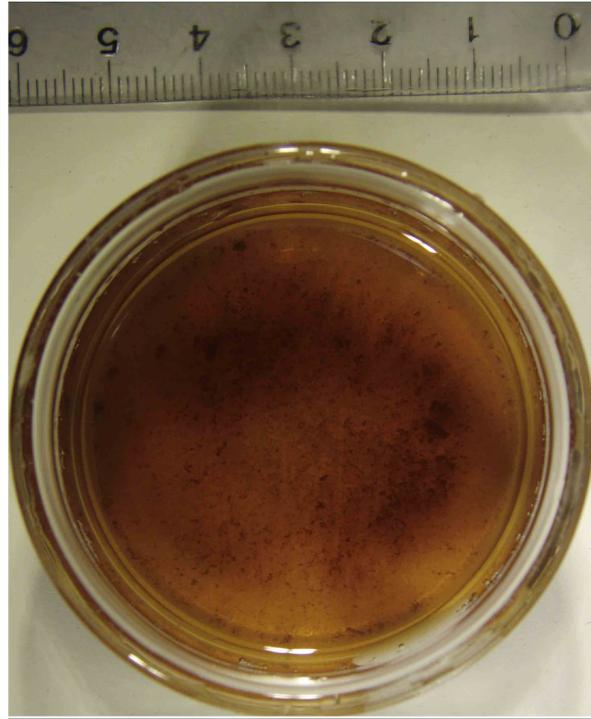


Abbildung A.1.: Links: HR-Flüssigkeit, rechts: MR-Flüssigkeit

Substrat	Hydrolyse						Methanogenese						Umsatz in %	Lit.
	Reaktor	T in °C	τ in d	H ₂ in mol.-%	CO ₂ in mol.-%	CH ₄ in mol.-%	Reaktor	T in °C	τ in d	H ₂ in mol.-%	CO ₂ in mol.-%	CH ₄ in mol.-%		
Glucose	CSTR	60	3,3	44-60	40-56	0	CSTR	35	20	0	40	60	n.n.	[8]
Mais	CSTR	60	3,5	54	46	0	CSTR	35	20	0	30	70	95 (Säure)	[8]
Nährmedium	CSTR	35	1	27-39	60,6-73	0-0,4	CSTR	35	7,5	0-1,8	59-76	23-41	n.n.	[26]
Klärschlamm	CSTR	35	2-3	n.n.	n.n.	15	CSTR	35	10	n.n.	n.n.	55-60	63 (CSB)	[27]
Olivenmark	CSTR	55	1,2	34	n.n.	n.n.	CSTR	35	15	n.n.	n.n.	65	50 (CSB)	[28]
Olivenmark	CSTR	55	1,2	31-37	63-69	0	CSTR	55	24	0	35	65	60 (CSB)	[29]
Klärschlamm	CSTR	35	2	n.n.	n.n.	n.n.	CSTR	35	13	n.n.	n.n.	69	94,7 (VS)	[22]
Nährmedium	CSTR	35	0,43	45	53	2	upflow	28	2,6	0	26	74	93 (CSB)	[25]
Papiermüll, Speisereste	CSTR	60	1,2	50-60	40-50	0	Biofilm, Bodenrührer	55	4,3-6,8	0	37	63	79 (CSB)	[30]
Restmüll	CSTR	70	4,3	n.n.	n.n.	n.n.	CSTR	55	14,3	n.n.	n.n.	65	91,5 (CH ₄)	[31]

Tabelle A.2.: Zusammenstellung von Untersuchungen zur zweiphasigen Fermentation. Bezeichnungen: n.n. - nicht angegeben, CSB_{abg.} - abgebaute chemischer Sauerstoffbedarf, VS - abbaubare Feststoffe, Säure - gebildete organische Säuren, CH₄ - bezogen auf maximale Methanausbeute

B. Stoffdaten

B.1. Zustandsgleichungen

Neben der in Kapitel 3.1.1 vorgestellten Peng-Robinson Zustandsgleichung gibt es weitere Ansätze zur Beschreibung des Realgasverhaltens. Am gebräuchlichsten ist sicherlich die Virialgleichung. Sie ergibt sich aus der Taylorentwicklung der Zustandsgleichung nach dem Volumen bis zum zweiten Glied [58]:

$$pV = nRT \left(1 + \frac{B_{Vir}(T)}{V/n} \right) \quad (\text{B.1})$$

Hier bezeichnet V das Volumen, n die Molanzahl, R die ideale Gaskonstante und $B_{Vir}(T)$ den ersten Virialkoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Kompressionsfaktor $Z = pV/(nRT)$ kann aus Gl. (B.1) berechnet werden:

$$Z = 1 + \frac{B_{Vir}(T)}{V/n} \quad (\text{B.2})$$

Für V gilt das ideale Gasgesetz: $V = nRT/p$.

$$Z = 1 + \frac{B_{Vir}(T)p}{RT} \quad (\text{B.3})$$

In Abb. B.1 sind Realgasfaktoren von CO_2 nach der Peng-Robinson Zustandsgleichung, der Virialgleichung und der Redlich-Kwong-Gleichung (bis 45 bar, nach [54], Berechnung nicht dargestellt) gezeigt. Die von der Virialgleichung und von der Redlich-Kwong-Gleichung vorhergesagten Werte weichen kaum voneinander ab. Die beste Übereinstimmung mit den im VDI Wärmeatlas [103] aufgeführten Messwerten zeigen jedoch die von der Peng-Robinson-Gleichung berechneten Realgasfaktoren. Diese wurde daher in Kapitel 3.1.1 für CO_2 verwendet.

Für Methan wird neben der Peng-Robinson- und der Virialgleichung die eigens für Kohlenwasserstoffe entwickelte Zustandsgleichung GERG-2004 verwendet [57]. Diese liegt nicht in einer einfachen Gleichungsform vor, sondern die Realgasfaktoren werden über das Berechnungsprogramm GasCalc[®] berechnet.

In Abbildung B.2 sind die so berechneten Realgasfaktoren von Methan gezeigt. Die Realgasfaktoren nach der Zustandsgleichung GERG-2004 und nach der Virialgleichung weichen bis 60 bar kaum voneinander ab. In der vorliegenden Arbeit wurde daher für reines Methan die Virialgleichung angewandt. Der temperaturabhängige erste Virialkoeffizient $B_{Vir}(T)$ wurde nach Pitzer

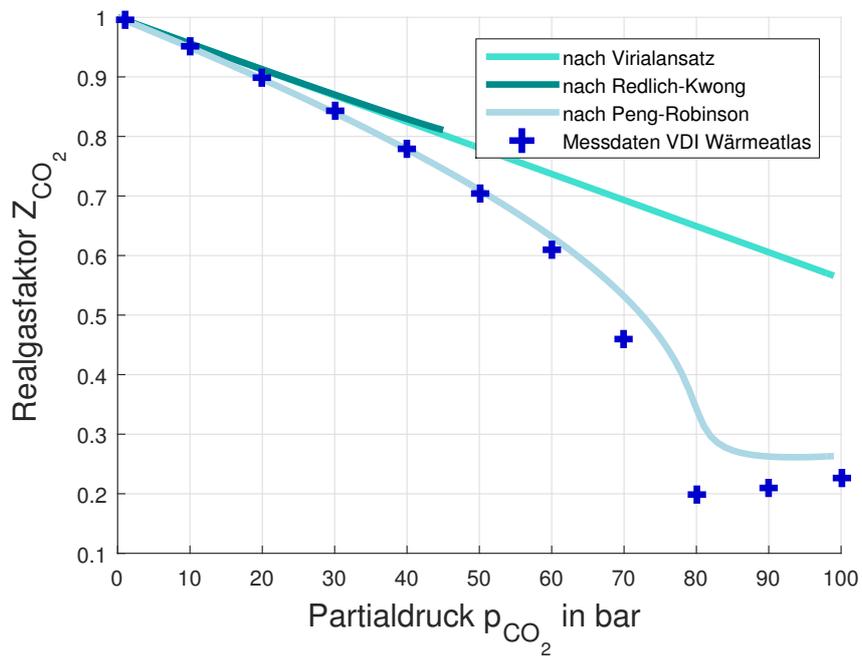


Abbildung B.1.: Realgasfaktoren für CO₂ nach Zustandsgleichungen und Messwerte des VDI Wärmeatlas[103]

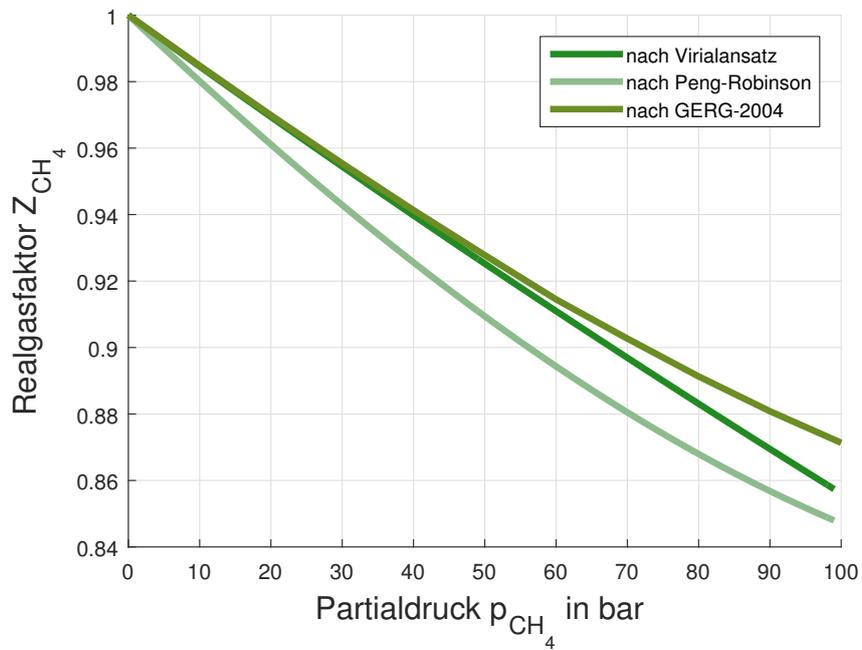


Abbildung B.2.: Realgasfaktoren für CH₄ nach Zustandsgleichungen.

und Curl berechnet [104]:

$$B_{Vir}(T) = \frac{RT_{cr}}{p_{cr}} \cdot \left(0,1445 - \frac{0,3300 \cdot T_{cr}}{T} - \frac{0,1385 \cdot T_{cr}^2}{T^2} - \frac{0,0121 \cdot T_{cr}^3}{T^3} \right) \quad (\text{B.4})$$

Mit T_{cr} der kritischen Temperatur und p_{cr} dem kritischen Druck des betrachteten Gases. Für CH_4 ist die kritische Temperatur $T_{cr} = 190,6 \text{ K}$ und der kritische Druck $p_{cr} = 4,60 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ [72]. Für die Berechnung des Realgasfaktors einer Gasmischung in der Druckfermentation wurden Realgasfaktoren nach GERG-2004 mit Hilfe von GasCalc berechnet[®], das an der DVGW Forschungsstelle des EBI vorliegt.

