

# Abschlussbericht

für

Untersuchung und Weiterentwicklung eines Verfahrens zur biologischen Methananreicherung von Biogas mittels eines innovativen Rieselfettverfahrens (Interne und Externe biologische Methananreicherung im Rieselfettverfahren – Ein Upgrade für klassische Biogasanlagen).

**Deutsche Bundesstiftung Umwelt**



### Angaben zur Auftragsbearbeitung

Projektträger: Deutsche Bundesstiftung Umwelt  
An der Bornau 2  
49090 Osnabrück

Ansprechpartner: Herr Schötz

Aktenzeichen: 33152/01-24/0

Teilnehmer: GICON<sup>®</sup>-Großmann Ingenieur Consult GmbH  
Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg

Postanschrift: GICON<sup>®</sup>-Großmann Ingenieur Consult GmbH  
Tiergartenstraße 48  
01219 Dresden

Projektleiter: Dipl.-Ing. Michael Tietze  
Telefon: 0351 47878-7737  
E-Mail: m.tietze@gicon.de

Bearbeiter: M. Sc. Falko Niebling  
Telefon: 0355 494967-10  
E-Mail: f.niebling@gicon.de

Dipl.-Ing. Heike Bischof  
Telefon: 355 69 4656  
E-Mail: heike.bischof@b-tu.de

Fertigstellungsdatum: 01.11.2021

## Inhaltsverzeichnis

1	Anlass und Zweck des Vorhabens .....	11
1.1	Projektaufgaben und Erfüllungsgrad .....	12
2	Vorhabensdurchführung und wesentliche Ergebnisse .....	13
2.1	Themenschwerpunkt 1 - Vorgelagerte und begleitende Laborversuche der BTU CS .....	14
2.1.1	Versuchsstände .....	15
2.1.2	Versuchsbetrieb - Biologische hydrogenotrophe Methanisierung mit Reingasen (Arbeitspaket 1).....	16
2.1.3	Versuchsbetrieb I. externe Methananreicherung – Arbeitspaket 2.....	35
2.1.4	Versuchsbetrieb II. interne Methananreicherung - Arbeitspaket 3 .....	42
2.2	Themenschwerpunkt 2 - Konzeption, Umbau und Betrieb einer Pilotanlage im GICON- Großtechnikum Cottbus.....	49
2.2.1	<i>Ausrüstungsanforderungen und Geräteauswahl (AP 5)</i> .....	49
2.2.2	<i>Betriebsführung und Ermittlung Leistungsgrenzen (AP 6.1, 6.2, 6.3)</i> .....	52
2.3	Themenschwerpunkt 3 - Maßstabsübertragung und Kosten-Nutzen-Analyse.....	58
2.3.1	<i>Berücksichtigung von Standortfaktoren (AP 7)</i> .....	58
2.3.2	<i>Methananreicherung als Synergieprozess</i> .....	61
2.3.3	<i>Abschätzung der Verfahrenskosten für großtechnische Anwendung</i> .....	63
2.3.4	Wirtschaftlicher Einsatz der biologischen Methanisierung mit Wasserstoffbereitstellung aus Elektrolyse und Biogasanlagen als Kohlendioxidquelle.....	67
2.3.5	Preisspanne beim Strombezug für Elektrolyseure .....	68
2.3.6	Erlösspanne für Biomethan aus der GICON®-Rieselbettmethanisierung.....	68
2.3.7	Preisfaktoren für Geschäftsmodelle mit biologischer Methanisierung.....	70
2.3.8	Bewertung des Beispielprojektes .....	71
2.3.9	Möglicher Projektrahmen.....	72
2.4	Themenschwerpunkt 4 - Einfluss der Reaktionswärme auf das Reaktorsystem .....	73
2.4.1	<i>Temperaturverhalten, Prozesskinetik</i> .....	73
2.4.2	<i>Skalierungsmethoden für Rieselbettmethanisierung</i> .....	76
2.4.3	<i>Konzeption und Aufbau eines Intensivreaktors</i> .....	79
3	Quellenverzeichnis .....	83

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Motivation für die biologische Methanisierung [Quelle: GICON <sup>®</sup> ]	11
Abbildung 2: Versuchsaufbau (schematisch): Rieselbettreaktor zur biologischen Methanisierung von Reingasen (CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> )	17
Abbildung 3: Steigerung der Raumbeladung und Produktbildungsrate (MBR) und Konzentrationen an CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> im Produktgas über der Versuchszeit sowie pH-Verlauf (thermophiler Betrieb, RB1)	19
Abbildung 4: Methanbildungsrate MBR und Verweilzeit in Abhängigkeit von der Raumbeladung an H <sub>2</sub> (thermophiler Betrieb, RB1): Linearfunktion entspricht theoretischem (= stöchiometrischem) Wert, Datenpunkte = Messwerte	19
Abbildung 5: pH-Verlauf und Produktgaszusammensetzung innerhalb der ersten Versuchsphase (Versuchszeitraum: Tag 0 – 210) sowie Einsatz von Supplementen (Pufferlösungen, Nährlösungen, einzelne Elemente) (thermophiler Betrieb, RB1) [Quelle: Masterarbeit, Laura Anaya, 2019]	20
Abbildung 6: Nährstoffkonzentrationen an P, S, Fe (gelöst) und pH im Prozesswasser im Untersuchungszeitraum sowie Methanbildungsrate (thermophil, RB1)	22
Abbildung 7: Elementkonzentrationen an Ni, Co, Zn (gelöst) und pH im Prozesswasser im Untersuchungszeitraum sowie Methanbildungsrate (thermophil, RB1)	22
Abbildung 8: installierte Vorrichtungen zur Gasverteilung und Flüssigkeitsverteilung; links: Gasverteiler sowie 2 Düsen zur Flüssigkeitsverteilung am Reaktorkopf, rechts: Düse (Nahaufnahme)	25
Abbildung 9: angeimpfter Aufwuchskörper im optimierten Rieselbettsystem (RB4)	25
Abbildung 10: Steigerung der H <sub>2</sub> -Raumbeladung und Produktbildungsrate (MBR) und Konzentrationen an CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> im Produktgas über der Versuchszeit sowie pH-Verlauf (optimiertes System RB4)	27
Abbildung 11: Konversionsrate H <sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Raumbeladung an H <sub>2</sub> (optimiertes Rieselbettsystem im mesophilen Betrieb, RB4)	28
Abbildung 12: Methanbildungsrate MBR und Verweilzeit Gas in Abhängigkeit der H <sub>2</sub> -Raumbeladung (optimiertes Rieselbettsystem im mesophilen Betrieb, RB4): Linearfunktion entspricht theoretischem (= stöchiometrischem) Wert, Datenpunkte = Messwerte	29
Abbildung 13: Elementkonzentrationen an Fe, P, S, Mg, Mn, Ca, K und Na (gelöst) im Prozesswasser, sowie Konzentration an CH <sub>4</sub> im Produktgas (RB4)	30
Abbildung 14: Elementkonzentrationen an Co, Mo, Ni, Zn, Cu und Se (gelöst) im Prozesswasser, sowie Konzentration an CH <sub>4</sub> im Produktgas (RB4)	30

Abbildung 15: Konzentrationen an organischem Kohlenstoff (TOC), anorganischem Kohlenstoff (IC), Stickstoff (TN) sowie freie organischen Säuren (FOS) und Pufferkapazität/Karbonat (TAC) im Prozesswasser (RB4) .....	32
Abbildung 16: Versuchsstand externe Methananreicherung (schematisch) [Quelle: (Horn, 2019)] .....	37
Abbildung 17: Methanbildungsrate MBR (Linearfunktion entspricht theoretischem (= stöchiometrischem) Wert, Datenpunkte = Messwerte), Konzentrationen an CH <sub>4</sub> im Produktgas, H <sub>2</sub> -Konversion und Gasverweilzeit in Abhängigkeit von der H <sub>2</sub> -Raumbeladung in der externen Methananreicherung .....	39
Abbildung 18: Elementkonzentration (gelöst) im Prozesswasser in der externen Methananreicherung .....	40
Abbildung 19: IC und N .....	41
Abbildung 20: Versuchsaufbau interne Methanisierung (schematisch) .....	43
Abbildung 21: Steigerung der Raumbeladung und Produktbildungsrate (MBR) über der Versuchszeit sowie berechnete theoretische MBR aus der organischen Fracht (CSB) .....	45
Abbildung 22: ermittelte Abhängigkeit der Methanbildungsrate (MBR) von der Raumbeladung: 1. an organischen Kohlenstoff durch das Hydrolysat (BR <sub>TOC</sub> ), 2. an Wasserstoff (BR <sub>H<sub>2</sub></sub> ) sowie Einfluss der Raumbeladung auf die CH <sub>4</sub> -Konzentration im Produktgas .....	46
Abbildung 23: interne Methananreicherung: ermittelte Abhängigkeit der H <sub>2</sub> -Raumbeladung von der Raumbeladung an organischem Kohlenstoff .....	47
Abbildung 24: Temperatur- und pH-Verlauf im Rieselbettreaktor zur internen Methanisierung .....	48
Abbildung 25: Marktübliche und -typische Kolonneneinbauten (Sulzer, 2019) zur Verwendung in Rieselbettreaktoren .....	50
Abbildung 26: Nebeldüse (Bete, 2021) für Rieselbettreaktoren .....	50
Abbildung 27: Sprühkegelbild bei verschiedenen Düsenabständen bei Nebeldüsen, bezügl. Auslenkung gemessene Achsen [cm] farbig dargestellt .....	51
Abbildung 28: Einbaubeispiele 2-mal links Membranbelüfter (Oxyflex, 2017) und perforierter Belüftungsschlauch mit Aufbauvarianten rechts .....	51
Abbildung 29: Verlauf der H <sub>2</sub> -Konzentration nach Rieselbettreaktor, während der Inokulation .....	54
Abbildung 30: Verlauf der Prozesswasserwerte (pH, Redoxpotential) während der Inokulation .....	54
Abbildung 31: Verlauf der Rieselbetttemperatur bei Änderung der Raumbelastung .....	57