B.2. Ionen Aktivitätskoeffizienten

Für Aktivitätskoeffizienten von Ionen gibt es verschiedene Berechnungsansätze. Die Ansätze nach Debye-Hückel und Pitzer-Debye-Hückel wurden in Kapitel 3.1.3 dargestellt. Eine weitere Berechnungsmethode ist die nach Davies [60]

$$\gamma_{\pm, \text{Davies}} = \exp \left(-A_0 |z_c \cdot z_a| \cdot \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0.2 I_m \right) \right) \quad (\text{B.5})$$

mit der Debye-Hückel-Konstante A_0 , den Ladungszahlen des Kation z_c bzw. des Anion z_a und der Ionenstärke I_m . Die nach den drei genannten Methoden berechneten Aktivitätskoeffizienten sind in Abbildung B.3 gezeigt. Die Gleichung von Debye-Hückel ergibt bereits bei niedrigen Ionenkon-

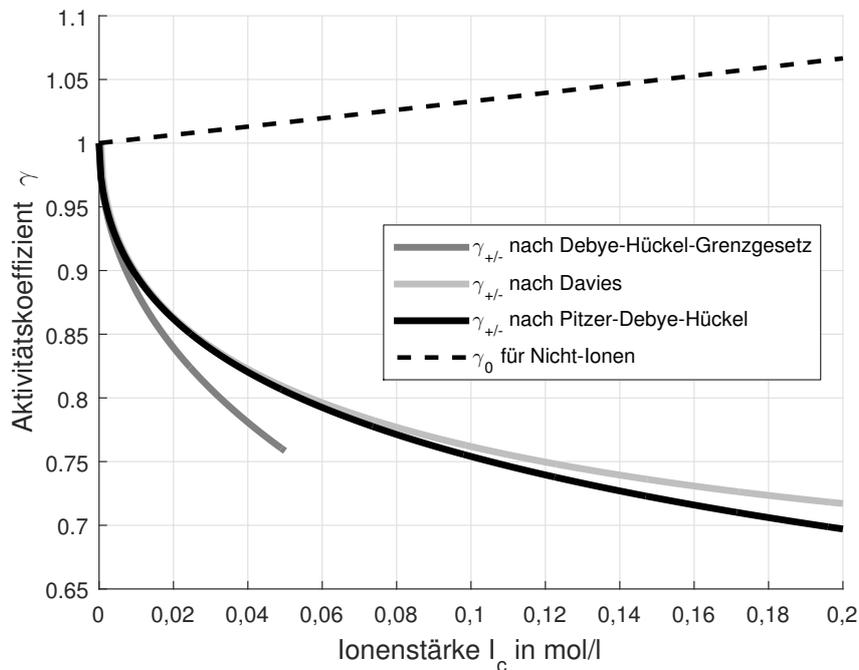


Abbildung B.3.: Unterschiedliche Berechnungsmethoden für Aktivitätskoeffizienten von Ionen und nicht-ionischen Spezies.

zentrationen deutlich andere Ergebnisse als die komplexeren Beschreibungen. Die Berechnung nach Pitzer und die Korrelation nach Davies ergeben einen fast deckungsgleichen Verlauf. Da der Ansatz von Davies rein empirisch bestimmt ist, während Pitzer, Debye, und Hückel (PDH) noch ionenspezifische Grössen mit einbeziehen (Ionengrösse), wurde in der vorliegenden Arbeit die Methode nach PDH verwendet.

Die Aktivitätskoeffizienten für nicht-ionische Spezies sind ebenfalls in Abbildung B.3 eingezeichnet.

B.3. Henrykoeffizienten

B.3.1. Methan

Bei 25 °C und einem Methanpartialdruck $p_{CH_4} = 1$ bar ist der Henrykoeffizient von Methan in Wasser $H_{CH_4, H_2O} = 4043$ MPa [100].

Wie in Kap. 3.2 erläutert ist die Temperaturabhängigkeit von H_{CH_4, H_2O} empirisch bestimmt [100].

$$\frac{H_{CH_4, H_2O}(T)}{MPa} = 0,1013 \cdot \exp \left(183,77 - \frac{9,112K}{T} - 25,037 \ln \left(\frac{T}{K} \right) + 0,000139 \left(\frac{T}{K} \right)^3 \right) \quad (B.6)$$

Für eine einfache Bestimmung der Druckabhängigkeit von H_{CH_4, H_2O} nach Gl. 3.24 muss das Molvolumen des gelösten Gases in Wasser bei unendlicher Verdünnung $V_{CH_4}^\infty$ unabhängig vom Druck sein. Für Methan ist diese Bedingung nach [68] erfüllt und $V_{CH_4}^\infty = 3,541$ cm³/mol. Der Henrykoeffizient von Methan in Wasser bei 25 °C und dem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei 25 °C (32 mbar) ist 4043 MPa. In Abbildung B.4 ist die relative Änderung des Henrykoeffizienten als Funktion von Temperatur und Druck gezeigt.

Es wird deutlich, dass die Druckabhängigkeit mit etwa 0,3 % bis 2 MPa gering ist. Die Druckabhängigkeit von H_{CH_4, H_2O} wird daher in dieser Arbeit vernachlässigt. Im Gegensatz dazu verdoppelt sich der Wert für den Henrykoeffizienten zwischen 20 °C und 70 °C.

B.3.2. Kohlenstoffdioxid

Der Henrykoeffizient von CO₂ in Wasser bei 25 °C und 32 mbar (Sättigungsdampfdruck) ist 166 MPa. Damit ist CO₂ in Wasser bei 25 °C 24-fach besser löslich als Methan.

Die Temperaturabhängigkeit des Henrykoeffizienten H_{CO_2, H_2O} wurde von Crovetto aus experimentellen Daten bei niedrigen Drücken (< 1 MPa) ermittelt [91]:

$$\frac{H_{CO_2, H_2O}(T)}{MPa} = 0,1 \cdot \exp \left(4,800 + 3934,4 \frac{K}{T} - 941290,2 \frac{K^2}{T^2} \right) \quad (B.7)$$

Die Druckabhängigkeit von H_{CO_2, H_2O} für höhere Drücke wird für Temperaturen bis zu 100 °C durch die KK-Gleichung beschrieben (siehe Gl. 3.24) [69].

Das Molvolumen von gelöstem CO₂ in Wasser bei unendlicher Verdünnung $V_{CO_2}^\infty$ wurde von Moore et al. volumetrisch zu $33,9 \pm 0,4$ cm³/mol bestimmt [105]. Carroll et al. kamen durch die

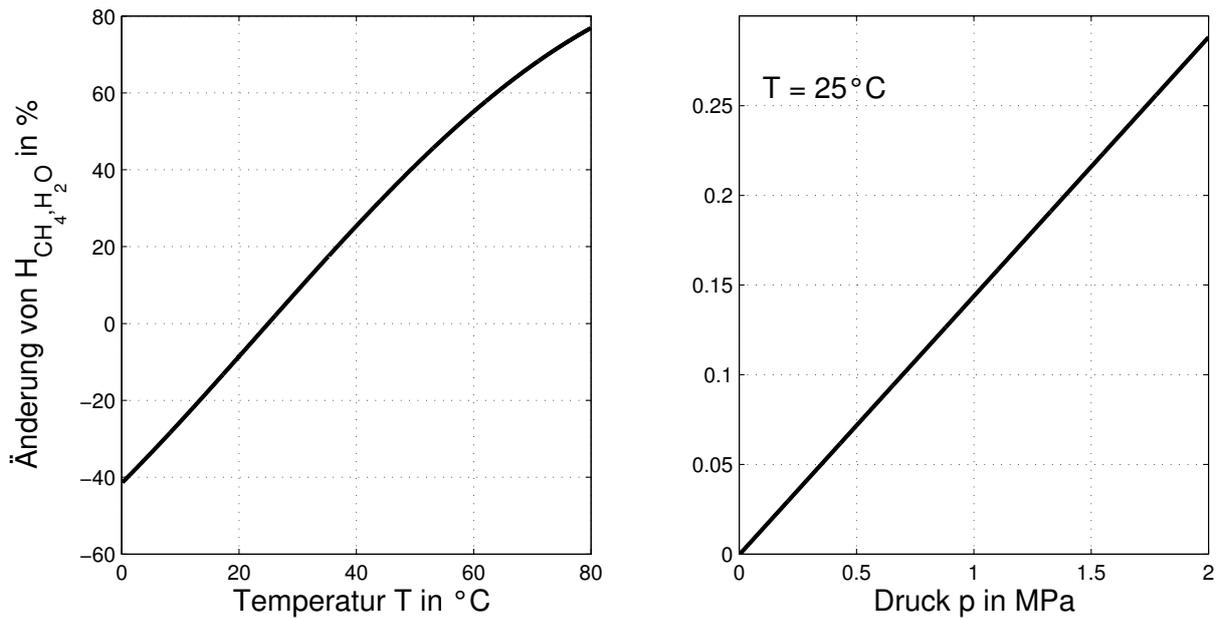


Abbildung B.4.: Relative Veränderung des Henrykoeffizienten H_{CH_4, H_2O} von Temperatur T und Druck p . Bezugspunkt ist $H_{CH_4, H_2O}(25\text{ }^\circ\text{C}, 32\text{ mbar}) = 4043\text{ MPa}$

Auswertung von Messdaten mit Hilfe der KK-Gleichung zu vergleichbaren Ergebnissen [69]. Eine mögliche geringe Druckabhängigkeit von $V_{CO_2}^\infty$ wird (nach [69]) vernachlässigt.

In Abbildung B.5 ist die Abhängigkeit des Henrykoeffizienten H_{CO_2, H_2O} von Temperatur und Druck dargestellt. Als Bezugspunkt ist H_{CO_2, H_2O} bei 25 °C und der Sättigungsdampfdruck von Wasser bei 25 °C (32 mbar) gewählt. Der Henrykoeffizient erhöht sich im Bereich von 0 bis 100 °C um das 5-fache, d.h. die Löslichkeit verringert sich um einen Faktor fünf. Die Druckabhängigkeit ist mit knapp 3% bis 2 MPa schwächer ausgeprägt, jedoch nicht vernachlässigbar.

B.3.3. Schwefelwasserstoff

Die Temperaturabhängigkeit des Henrykoeffizienten von H_2S in Wasser wird wie folgt berechnet [72]:

$$\frac{H_{H_2S, H_2O}(T)}{\text{MPa}} = \exp\left(22,62 - \frac{3,48 \cdot 10^3 \text{ K}}{T} - 0,3993 \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right) - 0,0157 \cdot \frac{T}{\text{K}}\right) \quad (\text{B.8})$$

Da der vorliegende Partialdruck von Schwefelwasserstoff gering ist, wird eine Druckabhängigkeit des Henrykoeffizienten nicht betrachtet.

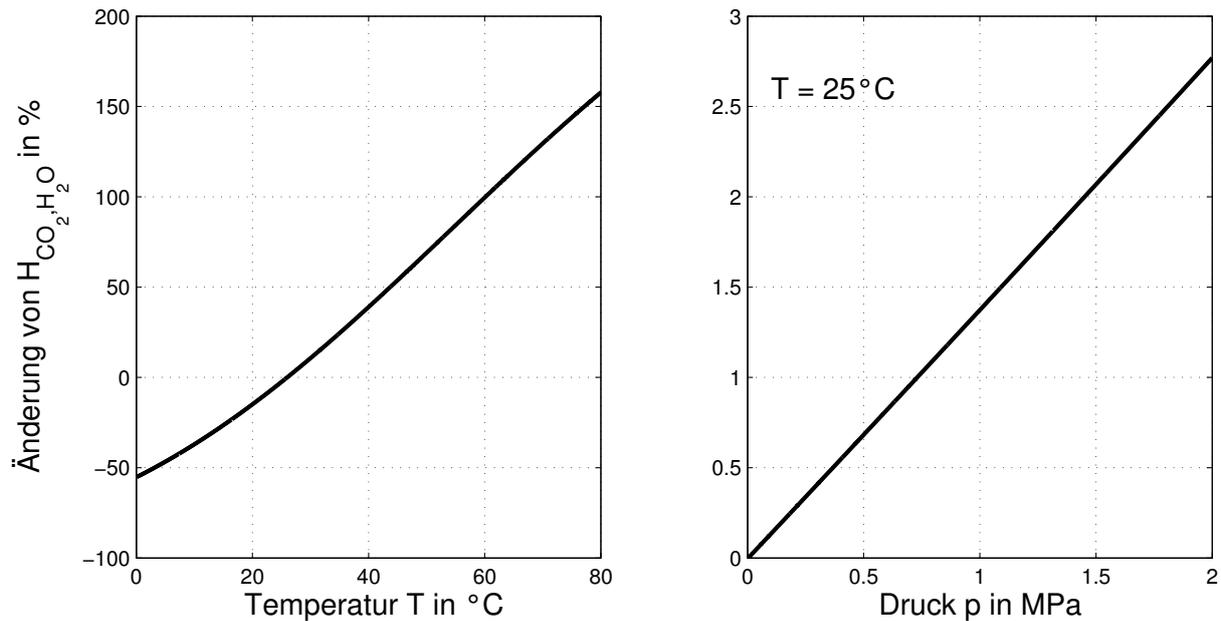


Abbildung B.5.: Relative Abhängigkeit des Henrykoeffizienten von der Temperatur T und dem Druck p . Bezugspunkt ist $H_{CO_2,H_2O}(25^\circ\text{C}, 32 \text{ mbar}) = 166 \text{ MPa}$.