Abbildung 32: Jahresvolllaststunden einer 1 MW-PEM-Elektrolyse bei variierender WKA-Spitzenlast (links), ausgehend von typischen Windlastgängen in Brandenburg; bei variierender PVA-Spitzenlast (rechts, ausgehend von typischen Einstrahlungen in Brandenburg).....	59
Abbildung 33: Nutzungsgrad einer 1 MW-PEM-Elektrolyse bei variierenden Kombinationen von WKA und PVA-Spitzenlast, ausgehend von Standort in Brandenburg .....	60
Abbildung 34: Beispiel Druckverlauf im Wasserstoffspeicher für Jahreslastbilanz .....	61
Abbildung 35: Vergleich von Strompreis für Elektrolyse und Substitutionskosten für Silage bei unterschiedlichen Kosten für Elektrolysewasser .....	62
Abbildung 36: Gegenüberstellung Gasaufbereitungskosten Methanisierung und Wäsche(FNR, 2019) .....	62
Abbildung 37: Kostenstruktur für Installation der Rieselbettmethanisierung in Bestandssystem.....	65
Abbildung 38: Fallstudie zur Berechnung des operativen Gewinns der Rieselbettmethanisierung .....	66
Abbildung 39: Szenarienvergleich für Mehreinnahmen durch PtX-Anwendung.....	67
Abbildung 40: Mögliche Bezugspreise für Elektrolysestrom aus dem Netz (Quelle: (Dena, 2021)) .....	68
Abbildung 41: Modellansatz Zellenmodell Rieselbettreaktor, Strömungshindernisse (rot) 74	
Abbildung 42: Modellierungsbeispiel zur Prozesskinetik der biologischen Methanisierung im Rieselbettreaktor .....	75
Abbildung 43: Hochrechnung Hot-Spot-Ausfälle für ungekühlte Rieselbettmethanisierung .....	77
Abbildung 44: Modellierungsergebnisse zum Temperaturprofil (grau), lokaler Methanbildungsrate (MBR, blau) im Up-Scaling-Reaktor bei Raumbeladung $8 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ d}$ .....	78
Abbildung 45: Testapparatur zur Beobachtung und Beurteilung der Prozesskinetik im Rieselbett (im Bau) .....	79
Abbildung 46: Einstufige Prozessführung im Up-Scaling-Reaktor während der ersten Prozessphase .....	80
Abbildung 47: Peripherie am Intensivreaktor für zweistufige Prozessführung .....	81

## Abkürzungen und Indizes

<b>BR</b>	Spezifische, volumenbezogene Reaktorbeladung, Raumbeladung
<b>MBR</b>	Spezifische, volumenbezogene Methanbildungsrate
<b>c</b>	Konzentration
<b>N</b>	Norm-, z.B. für Normliter
<b>RBM</b>	Rieselbettmethanisierung
<b>RB</b>	Rieselbett(reaktor)
<b>BGA</b>	Biogasanlage
<b>WKA</b>	Windkraftanlage
<b>PVA</b>	Photovoltaikanlage
<b>BMA</b>	Biomethananlage
<b>BHKW</b>	Blockheizkraftwerk
<b>IC</b>	Karbonat
<b>MFC</b>	Mass Flow Controller
<b>CSB</b>	Chemischer Sauerstoffbedarf
<b>TOC</b>	Total Organic Carbon
<b>Bh</b>	Betriebsstunde

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht Rieselbettsysteme Laboruntersuchungen, technische Daten .....	15
Tabelle 2: Anfahrstrategie sowie kontinuierlicher Betrieb der Rieselbettreaktoren zur hydrogenotrophen Methanisierung von Reingasen .....	17
Tabelle 3: hydrogenotrophe Methanisierung im Rieselbettverfahren: ermittelte günstige Konzentrationsbereiche ausgewählter, essenzieller Elemente im Prozesswasser (thermophiler Betrieb, RB1) .....	23
Tabelle 4: Konzentrationsbereiche (gelöst) ausgewählter Elemente im Prozesswasser des RB4 im kontinuierlichen Betrieb (BR: 1 – 26 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /(m <sup>3</sup> <sub>RB,d</sub> ), cCH <sub>4</sub> : 95 – 98 Vol.-%, Tage 1-160).....	26
Tabelle 5: mittlere Elementkonzentrationen (gelöst) im Prozesswasser (mesophiler Betrieb RB1 und optimiertes System RB4, cCH <sub>4</sub> >95 Vol.-%), grün: Makronährstoffe, blau: wichtige Mikronährstoffe/Spurenelemente; Werte in Klammern zeigen den ermittelten Konzentrationsbereich; sowie Literaturwerte [ (Rosenwinkel, 2015); (Rachbauer, 2016); (Strübing, 2017); (Schattauer, 2011); (Burkhardt K. B., 2015); (Burkhardt J. B., 2017); (Zandvoort, 2006)].....	34
Tabelle 6: mittlere Elementkonzentrationen (gelöst) im Prozesswasser in der externen Methananreicherung (RB2) .....	40
Tabelle 7: Inbetriebnahmedauer bis zum Erreichen signifikanter Raumbeladungen .....	53
Tabelle 8: Leistungs- und Betriebsparameter mit Einfluss auf die Leistungsfähigkeit .....	56
Tabelle 9: Zielstellung für Rieselbettmethanisierung (RBM) in Konzeptphase .....	63
Tabelle 10: Rahmenbedingungen für RBM in Entwurfsplanung <sup>20</sup> .....	64
Tabelle 11: Betriebskosten für 1 MW Gesamtanlage (ohne BK BGA, WKA) .....	65
Tabelle 12: Preisspanne für THG-Quotenhandel mit Biomethan (In-Verkehr-Bringer nicht quotenverpflichtet).....	69
Tabelle 13: Kosten-/erlösoptionen für Projekte mit Rieselbettmethanisierung und Wasserstoff aus Elektrolysestrom .....	70
Tabelle 14: Gestehungskosten und Erlösoptionen für Beispielanlage mit 1 MW Elektrolyseur .....	71
Tabelle 15: Modellgleichungen für die Systembeschreibung des biologischen Methanisierung im GICON <sup>®</sup> -Rieselbett, unter Berücksichtigung empirischer Daten.....	76

## Zusammenfassung

Das im Rahmen des Vorhabens untersuchte Verfahren der Rieselbettmethanisierung stellt eine mögliche Technologie für die Power to Gas Strategie dar, bei der über einen biologischen Prozess Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid in Methan umgewandelt werden. Ziel des Vorhabens war es, die spezifische, volumenbezogene Leistung der Technologie zu erhöhen sowie wesentliche Kenngrößen und Anforderungen für einen leistungsfähigen und stabilen Anlagenbetrieb zu ermitteln.

Mit den umfangreichen Arbeiten an der BTU Cottbus-Senftenberg wurden die langfristige Stabilität und leistungssteigernde Faktoren beim drucklosen Betrieb der biologischen hydrogenotrophen Methanisierung mit den Reingasen H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> sowie die Methananreicherung unter Nutzung von CO<sub>2</sub>-haltigem Biogas im Rieselbett nachgewiesen. Dabei wurde das Optimum an erforderlichen Makro- und Mikronährstoffen sowie der tolerierbare Betriebsbereich hinsichtlich der hydrochemischen Parameter im Rieselbettreaktor ermittelt. Die kontinuierlichen Versuche konnten langfristig über annähernd den gesamten Projektzeitraum für die hydrogenotrophe Methanisierung eine Methanbildungsrate von  $MBR=6,77 \text{ N m}^3\text{CH}_4/(\text{m}^3_{\text{RB}}\cdot\text{d})$  sowie für die Methananreicherung des Biogases von  $MBR=3,3 \text{ Nm}^3_{\text{CH}_4}/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  bei einer gleichzeitig stabilen Produktgasqualität auf hohem Niveau ( $c\text{CH}_4=95\%$ -vol. am Ausgang Rieselbett) belegen.