B.4. Dissoziation

B.4.1. Kohlenstoffdioxid/Kohlensäure

Die Säurekoeffizienten unterliegen, wie Gleichgewichtskoeffizienten für Gasphasenreaktionen, einer Temperaturabhängigkeit. Messungen der Dissoziation mit der Temperatur ergaben eine geringere Temperaturabhängigkeit, als durch einen Arrheniusansatz beschreibbar. Das liegt daran, dass bei Reaktionen in Lösung die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel nicht vernachlässigt werden können. Zudem ist die Reaktionsenthalpie nicht temperaturunabhängig, wie beim Arrheniusansatz vorausgesetzt [59]. Die Temperaturabhängigkeit von $K_{S,CO_2,I}$ wird daher in dieser Arbeit über die von Edwards et al. empirisch ermittelte Formel

$$K_{S,CO_2,I}(T) = \exp\left(235,482 - \frac{1,2092 \cdot 10^4 \text{K}}{T} - 36,76 \ln(T/\text{K})\right) \quad (\text{B.9})$$

beschrieben [73]. Reaktionen in Lösungen zeigen nur eine schwache Druckabhängigkeit. Sie wird über

$$\left(\frac{\partial \ln K_S}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta_R V}{RT} \quad (\text{B.10})$$

beschrieben, wobei $\Delta_R V$ das Standardreaktionsvolumen, d.h. die molare Volumendifferenz durch die Reaktion ist [58], [106]. Für die Dissoziation von Kohlensäure ist $\Delta_R V = 27,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und in guter Näherung druckunabhängig [106]. In Abbildung B.6 ist der Verlauf der Dissoziationskonstanten $K_{S,CO_2,I}$ als Funktion von Temperatur und Druck dargestellt.

Die Druckabhängigkeit der ersten Säurekonstanten (Abb. B.6, rechts) ist, im Gegensatz zur

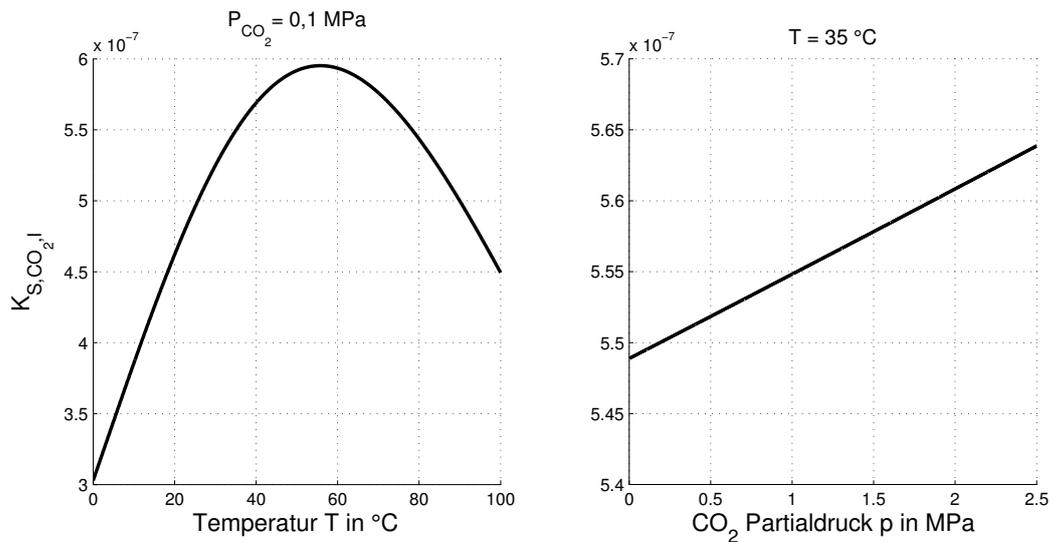


Abbildung B.6.: Die Temperatur- und CO_2 -Partialdruckabhängigkeit der Säurekonstante $K_{S,CO_2,1}$ der ersten Dissoziationsstufe von CO_2 in Wasser.

Temperaturabhängigkeit geringer, beträgt aber noch etwa 2 % über den Bereich 0 - 20 bar. Sie wird daher in den Berechnungen berücksichtigt.

B.4.2. Schwefelwasserstoff

Die Temperaturabhängigkeit von $K_{S,H_2S,1}$ wird empirisch beschrieben nach [73]:

$$K_{S,H_2S,1}(T) = \exp\left(218,599 - \frac{12.995,4K}{T} - 33,5471 \ln(T/K)\right) \quad (\text{B.11})$$

B.5. Dichte und Dampfdruck von Wasser

Die Dichte von Wasser wird nach der empirischen Korrelation

$$\rho_{H_2O} = (a_0 + a_1 \frac{T}{\text{°C}} + a_2 \frac{T^2}{\text{°C}^2} + a_3 \frac{T^3}{\text{°C}^3} + a_4 \frac{T^4}{\text{°C}^4} + a_5 \frac{T^5}{\text{°C}^5}) / (1 + b \cdot \frac{T}{\text{°C}}); \quad (\text{B.12})$$

berechnet mit $a_0 = 999,8676 \text{ mbar}$, $a_1 = 17,801161 \text{ mbar}$, $a_2 = -7,942501 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, $a_3 = -5,256328 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, $a_4 = 1,376891 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$, $a_5 = -3,644647 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ und $b = 0,017735441$ [107]. Der Dampfdruck von Wasser bei einer Temperatur T wird nach der sogenannten Magnus Formel berechnet [108]

$$p_{H_2O} = 610,910^{-6} \cdot \exp\left(\frac{17,62 \cdot \frac{T}{\text{°C}}}{243,12 + \frac{T}{\text{°C}}}\right) \quad (\text{B.13})$$

C. Rechnungen zur Kostenbetrachtung

C.1. Wanddickenbestimmung

Die Wanddicke eines Druckbehälters berechnet sich nach [109] über

$$d = \frac{\left(20\frac{f}{b} + \Delta p\right) + D_i p}{\left(20\frac{f}{b} - \Delta p\right)} + d_1 + d_2 \quad (\text{C.1})$$

Hier sind d_1 ein Zuschlag für Wanddickenunterschreitung und d_2 ein Abnutzungszuschlag. Für den Reaktor wird wegen der Säurebeständigkeit 1.4301 Edelstahl eingesetzt. Für diesen austenitischen Stahl entfallen die Zuschläge ($d_1 = d_2 = 0$ mm).

Der Parameter b ist ein Sicherheitsbeiwert zur Druckbehälterauslegung und wird mit 1,4 angesetzt. Der Faktor ν ist zur Berücksichtigung der Fügeverbindungen und wird mit 0,9 festgesetzt. Der Festigkeitskennwert f ist nach DIN EN 10002 bestimmt zu 235 N/mm.

Der AuSSendurchmesser D_a des Reaktors wird auf 3,0 m festgelegt, so dass ein Transport auf der StraSSe möglich ist. Der Überdruck im Inneren des Reaktors, der in (C.1) als Δp bezeichnet ist, setzt sich aus $p_{MR} - p_U$ und dem statischen Druck p_{stat} zusammen. Bei einem liegenden, zylindrischen Reaktor mit $D_a = 3$ m ist der statische Druck $p_{stat} = 0,3$ bar.

Das Reaktorvolumen liegt für $h = 4$ bei 1540 m³. Wird zusätzliches Volumen für Einbauten und einen Gasraum von 10 % vorgesehen, dann vergrössert sich das Reaktorvolumen auf knapp 1700 m³. Ein Zylinder mit 3 m Durchmesser mit diesem Volumen wäre über 250 m lang. Daher werden 8 (liegende) Reaktoren mit je 30 m Länge aufgestellt. Jeder Reaktor hat ein Fassungsvermögen von 211 m³ und eine Wandstärke von 9,25 mm.

Zusätzlich hat jeder Reaktor eine Boden- und Deckelplatte. Da diese besonderen Belastungen ausgesetzt sind, werden sie mit einem Sicherheitsfaktor von 1,2 ausgelegt. Damit ergibt sich ein benötigtes Stahlvolumen für alle Reaktoren von $2,78$ m³. Die Dichte von Edelstahl liegt bei 7850 kg/m³. Die benötigte Stahlmasse pro liegendem Reaktor beläuft sich z. B bei einem Betriebsdruck von 10 bar auf 21,84 t Edelstahl. Insgesamt also 174,4 t Edelstahl.

C.2. Verdichter

Eine Formel zur Investitionsabschätzung von Gasverdichtern, in der Grössenordnung wie sie für Biogasanlagen benötigt werden, wurde von Mischner aufgestellt [110]

$$K = 392.300e + 1070 \frac{P_{\text{Verd}}}{\text{kW}} \quad (\text{C.2})$$

Die Verdichterleistung P_{Verd} wird über Gleichung (7.12) berechnet. Um den Gasstrom von 275 m³/h Methan zu verdichten werden 44 kW benötigt. Damit beläuft sich die Investition für einen solchen Verdichter auf 440.000 €.

C.3. Gasaufbereitung

Die Investition der Gasaufbereitung wurden nach im *DBiogas Handbook* gegebenen Daten bestimmt [48]. Die spezifischen Investitionen sind für alle Verfahren zur CO₂-Abtrennung ähnlich. Bei einer Rohgasproduktion von 500 m³/h (NTP) ist der spezifische Investitionsbetrag mit etwa 3.000 €/(m³/h) Rohbiogasstrom angegeben. Bei 1.000 m³/h Rohbiogas sinkt das spezifische Investment auf etwa 2.000 €/(m³/h). Die Rohgaszusammensetzung ist dabei als 55 mol.-% Methan und 45 mol.-% Kohlenstoffdioxid angenommen.

D. Analysemethoden

D.1. Gasanalysen

Spektroskopie

Spektroskopische Analysemethoden beruhen auf der Absorption von unterschiedlichen Banden elektromagnetischer Strahlung durch unterschiedliche Spezies. Eine Gasprobe wird mit Licht im entsprechenden Frequenzbereich durchstrahlt und nach dem Durchgang wird die Lichtintensität mit einem Referenzstrahl verglichen. Die Intensitätsabnahme ist abhängig von der Konzentration der absorbierenden Komponente. Da das Absorptionsspektrum atom- bzw. molekulspezifisch ist können viele Gasspezies eindeutig bestimmt werden. Methan und Kohlenstoffdioxid können beispielsweise mit Strahlung im Infrarotbereich mit einer Genauigkeit von 1 - 2 % detektiert werden.

Klassische Elemente eines Spektrometers sind die Strahlungsquelle, in der die Strahlung erzeugt wird, ein Monochromator, der alle ungewünschten Wellenlängen herausfiltert, ein Detektor sowie die Registrierung bzw. Auswertung [111].

Gaschromatographie

In einem Gaschromatographen werden die einzelnen Komponenten einer Gasmischung durch unterschiedlich starke Wechselwirkung mit einem stationären Material (fest oder flüssig) in einer Säule aufgetrennt. Die zu analysierende Gasprobe wird mit einem Trägergas durch die Säule transportiert. Der Gaschromatograph setzt sich aus einem Injektor, einer oder mehrerer Säule und einem oder mehrere Detektoren zusammen.

Der Injektor bringt die zu analysierende Gasprobe in die Säule ein. Flüssigkeiten werden zuvor durch die Injektorheizung verdampft.

Die Komponenten der Gasmischung treten mit der stationären Phase in Wechselwirkung, was zu einem zeitlich verzögerten Austritt (Retentionszeit) führt. Es werden gepackte Säulen und Kapillarsäulen unterschieden.

Gepackte Säulen haben einen Innendurchmesser von ca. 2 - 3 mm und eine Länge von 0,5 - 10 m. Ein Trägermaterial (z.B. Kieselgur) wird mit dem Adsorptionsmaterial beschichtet und als Schüttung in die Säule eingebracht. Als Adsorbens werden Molekularsiebe und poröse Polymere verwendet.

Molekularsiebe sind Aluminiumsilicate, die spezifische Porengrößen aufweisen. Moleküle mit einem geringeren Durchmesser als die Porengröße des Molekularsiebs dringen in die Poren ein und werden dort adsorbiert. Für grössere Moleküle ist die Adsorptionsfläche deutlich geringer,

da sie nicht in die Poren eintreten können. Poröse Polymere werden aus mit Divinylbenzen quervernetztem Polystyren hergestellt [112].

Kapillarsäulen bestehen aus Quarzglaskapillaren, die entweder mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm oder mit feinkörnigem Trägermaterial beschichtet werden. Sie haben einen Durchmesser von 0,1 - 1 mm und eine Länge von 30 - 300 m [113].