Grundlegende Ergebnisse der Versuche mit einem Up-Scaling-Reaktor im Biogastechnikum der GICON<sup>®</sup> Großmann Ingenieur Consult GmbH waren die zielorientierte biologische Inbetriebnahme des ca. 10 m<sup>3</sup> fassenden Rieselbettreaktors, mit von Beginn an hohen Produktqualitäten ( $c\text{CH}_4=95\%$  bis  $98\%$ -vol. am Ausgang Rieselbett) und anschließender Verifikation der Stabilität des ungekühlten Betriebes bis zu einer Methanbildungsrate von  $MBR=2,3 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/(\text{m}^3_{\text{RB}}\cdot\text{d})$ . Ein wesentliches Ergebnis, welches im Rahmen der labortechnischen Versuche zur Steigerung der Umsatzleistung sowie bei den großtechnischen Versuchen ermittelt wurde ist, dass die entstehende Reaktionswärme abgeführt werden muss, um ein Systemversagen zu vermeiden.

Im Rahmen der Entwicklung von Lösungsansätzen für die Auskopplung der entstehenden Reaktionswärme wurde ein Reaktormodell entwickelt, mit dem die Temperaturerhöhung im Reaktor berechnet werden kann. Mit Hilfe dieses Modells konnte gezeigt werden, dass ein Großteil der Reaktionswärme (ca. 90%) in der Zone nach dem Eintritt der Edukte entsteht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen erfolgten zum einen die Auslegung und Anordnung von Wärmetauschern in einem weiterentwickelten Versuchsreaktor und zum anderen die Entwicklung eines Zwei-Reaktor-Konzeptes. Letzteres besteht aus einem Intensivreaktor mit Einrichtungen zur Wärmeabfuhr und einem wesentlich kostengünstigeren Nachreaktor ohne weitere Einbauten. Die Reaktionswärme aus dem Intensivreaktor kann mit hohem Potenzial zur weiteren Nutzung abgeführt werden. Weiterführende Untersuchungen dieses Zwei-Reaktor-Konzeptes werden angestrebt, um insbesondere das Thema des Wärmemanagements abschließend zu bewerten.

Das bei der Methanisierung gebildete Reaktionswasser führt zu einer ständigen Verdünnung des Nähr- und Spurenstoffgehaltes des Prozesswassers und muss zur Einhaltung einer ausgeglichenen Prozesswasserbilanz aus dem Prozess abgeführt werden. Dies hat zur Folge, dass die für den Prozess notwendigen Nähr- und Spurenstoffe, suspendierte Biomasse sowie pufferwirksame

Substanzen zur Einstellung eines stabilen pH-Wertes aus dem Reaktor ausgetragen werden. Um eine Limitierung der Umsatzleistung zu vermeiden werden Zusatzstoffe benötigt. Im Projektzeitraum ist es gelungen die erforderlichen Bedingungen so zu quantifizieren, dass der Einsatz kostengünstiger Zusätze und darüber hinaus eine Nährstoffrückgewinnung aus dem Rieselbett-Prozesswasser möglich ist.

Der weitestgehende Verzicht externer Systeme (wie Druckerhöhung, Reaktorspülung, intensive Gaszirkulation, Durchmischung etc.) in der Anlagenperipherie, der Verzicht auf spezielle mikrobielle Monokulturen und die gleichzeitige Reduzierung der Anforderungen an Zusatzstoffe ermöglicht einen Prozessbetrieb unter vergleichsweise geringen Eigenkosten. Wesentlicher Kostenfaktor war Wasserstoff als zugeführter Ausgangsstoff. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für den technischen Maßstab zeigt diese geringen Betriebskosten für die GICON<sup>®</sup>-Rieselbettmethanisierung auf, die direkt in Verbindung mit den prognostizierten Gestehungskosten von 12 - 17 ct/kWh<sub>th</sub> des produzierten Biomethans steht.

Mit Fortführung der Analyse von Standortfaktoren und dem Vergleich aktueller Entwicklungen des EEG-2021 und des BEHG-2021 wurde festgestellt, dass der neue gesetzliche Rahmen zwar die Nutzung von Elektrolysestrom und die Sektorenkopplung fördert. Dabei werden die Instrumente der Wasserstoffeinspeisung (2,0) und Elektromobilität (3,0) mit deutlich besseren Faktoren begünstigt. Auch die biologische hydrogenotrophe Methananreicherung von Biogas aus Bestandsanlagen (Faktor ~ 1,5) und die Aufbereitung zu Biomethan stellt für die Netzeinspeisung eine Perspektive für Anlagen, die wenig oder gar keine NaWaRo-Substrate einsetzen, dar.