Als Detektoren kommen unter anderem Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) und Flammenionisationsdetektoren (FID) zum Einsatz. Ein WLD detektiert über einen Heizdraht Änderungen der Wärmeleitfähigkeit des vorbeiströmenden Gases. Eine Referenzzelle wird mit reinem Trägergas durchströmt. Flammenionisationsdetektoren verbrennen Substanzen in einer Knallgasflamme, wodurch Ionen entstehen, die zu einer Ringelektrode wandern. Zwischen Brennerdüse (Anode) und Ringdüse (Kathode) fließt dadurch ein Strom, der detektiert wird. Dieser Detektor eignet sich für kohlenstoffhaltige, oxidierbare Substanzen [113]. Eine spezielle Detektorbauart, die sich vor allem für schwefel- und phosphorhaltige Verbindungen eignet, ist der flammenphotometrische Detektor (FPD). Die zu untersuchende Verbindung wird in einer Wasserstoff-Luft-Flamme verbrannt. Die emittierte Strahlung wird photometrisch detektiert [112]. Eine Weiterentwicklung des FPD ist der pulsiert betriebene flammenphotometrische Detektor PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector).

Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS)

In der Gaschromatographie mit Massenspektrometrikopplung wird ein Massenspektrometer als Detektor eingesetzt. Die in der Säule des Gaschromatographen vorgetrennte Gasmischung wird ionisiert, und die Ionen werden im Massenanalysator aufgrund ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses aufgetrennt. Der Detektor erfasst die auftreffenden Ionen orts- oder zeitabhängig [113].

Schwefelbestimmung nach Wickbold

Für die Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts eines Gases eignet sich die Schwefelbestimmung nach Wickbold. Die Methode beruht auf einer vollständigen Verbrennung der Probe mit anschließender Analyse der entstandenen Schwefeloxide (SO_2 bzw. SO_3).

In einem Brenner wird durch eine Hilfsflamme die zu untersuchende Probe mit großem Sauerstoffüberschuss verbrannt, um eine vollständige Oxidation zu gewährleisten. Als Brenngas wird hochreiner Wasserstoff verwendet, ohne Schwefelverunreinigungen. Das Flammenrohr, in dem die Verbrennung stattfindet, wird gekühlt, um ein mögliches Schmelzen zu verhindern. Das erzeugte Verbrennungsgas wird gekühlt wobei das bei der Verbrennung entstandene Wasser auskondensiert. Die Schwefeloxide werden einer Wasserstoffperoxidlösung absorbiert, in der sie vollständig zu Schwefelsäure umgesetzt werden. Der Sulfatgehalt in der Lösung kann photometrisch oder mittels Ionenchromatographie bestimmt werden [114].

D.2. Flüssigphasenanalysen

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC High Performance Liquid Chromatography) trennt Flüssigkeitensgemische, analog zur Gaschromatographie, durch Wechselwirkungen mit einem festen Adsorptionsmaterial. Im Gegensatz zur Gaschromatographie wird dazu kein Trägergas sondern eine Trägerflüssigkeit eingesetzt. Voraussetzung ist die Löslichkeit der zu analysierenden Flüssigkeit in der Trägerflüssigkeit. Die eingesetzten Trennsäulen werden aus Edelstahl gefertigt, haben einen Innendurchmesser von 2 - 6 mm und eine Länge von 20 - 100 cm. Gepackt werden sie mit feinkörnigem Trägermaterial (Partikelgröße 10 μm), das die stationäre Phase bildet. Durch die geringe Partikelgröße entsteht ein großer Druckverlust, der durch einen hohen Eingangsdruck der Flüssigkeit (10 bis 400 bar) überwunden werden muss. Die erreichten Strömungsgeschwindigkeiten betragen 0,1 - 5 cm/s [115].

Eventuell vorhandene Partikel werden vor der Analyse aus der Flüssigkeitsprobe abgetrennt. Standardmäßig wird ein 0,45 μm Membranfilter verwendet.

Ionenchromatographie

Eine Variante der HPLC ist die Ionenaustauschchromatographie. Mit dieser Methode können gelöste Ionen anhand ihrer Ladung getrennt werden. Es werden gepackte Säulen mit beschichteten Glas oder Polymerkügelchen verwendet. Als Adsorbionsmaterial werden Epoxidharze oder auch Latex eingesetzt.

Die Ionen werden mit einem Leitfähigkeitsdetektor detektiert [111].

FOS/TAC Analyse

Mit FOS/TAC wird das Verhältnis der flüchtigen organischen Säuren (Carbonsäuren) zum anorganischen Kohlenstoff in Form von CO_2 und Hydrogenkarbonat bezeichnet (in dieser Arbeit TIC). Der TAC-Wert wird über Titration mit Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 5,0 über den Säurenverbrauch bestimmt.

Anschließend wird weiter bis zu einem pH-Wert von 4,4 titriert und aus dem Säureverbrauch der FOS-Wert bestimmt. Der FOS/TAC wird an vielen Biogasanlagen standardmäßig ermittelt, da er messtechnisch einfach zu erfassen ist und als Richtwert für die Prozessstabilität gilt [6].

D.3. Gasvolumenbestimmung

Das aus dem Methanogenesereaktor ausströmende Gas wurde in Gasbeuteln aus Aluminium aufgefangen (Tecobag mit 1/4 "Gashahn, Firma: Tesseraux, $V = 5 \text{ L}$). Das enthaltene Volumen wurde über Verdrängung in einem mit Wasser gefüllten Plexiglaszylinder bestimmt ($d_{\text{Zylinder}} = 172 \text{ mm}$), der mit Silikonkleber an einen PVC-Flansch befestigt wurde. Der Flansch ist auf einem Standbrett angeschraubt.

Der Zylinder wurde zu ca. 40 % mit Wasser gefüllt und der Wasserfüllstand wurde markiert. Da

für nachfolgende Gasanalysen möglichst keine Tröpfchen im Ventil des Beutels hängen sollen, wurde das Ventil versiegelt. AnschlieSSend wurde der Beutel unter Verwendung eines stumpfen Metallstabes unter Wasser gedrückt. Der Stand des dadurch angestiegenen Wassers wurde ebenfalls eingezeichnet. AnschlieSSend wurde mittels eines Messschiebers (Ablesegenauigkeit 0,1 mm) die Länge ΔL zwischen den beiden Markierungen gemessen.

Das Volumen des Gasbeutels $V_{Gasbeutel}$ berechnet sich nach:

$$V_{Gasbeutel} = \frac{\pi}{4} d_{Zylinder}^2 \cdot \Delta l - V_{leer} \quad (D.1)$$

Durch die Ablesegenauigkeit des Messschiebers ergibt sich eine Unsicherheit des bestimmten Volumen von 0,02 l.

Die Volumenbestimmung wurde zunächst für einen evakuierten Beutel mit abgeklebtem Ventil durchgeführt, um dessen Leervolumen V_{leer} zu bestimmen. Das Leervolumen betrug 0,09 l.

E. Analysenwerte und Abbildungen

E.1. Untersuchungen zum Flüssig-Gas-Stofftransportschritt

Tabelle E.1.: Analysenwerte der Untersuchungen zum Flüssig-Gas-Stofftransportschritt

Datum, Startzeit	Zeitintervall	k_{flA}
	in min	in $10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$
24.10.2012, 09:17 Uhr	0,7	1,77
	1	1,54
	1,5	1,5
	1,7	1,2
	2	1,50
	2,8	1,00
	3,3	0,62
	3,7	0,64
	4,2	0,65
	5	0,40
25.10.2012, 03:52 Uhr	1,3	1,10
	1,5	0,57
	1,7	0,60
	2	0,62
	2,8	0,58
	3,7	0,34
	4,2	0,34
	5	0,23
30.09.2012, 06:17 Uhr	1,5	0,83
	2,3	0,61
	2,8	0,47
30.09.2012, 13:46 Uhr	1,5	0,86
	2	0,85
	2,8	0,43
30.09.2012, 14:18 Uhr	1,5	0,68
	2,2	0,72
	2,5	0,49
30.09.2012, 14:42 Uhr	1,3	0,74

Datum, Startzeit	Zeitintervall	
	in min	$k_{fl}A$ in $10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$
	2	0,46
	2,83	0,36
08.10.2012, 20:20 Uhr	1,5	0,77
	2	0,66
	2,5	0,55
	3	0,48
08.10.2012, 21:02 Uhr	1,5	1,06
	2	0,99
	3	0,99
08.10.2012, 19:43 Uhr	1,5	1,2
	2	0,87
	2,5	0,66
18.10.2012, 07:58 Uhr	1,5	0,849
	2	0,84
	3	0,45
18.10.2012, 08:30 Uhr	1,5	0,92
	2	0,91
	3	0,38

E.2. Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik im MR

E.2.1. Analysenwerte der Untersuchung zur Bestimmung der Reaktionskinetik im MR2

Datum, Startzeit	y_{CH_4}	$V_{gas,prod}$ in l (NTP)	ξ	$r_{max}c'_{MO}$ in 10^{-4} kg/(m ³ s)	$K_{1/2}$ in kg/m ³
22.10.12, 10:30 Uhr	0,78	25,25	1,34	1,65	0,132
23.10.12, 10:30 Uhr	0,75	30,58	1,56	1,85	0,163
24.10.12, 10:30 Uhr	0,74	27,10	1,46	1,81	0,042
25.10.12, 4:30 Uhr	0,74	30,21	1,66	1,94	0,060
26.10.12, 10:30 Uhr	0,75	25,60	1,43	1,73	0,176
30.10.12, 4:30 Uhr	0,76	21,23	1,29	1,46	0,075
30.10.12, 10:30 Uhr	0,75	25,80	1,43	1,76	0,119
3.11.12, 4:30 Uhr	0,76	18,94	1,09	1,28	0,048
3.11.12, 10:30 Uhr	0,76	18,94	1,04	1,28	0,085
3.11.12, 16:30 Uhr	0,76	18,94	1,08	1,36	0,116
5.11.12, 4:30 Uhr	0,77	23,85	1,27	1,49	0,025
5.11.12, 10:30 Uhr	0,77	25,59	1,64	1,65	0,026
7.11.12, 10:30 Uhr	0,76	29,39	1,53	1,71	0,027