Die biologische Methanisierung kann zur Substitution von NaWaRo-Substraten genutzt werden, wobei der Substratpreis des Landwirtschaftssektors im Vergleich zu den Bereitstellungskosten von Wasserstoff nach wie vor geringer ist, wenn auch nur um wenige Euro pro MWh. Nicht berücksichtigt sind hierbei positive Effekte, die sich aus dem reduzierten Gärrestanfall respektive Aufbereitung und Ausbringung ergeben.

Durch die Umwandlung des CO<sub>2</sub> aus dem Biogas in verwertbares Biomethan, hat die biologische Methanisierung im Vergleich zur Biogaswäsche einen deutlich besseren Minderungseffekt für Treibhausgasemissionen. Es wird, anstatt circa 45% des Biogasanteils zu verwerfen, eben dieser Volumenanteil energetisch nutzbar gemacht. Dies kann die Erlöse durch THG-Quotenhandel erheblich steigern und ist möglicherweise eine gute Option für die klimagerechte Erweiterung des Kraftwerksparks von Stadtwerken. Die Wirtschaftlichkeit beim Betrieb von Biogasanlagen, die zu Biomethananlagen umgerüstet wurden, hängt besonders von den Inputfaktoren (Stromkosten, Substratkosten) und den Investitionskosten der Wasserstoffbereitstellung ab. Sollten für letztere die prognostizierten Reduktionen eintreten, ist die biologische Methanisierung im Vergleich zur Biogaswäsche das wirtschaftlich bessere Verfahren

Auf dem Weg zur Klimaneutralität in Europa werden grüne Gase wie Biomethan immer wichtiger. Die Biomethanisierung im Rieselbettverfahren kann eine Zukunftschance für die bis zu 3.500 Biogasanlagen sein, für die 2030 der EEG-Status ausläuft. Weiterhin ist der Einsatz der Rieselbettmethanisierung für die etwa 1.000 kommunalen Energieversorger in der Bundesrepublik eine planbare Alternative zur Erfüllung der Treibhausgasminderungsquote.

## 1 Anlass und Zweck des Vorhabens

Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Ausnutzungsgrades saisonal und wetterbedingt schwankender Stromgenerierung aus erneuerbaren Energiequellen stellt die die Power-to-Gas Strategie dar. Hierbei wird elektrische Energie, idealerweise „Überschuss-“Strom, in eine chemische Form (Wasserstoff) überführt. Durch diesen Umwandelungsschritt wird somit eine Speicherung der vom Stromnetz nicht aufnehmbaren elektrischen Energie ermöglicht. Darüber hinaus ergibt sich über die Einspeisung ins Erdgasnetz die Möglichkeit, diese Energie flächendeckend zu verteilen. Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Wasserstoff steht dieser Verwertungsweg allerdings nicht unbegrenzt zur Verfügung, weshalb eine weitere Umwandlung in den Energieträger Methan angestrebt wird.

Die verlustarme Umwandlung des Wasserstoffes in Methan hat aufgrund der höheren Energiedichte (Volumen), der wesentlich einfacheren Speicherung von größeren Mengen für längere Zeiträume und der breiten Anwendbarkeit von Biomethan als Erdgasersatz somit mehrere Vorteile (Abbildung 1). Für die Methanisierung ist neben H<sub>2</sub> das Gas CO<sub>2</sub> als Reaktionspartner erforderlich. Als CO<sub>2</sub>-Quellen können beispielsweise Industrieanlagen, konventionelle Kraftwerke oder Biogasanlagen dienen.

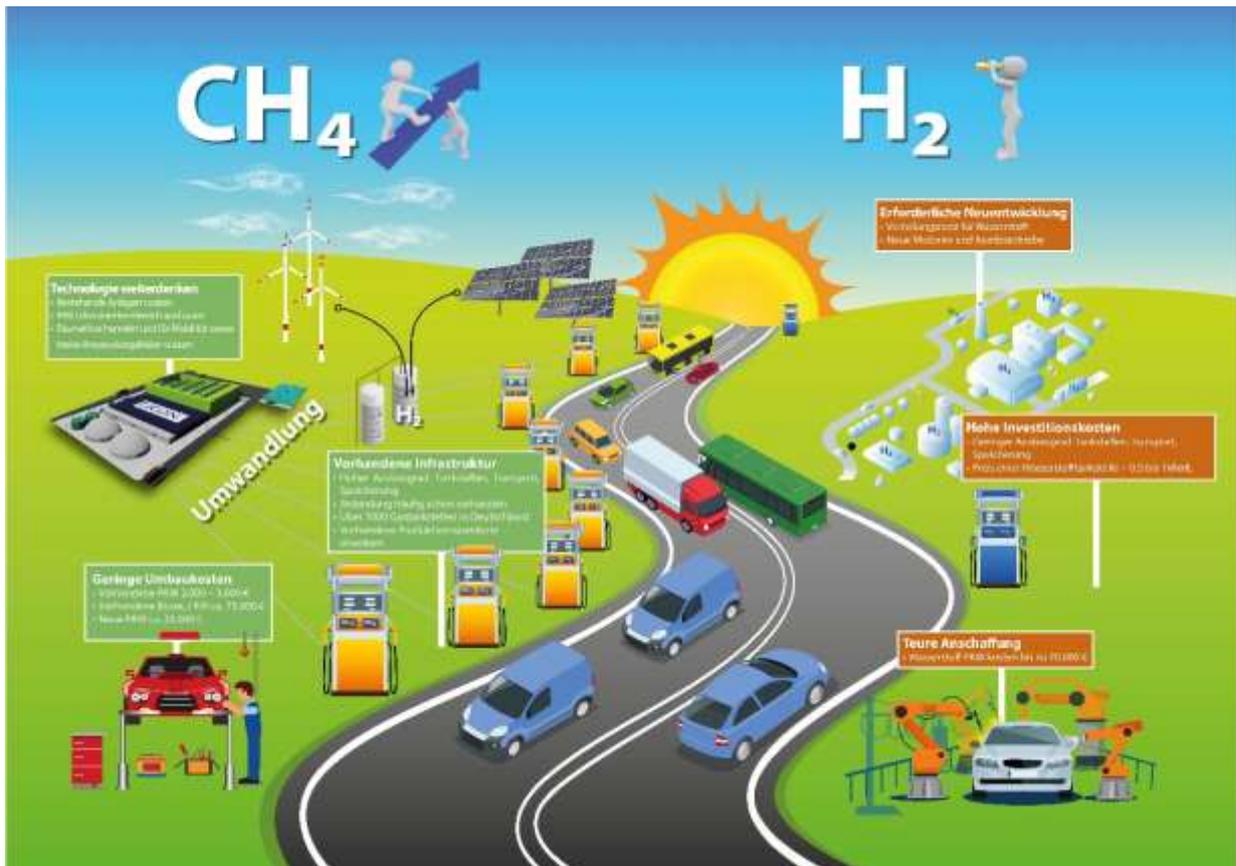


Abbildung 1: Motivation für die biologische Methanisierung [Quelle: GICON®]

## 1.1 Projektaufgaben und Erfüllungsgrad

Die Bearbeitung des Vorhabens erfolgte in enger Zusammenarbeit zwischen den Projektpartnern, BTU CS und GICON<sup>®</sup>.

An der Universität wurden vorgelagerte und begleitende Laborversuche zur externen und internen Methananreicherung mit Schwerpunkt bei der Optimierung des technischen und biologischen Systems durchgeführt, wobei Rahmenparameter für den langfristig stabilen Reaktorbetrieb ermittelt wurden. Gegenüber der ursprünglichen Arbeitsplanung erfolgten geringfügige Änderungen bei den begleitenden Untersuchungen im Labor. So erfolgte der zusätzliche, parallele Betrieb eines Rieselbettsystems zur hydrogenotrophen Methanisierung reiner Gase (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), um grundlegende Untersuchungen zur Nähr- und Spurenstoffsupplementierung sowie pH-Stabilisierung durchzuführen und die gewonnenen Erkenntnisse auf die Systeme zur Methananreicherung von CO<sub>2</sub>-reichem Biogas (AP2, AP3) zu übertragen. Hierfür wurde das erste Arbeitspaket, welches in der ursprünglichen Arbeitsplanung den Aufbau, die Beschaffung und Anpassung der Anlagen beinhaltete, in AP0 geändert. Das AP 1 umfasste nachfolgend die ergänzten Untersuchungen zur externen Methanisierung von Reingasen. Die sich anschließende Nummerierung der Arbeitspakete wurde aber wie in der Antragsstellung beibehalten.