E.2.2. Verläufe der produzierten Stoffmenge im MR2

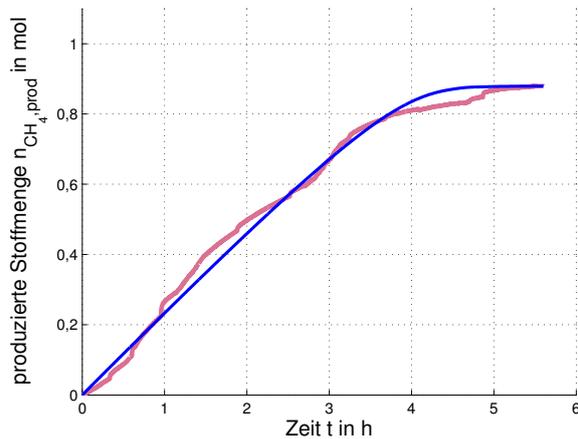


Abbildung E.1.: 22.10.12, 10:30 Uhr

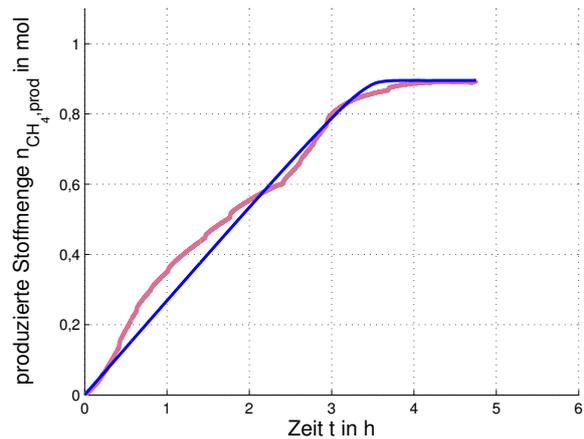


Abbildung E.2.: 24.10.12, 10:30 Uhr

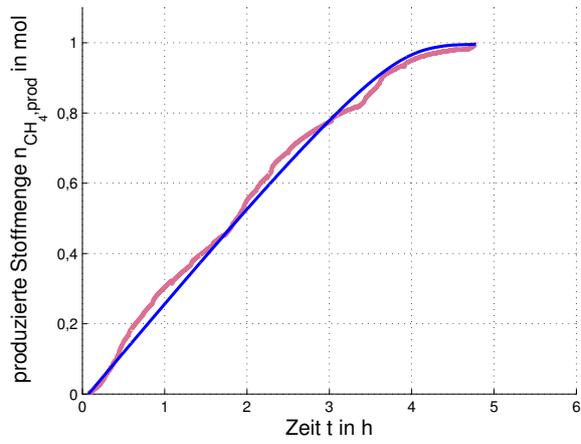


Abbildung E.3.: 25.10.12, 04:30 Uhr

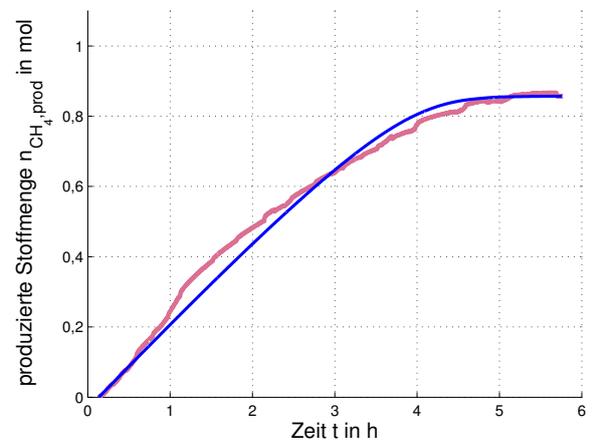


Abbildung E.6.: 26.10.12, 10:30 Uhr

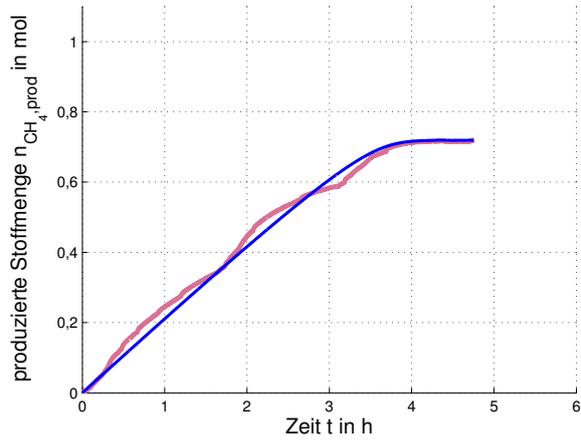


Abbildung E.4.: 30.10.12, 04:30 Uhr

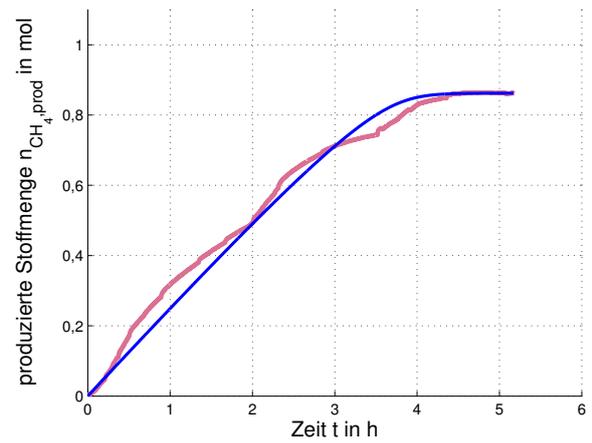


Abbildung E.7.: 30.10.12, 10:30 Uhr

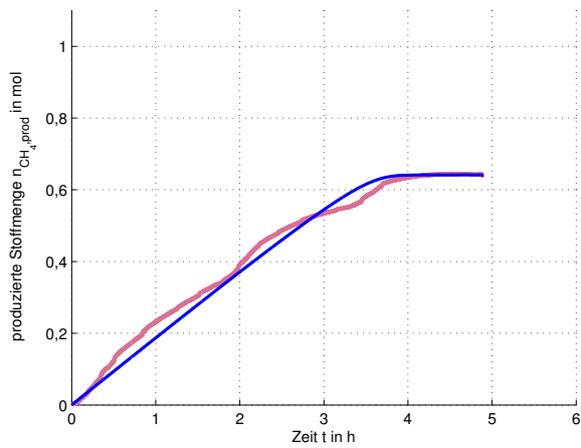


Abbildung E.5.: 03.11.12, 04:30 Uhr

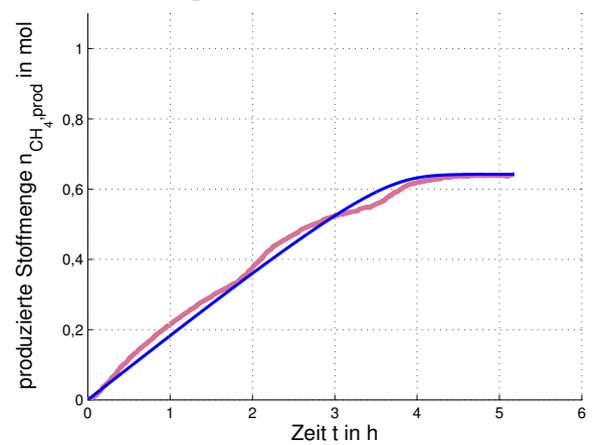


Abbildung E.8.: 03.11.12, 10:30 Uhr

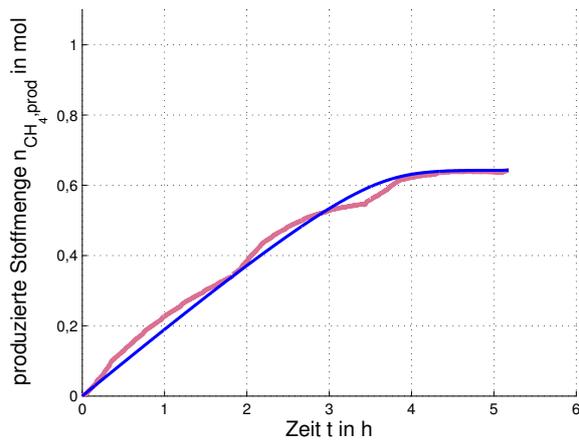


Abbildung E.9.: 03.11.12, 16:30 Uhr

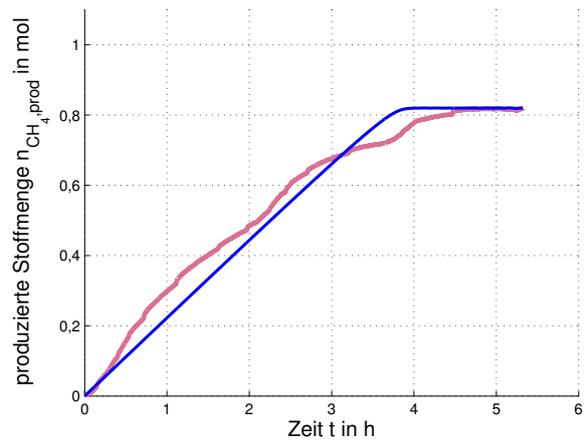


Abbildung E.11.: 05.11.12, 04:30 Uhr

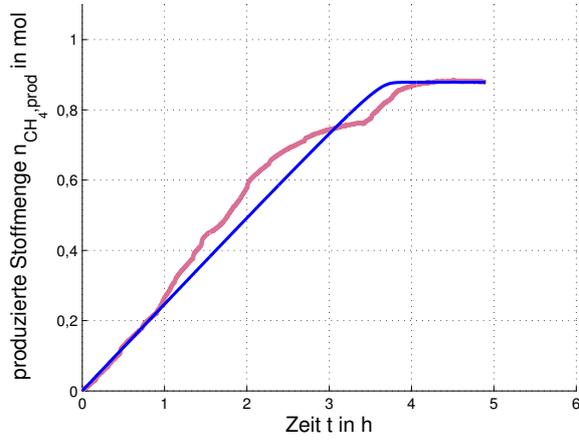


Abbildung E.10.: 05.11.12,10:30 Uhr

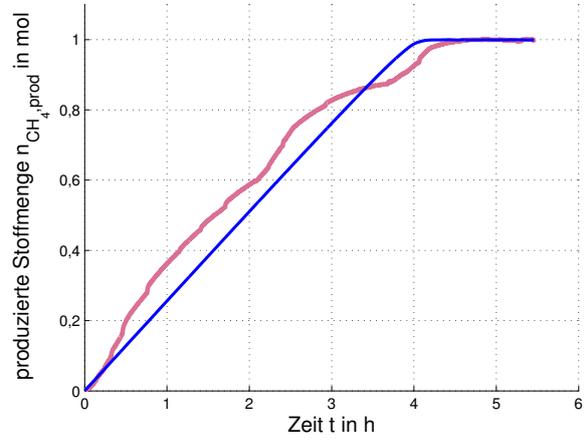


Abbildung E.12.: 07.11.12,10:30 Uhr

E.3. Untersuchungen zum pH-Wert im MR

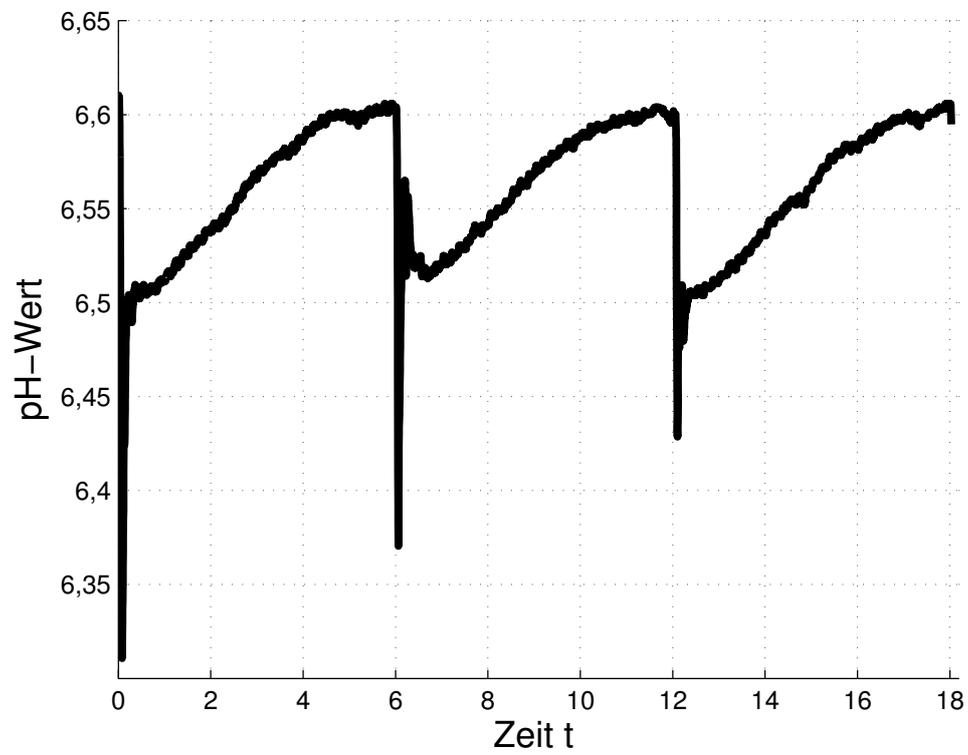


Abbildung E.13.: pH-Werte im MR2 aufgenommen am 23.10.2012, ab 10:30 Uhr, $B_R = 10$ kg CSB/(m³kg), $p_{MR} = 9$ bar

E.4. Untersuchungen zum Druckeinfluss im MR

Tabelle E.3.: Analysenwerte der Untersuchungen zum Druckeinfluss im MR2

p_{MR} in bar	T_{MR} in $^{\circ}C$	κ in mS/cm	pH_{MR}	pH_{HR}	$V\Phi_{MR,fl,ein}$ in l/d	$V\Phi_{MR,fl,aus}$ in l/d	$V\Phi_{MR,gas}$ in l/d (NTP)	y_{CH_4} in %	y_{CO_2} in %	y_{H_2} in %
1,07	37,58		7,15	4,18	5,7	5,66	71,84	63,85	35,19	0,96
1,07	37,50		7,17	4,18	5,7	5,68	67,79	63,83	35,20	0,97
1,06	37,55		7,20	4,18	5,9	5,83	65,99	64,54	34,57	0,88
1,06	37,51		7,22	4,18	5,9	5,86	68,44	65,73	33,40	0,87
1,06	37,51		7,23	4,18	5,8	5,85	67,14	66,18	32,94	0,88
1,07	37,50		7,22	4,43	5,9	5,84	69,81	64,13	34,90	0,98
1,08	37,55		7,21	4,43	5,9	5,91	64,95	64,73	34,32	0,95
1,08	37,51		7,24	4,43	6,0	6,00	65,40	64,26	34,39	1,35
1,08	37,58		7,26	4,43	6,0	5,98	66,96	66,11	32,91	0,98
1,07	37,61		7,27	4,43	6,0	5,98	67,29	66,63	32,38	0,98
1,07	37,65		7,25	4,67	6,1	6,05	68,17	65,99	33,04	0,97
1,07	37,59	8,38	7,25	4,67	6,1	5,82	60,65	65,37	33,75	0,87
2,97	37,50	10,13	6,83	4,67	6,0	6,05	61,09	73,05	26,17	0,78
2,97	37,71		6,83	4,67	6,0	6,00	61,10	70,03	29,19	0,78
2,97	37,37	9,93	6,82	4,51	6,0	6,01	57,72	69,52	29,50	0,97
2,97	37,40		6,79	4,53	6,0		61,45	67,28	31,66	1,06
2,97	37,00	9,62	6,79	4,9	6,0	6,00	66,63	66,80	32,34	0,87
2,97	37,52		6,80	4,9	6,6	6,58	62,48	67,26	31,66	1,08
2,97	37,74	9,12	6,81	4,9	6,9	6,90	65,86	67,74	31,29	0,97
2,97	37,67		6,83	4,9	6,9	6,90	61,84	68,72	30,41	0,87
2,97	37,64	9,5	6,85	4,9	6,9	6,91	64,08	69,89	29,14	0,97
2,97	37,66		6,85	4,9	6,9	6,90	60,94	70,91	28,13	0,96

p_{MR} in bar	T_{MR} in $^{\circ}C$	κ in mS/cm	p_{HMR}	p_{HHR}	$V \Phi_{MR,fl,em}$ in l/d	$V \Phi_{MR,fl,aus}$ in l/d	$V \Phi_{MR,gas}$ in l/d (NTP)	y_{CH_4} in %	y_{CO_2} in %	y_{H_2} in %
2,97	37,72	9,6	6,80	5,27	6,6	6,58	61,03	65,95	33,07	0,97
2,97	37,70		6,81	5,27	6,6	6,59	67,24	65,44	33,40	1,16
2,97	37,62	9,45	6,82	5,27	6,6	6,60	65,31	66,32	32,64	1,05
2,98	37,61		6,84	5,27	6,6	6,61	67,10	66,25	32,59	1,17
2,98	38,49		6,84	4,87	5,2	5,07	80,33	65,51	33,43	1,06
5,95	37,79		6,56	4,87	5,2	5,20	67,82	70,35	28,68	0,97
5,95	37,00	9,86	6,56	4,87	5,2	5,20	56,97	68,05	30,89	1,06
5,95	37,00		6,56	4,87	5,2	5,20	77,97	67,24	31,79	0,96
5,95	37,00	10,11	6,56	4,87	5,2	5,24	63,34	66,89	32,16	0,95
5,94	37,97		6,57	4,27	6,4	6,40	73,20	66,76	32,28	0,96
5,95	37,64		6,62	4,7	7,8	7,78	68,54	68,09	30,85	1,06
5,95	37,86	10,4	6,59	4,7	7,8	7,79	69,48	69,10	29,83	1,07
5,95	37,74		6,54	4,7	7,7	7,73	65,33	70,20	28,83	0,96
5,95	37,61	10,39	6,56	4,7	7,7	7,68	75,63	70,45	28,49	1,07
5,95	37,71		6,59	4,7	7,7	7,71	65,71	72,08	26,95	0,97
5,95	37,66		6,56	4,95	5,5	5,50	54,29	70,93	27,87	1,21
5,95	37,98		6,56	4,97	5,6	5,58	53,98	70,25	28,59	1,16
8,93	37,92		6,53	5,07	5,6	5,59	61,54	73,77	25,15	1,08
8,93	37,82	11,13	6,53	5,07	5,6	5,60	60,98	74,51	24,51	0,97
8,92	37,80		6,53	5,07	5,6	5,60	50,15	74,29	24,63	1,08
8,93	37,86	10,72	6,53	5,07	5,6	5,60	58,48	73,85	24,95	1,20
8,92	37,81		6,54	5,07	5,6	5,61	54,10	74,93	23,99	1,08
8,92	37,67	10,66	6,42	5,13	5,3	5,30	54,58	73,74	25,17	1,09
8,93	37,64		6,41	4,97	5,2	5,20	46,69	74,43	24,58	0,98
8,93	37,62	10,35	6,41	4,97	5,6	5,60	54,22	74,19	24,83	0,98

p_{MR} in bar	T_{MR} in $^{\circ}C$	κ in mS/cm	pH_{MR}	pH_{HR}	$V\Phi_{MR,fl,ein}$ in l/d	$V\Phi_{MR,fl,aus}$ in l/d	$V\Phi_{MR,gas}$ in l/d (NTP)	y_{CH_4} in %	y_{CO_2} in %	y_{H_2} in %
8,93	37,75		6,44	4,97	5,9	5,90	43,33	74,19	24,83	0,98
8,92	37,66	10,65	6,46	4,97	5,90	5,90	45,20	74,78	24,34	0,88
8,94	37,59		6,48	4,97	5,90	5,90	47,53	75,73	23,39	0,88

E.5. Untersuchungen zum Einfluss der Rückführung im MR

Tabelle E.4.: Analysenwerte der Untersuchungen zum Einfluss der Rückführung im MR1

Datum	T_{MR} in $^{\circ}\text{C}$	p_{MR} in bar	κ in mS/cm	$V\Phi_{rec}$ in l/d	$V\Phi_{MR,fl,ein}$ in l/d	r in l/d (NTP)	$V\Phi_{MR,gas}$	y_{CH_4}
28.09.2012	37,4	8,9	10,76	19	6	3,17	53,48	0,81
29.09.2012	37,4	8,94		17	4,5	3,78	39,77	0,81
30.09.2012	37,4	8,95		20	6	3,33	53,11	0,81
01.10.2012	37,4	8,95		20	5,8	3,45	53,23	0,81
02.10.2012	37,5	8,95		20	5,2	3,85	51,19	0,81
03.10.2012	37,5	8,95	10,75	20	5,2	3,85	53,99	0,80
04.10.2012	37,5	8,94		20	5,2	3,85	40,78	0,81
05.10.2012	37,5	8,95	10,72	20	5,2	3,85	45,4	0,81
06.10.2012	37,5	8,95		20	5,2	3,85	43,28	0,82
07.10.2012	37,6	8,95	11,44	20	5,2	3,85	45,94	0,82
08.10.2012	38,0	8,95		20	5,3	3,77	42,4	0,82
09.10.2012	38,3	8,95	10,32	20	5,8	3,45	41	0,81
10.10.2012	38,0	8,95		20	5,8	3,45	45,42	0,80
13.10.2012	37,5	8,95	11,4	18	4,1	4,39	39,97	0,76
14.10.2012	37,7	8,95		20	5,5	3,64	44,67	0,82
18.10.2012	37,7	8,95		19	5,9	3,22	42,91	0,81
19.10.2012	37,6	8,95	10,91	20	6,6	3,03	45,59	0,82
20.10.2012	37,6	8,95		20	6,6	3,03	46,6	0,83
21.10.2012	37,5	8,95	11,63	20	6,4	3,13	45,34	0,83
22.10.2012	37,7	8,95		20	5,8	3,45	43,053	0,83
23.10.2012	37,5	8,95	11,42	20	5,2	3,85	49,26	0,82
24.10.2012	37,6	8,94		20	5,2	3,85	50,65	0,82

Datum	T_{MR} in $^{\circ}C$	p_{MR} in bar	κ in mS/cm	$V\Phi_{rec}$ in l/d	$V\Phi_{MR,fl,em}$ in l/d	r in l/d (NTP)	$V\Phi_{MR,gas}$	y_{CH_4}
25.10.2012	37,6	8,95	11,43	20	5,4	3,70	46,69	0,81
26.10.2012	37,7	8,95		20	6,2	3,23	47,7	0,81
27.10.2012	37,6	8,94	11,11	20	6,2	3,23	40,56	0,81
28.10.2012	37,5	8,95		19	6,2	3,06	46,11	0,82
29.10.2012	37,6	8,95	10,94	20	6	3,33	53,04	0,81
30.10.2012	37,5	8,95		16	5,5	2,91	48,64	0,81
01.11.2012	37,6	8,95		20	5,6	3,57	43,26	0,81
02.11.2012	37,7	8,95	10,28	20	5,6	3,57	42,93	0,82
03.11.2012	37,6	8,95		20	5,6	3,57	45,03	0,82
04.11.2012	37,6	8,94	10,58	20	5,6	3,57	49,6	0,83
05.11.2012	37,5	8,95		20	5,6	3,57	44,43	0,83
06.11.2012	37,6	8,94	11,33	20	5,7	3,51	49,98	0,83
07.11.2012	37,5	8,95		20	5,7	3,51	43,22	0,83
08.11.2012	37,7	8,94	11,1	20	5,7	3,51	48,3	0,82
09.11.2012	37,8	8,95		20	5,6	3,57	46,21	0,82
10.11.2012	37,7	8,94	11,3	20	5,3	3,77	47,56	0,81
11.11.2012	37,8	8,94		20	5,3	3,77	53,17	0,81
12.11.2012	37,8	8,95	11,06	20	5,3	3,77	54,36	0,80
13.11.2012	37,6	8,94		20	5,3	3,77	48,37	0,80
14.11.2012	37,8	8,94	11,4	20	5,3	3,77	52,35	0,80
16.11.2012	37,6	8,95	10,83	20	5,3	3,77	52,01	0,81
17.11.2012	37,5	8,94		20	5,4	3,70	45,46	0,81
18.11.2012	37,6	8,94	11,3	20	5,4	3,70	43,5	0,81
19.11.2012	37,8	8,94		15,6	5,6	2,79	52,82	0,80
20.11.2012	37,6	8,94	10,26	13	6,2	2,10	44,82	0,80

Datum	T_{MR} in řC	p_{MR} in bar	κ in mS/cm	$V\Phi_{rec}$ in l/d	$V\Phi_{MR,fl,em}$ in l/d	r in l/d (NTP)	$V\Phi_{MR,gas}$	y_{CH_4}
22.11.2012	37,9	8,94	10,22	20	6,2	3,23	49,84	0,81
23.11.2012	37,6	8,94		20	5,7	3,51	47,89	0,81
24.11.2012	37,7	8,95	10,48	20	5,9	3,39	43,81	0,81
25.11.2012	37,5	8,95		20	5,9	3,39	48,43	0,81
27.11.2012	37,7	8,92		0	5,7	0,00	49,87	0,80
28.11.2012	37,6	8,92	10,45	0	5,7	0,00	51,39	0,78
29.11.2012	37,8	8,92		0	5,7	0,00	54,05	0,76
30.11.2012	37,8	8,93	10,35	0	5,7	0,00	53,7	0,76
01.12.2012	37,5	8,94		0	5,7	0,00	53,23	0,75
02.12.2012	37,5	8,93	10,55	0	5,7	0,00	54,28	0,75
03.12.2012	37,5	8,94		0	5,7	0,00	54,72	0,75
04.12.2012	37,6	8,94	9,87	0	5,9	0,00	52,94	0,75
05.12.2012	37,4	8,94		0	5,9	0,00	51,69	0,75
06.12.2012	37,5	8,93	10	0	5,9	0,00	50,28	0,75
07.12.2012	37,6	8,92		0	5,7	0,00	58,72	0,75
08.12.2012	37,5	8,93	10,54	0	5,5	0,00	57,06	0,74
09.12.2012	37,6	8,95		0	5,5	0,00	57,03	0,74
10.12.2012	37,5	8,94	9,92	0	5,5	0,00	49,98	0,74
11.12.2012	37,7	8,93		0	6,4	0,00	55,46	0,74
12.12.2012	37,7	8,94	9,98	0	6,2	0,00	56,37	0,74
13.12.2012	37,4	8,93		0	6,2	0,00	56,01	0,75
14.12.2012	37,7	8,93	10,21	0	6,1	0,00	50,8	0,75
15.12.2012	37,5	8,93		0	5,8	0,00	57,73	0,75
16.12.2012	28,0	8,93	10,39	0	5,8	0,00	56,78	0,74
18.12.2012	37,4	8,94	10,26	40	6	6,67	34,8	0,78

Datum	T_{MR} in $^{\circ}\text{C}$	p_{MR} in bar	κ in mS/cm	$V\Phi_{rec}$ in l/d	$V\Phi_{MR,fl,em}$ in l/d	r in l/d (NTP)	$V\Phi_{MR,gas}$	y_{CH_4}
19.12.2012	37,5	8,95		40	6	6,67	37,01	0,81
20.12.2012	37,4	8,97	9,94	40	6,5	6,15	36,71	0,83
21.12.2012	37,4	8,96		36	7,9	4,56	42,31	0,84
22.12.2012	37,6	8,96	10,11	40	7,2	5,56	46,67	0,84
23.12.2012	37,7	8,97		40	7,2	5,56	46,67	0,85
24.12.2012	38,0	8,96	9,68	40	7,2	5,56	37,99	0,85
27.12.2012	37,7	8,97		40	7,2	5,56	37,67	0,86
28.12.2012	37,7	8,94	9,24	40	6,6	6,06	39,94	0,81
29.12.2012	37,9	8,89		40	5,4	7,41	38,89	0,85
30.12.2012	37,9	8,90	9,81	40	5,4	7,41	37,56	0,85
31.12.2012	37,6	8,89		40	5,8	6,90	41,28	0,85
01.01.2013	37,6	8,91	9,74	40	6,4	6,25	41,14	0,85
02.01.2013	38,0	8,90		40	6,4	6,25	36,98	0,85
03.01.2013	37,7	8,91	8,75	40	6,4	6,25	39,68	0,85
04.01.2013	37,7	8,92		40	6,4	6,25	40,57	0,85
05.01.2013	37,9	8,90	9,64	40	6,8	5,88	37,18	0,85
07.01.2013	38,7	8,90	9,44	40	6,6	6,06	42,68	0,85
12.01.2013	38,0	8,92		40	6,9	5,80	46,37	0,85
13.01.2013	38,1	8,89	9,96	40	6,9	5,80	39,56	0,86
14.01.2013	38,5	8,90		40	6,9	5,80	40,12	0,86
15.01.2013	38,2	8,91	9,89	40	6,6	6,06	44,49	0,85
16.01.2013	38,1	8,89		40	6,6	6,06	38,79	0,85
23.01.2013	38,24	8,90	9,27	40	6,6	6,06	38,68	0,86
25.01.2013	38,03	8,88	8,73	40	5,9	6,78	33,23	0,85
26.01.2013	37,92	8,89		40	6,2	6,45	28,92	0,86

Datum	T_{MR} in $^{\circ}\text{C}$	p_{MR} in bar	κ in mS/cm	$V\Phi_{rec}$ in l/d	$V\Phi_{MR,fl,em}$ in l/d	r in l/d (NTP)	$V\Phi_{MR,gas}$	y_{CH_4}
27.01.2013	37,90	8,90	9,6	40	6,2	6,45	29,89	0,87
30.01.2013	38,23	8,91		40	6	6,67	31,8	0,88
31.01.2013	38,01	8,90	8,14	40	6	6,67	35,75	0,88

Literaturverzeichnis

- [1] FNR (Hrsg.): *Basisdaten Bioenergie Deutschland 2015*. Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe FNR, 2015
- [2] BMU (Hrsg.): *Nationaler Biomasseaktionsplan für Deutschland*. Berlin : Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2010
- [3] ZIELONKA, S.: *Untersuchungen zur zweiphasigen Vergärung von Maissilage*, Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie, Universität Hohenheim, Diss., 2012
- [4] DVGW: *Technische Regel Arbeitsblatt G260: Gasbeschaffenheit*. Bonn: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs DVGW, 2013
- [5] DVGW: *Technische Regel Arbeitsblatt G262: Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung*. Bonn: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs DVGW, 2011
- [6] DEUBLEIN, D. ; STEINHAUSER, A.: *Biogas from Waste and Renewable Resources*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008
- [7] WEILAND, P.: Biologie der Biogaserzeugung. In: *ZNR Biogastagung, Bad Sassendorf-Ostinghausen*, 02.04.2003
- [8] RECHTENBACH, D.: *Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen*, Abfallwirtschaft, Technische Universität Hamburg-Harburg, Diss., 2009
- [9] FNR (Hrsg.): *Basisdaten Bioenergie Deutschland August 2013*. Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe FNR, 2013
- [10] FNR (Hrsg.): *Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung*. Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe FNR, 2006
- [11] BAADER, W. ; DOHNE, E. ; BRENNDÖRFER, M.: *Biogas in Theorie und Praxis. Behandlung organischer Reststoffe aus der Landwirtschaft durch Methangärung. KTBL-Schrift 229*. Münster : Landwirtschaftsverlag, 1978
- [12] GÖRISCH, U. ; HELM, M.: *Biogasanlagen*. Stuttgart : Ulmer, 2007
- [13] BOE, K.: *Online monitoring and control of the biogas process*, Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark, Diss., 2006

- [14] VAVILIN, V. A. ; VASILIEV, V. B. ; RYTOV, S. V.: Modelling of gas pressure effects on anaerobic digestion. In: *Bioresource Technology* 52 (1995), S. 25–32
- [15] MURPHY, J.D. ; THAMISIRIROJ, T. ; WELLINGER, A. (Hrsg.) ; BAXTER, D. (Hrsg.): *Kapitel Fundamental Science and engineering of the anaerobic process for biogas production in: The biogas handbook: Science, productions and applications*. Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2013. – 104 – 130 S.
- [16] LEMMER, A. ; GRAF, F. (Hrsg.) ; BAJOHR, S. (Hrsg.): *Kapitel Biogaserzeugung in: Biogas: Erzeugung. Aufbereitung. Einspeisung*. München : Oldenbourg Industrieverlag, 2011. – 75 – 119 S.
- [17] BATSTONE, D. J. ; KELLER, J. ; ANGELIDAKI, I. ; KALYUZHNYI, S. V. ; PAVLOSTATHIS, S. G. ; ROZZI, A. ; SANDERS, W. T. M. ; SIEGRIST, H. ; VAVILIN, V. A.: The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). In: *Water Science and Technology* 45 (10) (2002), S. 65 – 73
- [18] FNR (Hrsg.): *Ergebnisse des Biogasmessprogramms II*. Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe FNR, 2010
- [19] NORM DIN 38409 -41: *Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H 41)*, 1980
- [20] KTBL (Hrsg.): *Faustzahlen Biogas*. Darmstadt : Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft KTBL, 2007
- [21] GHOSH, S. ; KLASS, D. L.: Two-phase anaerobic digestion. In: *Process Biochem.* 13 (1978), S. 15–24
- [22] GHOSH, S.: Improved sludge gasification by two-phase anaerobic digestion. In: *Journal of Environmental Engineering* 113(6) (1987), S. 1265–1284
- [23] GHOSH, S. ; HENRY, M.P. ; SAJJAD, A. ; MENSINGER, M.C. ; ARORA, J.L.: Pilot-scale gasification of municipal solid wastes by high-rate and two-phase anaerobic digestion (TPAD). In: *Water Science and Technology Vol 41 No 3 pp 41* (2000), Nr. 3, S. 101–110
- [24] ZIELONKA, S. ; LEMMER, A. ; OECHSNER, H. ; JUNGBLUTH, T.: Energy balance of a two-phase anaerobic digestion process for energy crops. In: *Engineering in Life Sciences* 10(6) (2010), S. 515 – 519
- [25] KRAEMER, J. T. ; BAGLEY, D. M.: Continuous fermentative hydrogen production using a two-phase reactor system with recycle. In: *Environmental Science and Technology* 39 (2005), S. 3819–3825

- [26] COONEY, M. ; MAYNARD, N. ; CANNIZZARO, C. ; BENEMANN, J.: Two-phase anaerobic digestion for production of hydrogen-methane mixtures. In: *Bioresource Technology* 98 (2007), S. 2641-2651
- [27] BHATTACHARYA, S. K. ; MADURA, R. L. ; WALLING, D. A. ; FARRELL, J. B.: Volatile solids reduction in two-phase conventional anaerobic sludge digestion. In: *Water Research* 30(5) (1996), S. 1041-1048,
- [28] KOUTROULI, E. ; KALFAS, H. ; GAVALA, H. ; SKIADAS, I. ; STAMATELATOU, K. ; LYBERATOS, G.: Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. In: *Bioresource Technology* 100 (2009), S. 3718-3723
- [29] GAVALA, H. N. ; SKIADAS, I. V. ; AHRING, B. K. ; LYBERATOS, G.: Potential for biohydrogen and methane production from olive pulp. In: *Water Science & Technology* 52 (1-2) (2005), S. 209-215
- [30] UENO, Y. ; TATARA, M. ; FUKUI, H. ; MAKIUCHI, T. ; GOTO, M. ; SODE, K.: Production of hydrogen and methane from organic solid wastes by phase separation of an anaerobic process. In: *Bioresource Technology* 98 (2007), S. 1861-1865
- [31] SCHERER, P. A. ; VOLLMER, G.-R. ; FAKHOURI, T. ; MARTENSEN, S.: Development of a methanogenic process to degrade exhaustively the organic fraction of municipal grey waste under thermophilic and hyperthermophilic conditions. In: *Water Science and Technology* 41(3) (2000), S. 83-91
- [32] HAYES, T. D. ; LSAACSON, H. R.: In Situ Methane Enrichment in Anaerobic Digestion. In: *Biotechnology and Bioengineering* 35 (1990), S. 73-86
- [33] JEWELL, W. J. ; CUMMINGS, R. J. ; RICHARDS, B. K.: Methane Fermentation of Energy Crops: Maximum Conversion Kinetics and In Situ Biogas Purification. In: *Biomass and Bioenergy* 5 (3-4) (1993), S. 261-278
- [34] FRIEDMANN, H.: *Die mikrobielle Methangärung unter erhöhtem Druck, Fortschrittsberichte VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr.336*. Düsseldorf : VDI Verlag, 1993
- [35] SIVAN, O. ; SCHAG, D. P. ; MURRAY, R. W.: Rates of methanogenesis and methanotrophy in deep-sea sediments. In: *Geobiology* 5 (2007), S. 141 - 151
- [36] LINDEBOOM, R. E. F. ; FERMOSE, F. G. ; WEIJMA, J. ; ZAGT, K. ; LIER, J. B.: Autogenerative high pressure digestion: anaerobic digestion and biogas upgrading in a single step reactor system. In: *Water Science and Technology* 64(3) (2011), S. 647-653
- [37] LINDEBOOM, R. E. F. ; WEIJMA, J. ; LIER, J. B.: High-Calorific Biogas Production by Selective CO₂ Retention at Autogenerated Biogas Pressures up to 20 Bar. In: *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012), S. 1895-1902

- [38] BERNHARDT, G. ; DISTECHE, A. ; JAENICKE, R. ; KOCH, B. ; LÜDEMANN, H. D. ; STETTER, K. O.: Effect of carbon dioxide and hydrostatic pressure on the pH of culture media and the growth of methanogens at elevated temperature. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 28 (1988), S. 176 – 181
- [39] JEWELL, W. J.: *Patent, US 2007/0224669 A1*. 2007
- [40] WIESMANN, U. ; CHOI, I. S. ; DOMBROWSKI, E.-M.: *Fundamentals of biological wastewater treatment*. Weinheim : Wiley-VCH, 2007
- [41] SLONCZEWSKI, J. L. ; FOSTER, J. W.: *Mikrobiologie : eine Wissenschaft mit Zukunft*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2012
- [42] ANDERSSON, J. ; BJÖRNSSON, L.: Evaluation of straw as a biofilm carrier in the methanogenic stage of two-stage anaerobic digestion of crop residues. In: *Bioresource Technology* 85 (2002), S. 51–56
- [43] HALAN, B. ; BUEHLER, K. ; SCHMID, A.: Biofilms as living catalysts in continuous chemical syntheses. In: *Trends in Biotechnology* 30 (9) (2012), S. 453 – 465
- [44] ROSCHE, B. ; LI, X. Z. ; HAUER, B. ; SCHMID, A. ; BUEHLER, K.: Microbial biofilms: a concept for industrial catalysis? In: *Trends in biotechnology* 27 (11) (2009), S. 636–643
- [45] FAL (Hrsg.): *Biogaserzeugung durch Trockenvergärung von organischen Rückständen, Nebenprodukten und Abfällen aus der Landwirtschaft - Abschnitt 1: Grundlagen der Trockenfermentation und Darstellung des Standes der Technik*. Braunschweig : Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft FAL, 2007
- [46] FNR (Hrsg.): *Basisdaten Bioenergie Deutschland August 2012*. Gülzow : Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe FNR, 2012
- [47] GRAF, F. ; BAJOHR, S.: *Kapitel Biogasaufbereitung in Biogas: Erzeugung. Aufbereitung. Einspeisung*. München : Oldenbourg Industrieverlag, 2011
- [48] BEIL, M. ; BEYRICH, W. ; WELLINGER, A. (Hrsg.) ; MURPHY, J. (Hrsg.) ; BAXTER, D. (Hrsg.): *Chapter Biogas up-grading to biomethane in The biogas handbook: Science, production and applications*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2013
- [49] *Nord Stream Hintergrundinformation, März 2013*. www.nord-stream.com, Stand September 2013,
- [50] DVGW: *Technische Regel Arbeitsblatt G465-1: Überprüfen von Gasrohrnetzen mit einem Betriebsdruck bis 4 bar*. Bonn: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs DVGW, 1997
- [51] DVGW: *Technische Regel Arbeitsblatt G466-1: Gasleitungen aus Stahlrohren für einen Betriebsdruck größer als 5 bar – Instandhaltung*. Bonn: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs DVGW, 2012

- [52] DVGW: *Technische Regel Arbeitsblatt G466-2: Gasrohrnetze aus diktlen Gussrohren mit einem Betriebsdruck von mehr als 4 bar bis 16 bar Ú Instandhaltung*. Bonn: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs DVGW, 2009
- [53] LÜDECKE, C. ; LÜDECKE, D.: *Thermodynamik*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2000
- [54] SCHABER, K.: *Chemische Thermodynamik*. Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (KIT), WS 2009/2010. – S. 28–57
- [55] LUCKAS, M. ; KRISSMANN, J.: *Thermodynamik der Elektrolylösungen: Eine einheitliche Darstellung der Berechnung komplexer Gleichgewichte*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2001
- [56] PENG, D.-Y. ; ROBINSON, D. B.: A New Two-Constant Equation of State. In: *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals* 15(1) (1976), S. 59–64
- [57] KUNZ, O. ; KLIMECK, R. ; WAGNER, W. ; JAESCHKE, M.: *The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures*. Düsseldorf : VDI Verlag, 2007
- [58] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 1996
- [59] BUTLER, J. N.: *Ionic Equilibrium - Solubility and pH Calculations*. John Wiley & Sons, New York, 1998
- [60] DAVIES, C. W.: *Ion Association*. London : Butterworths, 1962
- [61] PITZER, K. S.: Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. In: *Journal of Physical Chemistry* 77 (2) (1973), S. 268–277
- [62] PITZER, K. S.: Electrolytes. From dilute solutions to fused salts. In: *Journal of the American Chemical Society* 102(9) (1980), S. 2902 – 2906
- [63] ONSAGER, L.: Report on a revision of the conductivity theory. In: *Trans. Faraday Soc.* 23 (1927), S. 341–349
- [64] KIELLAND, J.: Individual Acticity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. In: *Journal of the American Chemical Society* 59(9) (1937), S. 1675–1678
- [65] WEISENBERGER, S. ; SCHUMPE, A.: Estimation of Gas Solubilities in Salt Solutions at Temperatures from 273 K to 363 K. In: *AIChE Journal* 42(1) (1996), S. 298–300
- [66] SCHUMPE, A. ; QUICKER, G. ; DECKWER, W.-D.: Gas solubilities in microbial culture media. In: *Advances in Biochemical Engineering* 24 (1982), S. 1–38
- [67] HENRY, W.: Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 93 (1803), S. 29–42+274–276

- [68] RETTICH, T. R. ; HANDS, P. ; BATTINO, R. ; WILHELM, E.: Solubility of Gases in Liquids. 13. High-Precision Determination of Henry's Constants for Methane and Ethane in Liquid Water at 275 to 328 K. In: *Journal of Physical Chemistry* 85 (1981), S. 3220–3237
- [69] CARROLL, J.J. ; MATHER, A. E.: The System Carbon Dioxide-Water and the Krichevsky-Kasarnovsky Equation. In: *Journal of Solution Chemistry* 21(7) (1992), S. 607–621
- [70] JAKUBKE, H.-D. ; KARCHER, R.: *Lexikon der Chemie in drei Bänden*. Berlin, Heidelberg : Spektrum Akad. Verlag, 2006
- [71] HARNED, H. S. ; EHLERS, R. W.: The Dissociation Constant of Acetic Acid from 0 to 60 °C Centigrade. In: *Journal of the American Chemical Society* 55 (1933), S. 652–656
- [72] LIDE, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 89. Auflage*. Abingdon : Taylor & Francis, 2008
- [73] EDWARDS, T. J. ; MAURER, G. ; NEWMAN, J. ; PRAUSNITZ, J. M.: Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes. In: *AIChE Journal* 24 (1978), S. 966–976
- [74] FNR (Hrsg.): *Ergebnisse des Biogasmessprogramms*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe FNR, Gülzow, 2005
- [75] CARROLL, J. J. ; MATHER, A. E.: The solubility of hydrogen sulphide in water from 0 to 90°C and pressures to 1 MPa. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (1989), S. 1163–1170
- [76] MITCHELL, D. A. ; BEROVIC, M. ; KRIEGER, N.: *Solid-State Fermentation Bioreactors : Fundamentals of Design and Operation*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2006
- [77] BAEHR, H. D. ; STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2006
- [78] BUFFIERE, P. ; STEYER, J. P. ; FONADE, C. ; MOLETTA, R.: Modeling and experiments on the influence of biofilm size and mass transfer in a fluidized bed reactor for anaerobic digestion. In: *Water Research* 32(3) (1998), S. 657 – 658
- [79] STEWART, P. S.: Diffusion in Biofilms. In: *Journal of Bacteriology* 185 (2003), Nr. 5, S. 1485–1491
- [80] STEWART, P. S.: A review of experimental measurements of effective diffusive permeabilities and effective diffusion coefficients in biofilms. In: *Biotechnology and Bioengineering* 59 (1998), Nr. 3, S. 261–272
- [81] POSTEN, C.: *Einführung in die Bioverfahrenstechnik, Vorlesungsskript WS 2010/11, Karlsruher Institut für Technologie*

- [82] MICHAELIS, L. ; MENTEN, M. L. ; GOODY, R. S. ; JOHNSON, K. A.: Die Kinetik der Invertinwirkung. In: *Biochemische Zeitschrift* 49 (1913), S. 335 – 369
- [83] FISCHER, S.: *Blasenbildung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen, Dissertation*, Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde, Technische Universität München, Diss., 2001
- [84] FLEISCHER, C.: *Detaillierte Modellierung von Gas-Flüssigkeits-Reaktoren, Dissertation*, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, Diss., 2001
- [85] LEWIS, W. K. ; WHITMAN, W. G.: Principles of Gasabsorption. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2) (Dezember 1924), S. 1215–1220
- [86] KUNTZE INSTRUMENTS GMBH: *Herstellerinformation pH-Sensor AH-Sensor 300-K-2-7(PG)*, 2009
- [87] NORM DIN 19268: *pH-Messung Ü pH-Messung von wässrigen Lösungen mit pH-Messketten mit pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit*, 2007
- [88] WURSTER, S.: *Entwicklung und erste Anwendung einer Bestimmungsmethode für Diffusionskoeffizienten von Methan und von Kohlenstoffdioxid in wässrigen Lösungen aus Absorptionsdruckverläufen*, Engler-Bunte-Institut, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit, 2011
- [89] BISTEN, A.: *Untersuchung der Löslichkeit von Methan und von Kohlenstoffdioxid in Fermentationsflüssigkeiten, Studienarbeit*, Engler-Bunte-Intitut, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit, 2011
- [90] RAUSCHER, S.: *Untersuchung des Stofftransports in Fermentationsflüssigkeit mittels Desorptionsdruckverläufen, Diplomarbeit*, Engler-Bunte-Intitut, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit, 2013
- [91] CROVETTO, R.: Evaluation of Solubility Data of the System CO₂-H₂O from 273 K to the Critical Point of Water. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20(3) (1991), S. 575–589
- [92] CHEN, Y. ; RÖSSLER, B. ; ZIELONKA., S. ; WONNEBERGER, A.-M. ; LEMMER, A.: Effects of organic loading rate on the performance of a pressurized anaerobic filter in two-phase anaerobic digestion. In: *Energies* 7 (2014), S. 736–750
- [93] KUNTZE INSTRUMENTS GMBH: *AH-300-K-2-7-PG, Produktionsinformationsblatt pH-Messung*, 2010
- [94] CHEN, Y. ; RÖSSLER, B. ; ZIELONKA, S. ; LEMMER, A. ; WONNEBERGER, A.-M. ; JUNGBLUTH, T.: The pressure effects on two-phase anaerobic digestion. In: *Applied Energy* 116 (2014), S. 409 – 415
- [95] ZIELONKA, S. ; LEMMER, A. ; OECHSNER, H.: Schlussbericht BMBF-Verbundprojekt Biogas Crops Network, Teilprojekt: Untersuchungen zur Vergärung von Biogascrops (Grassilage) durch zweistufige Prozessführung mit Bioleaching. 2011. – Forschungsbericht

- [96] GRIMBICHLER, J.: *Gasmessung und Bilanzierung einer Versuchsanlage zur zweistufigen Druckfermentation*, Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe Institut für Technologie, Diplomarbeit, 2013
- [97] LINDNER, J.: *Entwicklung und Erprobung einer Anlagensteuerung für eine zweiphasige Laborbiogasanlage*, Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie, Universität Hohenheim, Diplomarbeit, 2012
- [98] CHEN, Y. ; WONNEBERGER, A.-M. ; ZIELONKA., S. ; GRAF, F. ; REIMERT, R. ; LEMMER, A.: The effect of depressurized liquid circulation on two-phase pressurized anaerobic digestion. In: *Biomass and Bioenergy* submitted (2014)
- [99] HALL, E. R.: Biofilm reactors in anaerobic wastewater treatment. In: *Biotechnology advances* 5.2 (1987), S. 257–269
- [100] WILHELM, E. ; BATTINO, R. ; WILCOCK, R.: Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water. In: *Chemical Reviews* 77 (2) (1977), S. 219–262
- [101] STEIERT, S. ; BRELOCHS, J. ; SCHLAU, F. ; DÜRRBECK, M. ; ZUBERBÜHLER, U. ; SPECHT, M. ; WONNEBERGER, A.-M. ; GRAF, F.: Verbundvorhaben: B2G Ü Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse, Teilprojekt V: Prozess-Simulation AER-Vergasung und zweistufige Druckfermentation, Schlussbericht / DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut. 2014. – Forschungsbericht
- [102] <http://edelstahlpreisentwicklung.de/2012/05/>, Stand: Juli 2012
- [103] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE VDI (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2002
- [104] PITZER, K. S. ; CURL, R. F.: The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. 111. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient. In: *Thermodynamic Properties of Fluids* 79 (1957), S. 2369–2370
- [105] MOORE, J. C. ; BATTINO, R. ; RETTICH, T. R. ; HANDA, Y. P. ; WILHELM, E.: Partial Molar Volumes of Gases at Infinite Dilution in Water at 298.15 K. In: *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982), S. 22–24
- [106] READ, A. J.: The First Ionization Constant of Carbonic Acid from 25 to 250°C and to 2000 bar. In: *Journal of Solution Chemistry* 4(1) (1975), S. 53–70
- [107] KELL, G.S.: Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0 to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale. In: *J. Chem. Eng. Data* 20(1) (1975), S. 97–105
- [108] ALDUCHOV, O. A. ; ESKRIDGE, R. E.: Improved Magnus form approximation of saturation vapor pressure. In: *J. Appl. Meteor.* 35 (1996), S. 601–609

- [109] PERRY, R.H. ; GREEN, D.W. ; MALONEY, J.O.: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York City : McGraw-Hill, 1997
- [110] MISCHNER, J. ; DORNACK, C. ; SEIFERT, M.: Netzanschlusskosten von Biogasanlagen, Teil 1. In: *gwf* 154 (5) (2013), S. 320–535
- [111] OTTO, M.: *Analytische Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000
- [112] SKOOG, D. A. ; LEARY, J. J.: *Instrumentelle Analytik : Grundlagen, Geräte, Anwendungen; 86 Tabellen*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1996
- [113] KALTENBÖCK, K.: *Chromatographie für Einsteiger*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008
- [114] WICKBOLD, R.: Bestimmung von Schwefel-und Chlor-Spuren in organischen Substanzen. In: *Angewandte Chemie* 69 (1957), Nr. 16, S. 530–533
- [115] LATSCHA, H. P. ; LINTI, G. W. ; KLEIN, H. A.: *Chemie, Basiswissen*. Bd. 3: Analytische Chemie mit 51 Tabellen. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2004