Für die interne Methananreicherung wurden an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus–Senftenberg (BTU CS) Einsatzmöglichkeiten und -grenzen bestimmt. Zusätzlich wurden Auslegungsvorgaben hinsichtlich der erforderlichen Prozessbedingungen getroffen und die Leistungsfähigkeit beider Verfahrensansätze überprüft. Wesentliche Ergebnisse der Arbeiten an der Universität waren:

- Versuchsbetrieb hydrogenotrophe Methanisierung mit Reingasen (AP1)
  - o Prozessoptimierung hinsichtlich pH-Stabilisierung, Nährstoffversorgung
  - o Technische Optimierung der Berieselung, Gasverteilung und des Rieselbetts
  - o Ermittlung der Leistungsgrenzen und Stabilität im Langzeitbetrieb
- Nachweis der Langzeitstabilität und kontinuierlichen Leistungssteigerung der externen Methananreicherung (AP2)
  - o Definition der biologischen Rahmenbedingungen für stabile Verfahrensführung
  - o Untersuchung der Prozessflexibilität bezüglich schwankender Inputqualität
- Erprobung und Prozessführung der internen Methanisierung (AP3)
  - o Ermittlung der maximalen Leistungsfähigkeit

Im GICON<sup>®</sup>-Biogastechnikum wurden Versuche unter optimierten Betriebsbedingungen im Maßstab einer großtechnischen Versuchsanlage durchgeführt, wobei eine bauliche Anpassung des vorhandenen Reaktorsystems durchgeführt wurde. Für die externe Methanisierung wurden bei GICON<sup>®</sup> Leistungsparameter, Langzeitverhalten und Maßstabsübertragungen für technische Anwendungen ermittelt. Zusätzlich wurden Auslegungswerkzeuge und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für die Skalierung im technischen Maßstab erstellt. Wesentliche Ergebnisse der Arbeiten bei GICON<sup>®</sup> sind:

- Erprobung von Rieselbettreaktoren mit und ohne Wärmeabfuhr
  - o Bauvorgaben für die optimierte Substratzuführung (AP 5)
  - o Nachweis des Einfahrverhaltens (AP 6.1)
  - o Entwicklung von Vorgaben für die Betriebsführung (AP 6.2, 6.3)
  - o Wurde nicht für interne Methanisierung erreicht (AP 6.4 bis 6.6)
  - o Stattdessen Anpassung der Ziele Ende 2019 und Umrüstung auf zweistufigen Betrieb und Kenndatenermittlung dieser Betriebsweise (AP 6.4 bis 6.6)
- Entwicklung von Methoden für die Skalierung des Reaktorsystems
  - o Festlegung von Leistungsgrenzen und Standortanforderungen (AP 7.1, 7.3)
  - o Kosten-Nutzen-Analyse der externen Methananreicherung (AP 7.4, 7.6)
  - o Bewertung der Verfahrenseignung für Anwendungsfälle (AP 7.2, 7.5)

## 2 Vorhabensdurchführung und wesentliche Ergebnisse

Durch die Laborversuche an der BTU CS wurden die Rahmenbedingungen der Versorgung mit Makro- und Mikronährstoffen für Rieselbettreaktoren festgelegt. Als größter Einflussfaktor wurde dabei die Verdünnung des Rieselwassers durch bei der Reaktion entstehendes Wasser nachgewiesen. Zur Nährstoffversorgung wurden verschiedene Methoden erprobt und vorgeschlagen, wobei die Rückführung von Nährstoffen durch Verdampfung des gebildeten Wassers, die Zuführung durch Gärreste externer Biogasanlagen und die Zugabe von Spurenelementen untersucht wurden. Es wurden Leitparameter vorgeschlagen, unter welchen Bedingungen (u.a. pH-Wert, Konzentrationsbereiche, Temperatur) die Betriebsführung von Rieselbettreaktoren zu gestalten ist. Aufgrund der stetigen Abweichung vom vorgeschlagenen Betriebsbereich durch die Zugabe von Hydrolysat, wurde die interne Methanisierung als nicht zielführend bewertet. Der maximale Leistungsbereich für den stabilen Betrieb der Rieselbettmethanisierung wurde im Projektzeitraum mit einer Raumbelastung von  $26 \text{ m}^3 (\text{H}_2) / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$  und entsprechender Methanbildungsrate  $6,5 \text{ m}^3 (\text{CH}_4) / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$  nachgewiesen.

Die Technikumsversuche bei GICON<sup>®</sup> zeigten die Betriebsgrenze für ungekühlte Rieselbettreaktoren bei einer Wasserstoff-Raumbeladung von ca.  $8,5 \text{ m}^3 / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$  auf. Bei höheren Raumbeladungen kann die gebildete Reaktionswärme nicht ohne negativen Einfluss auf die Reaktionseffizienz abgeführt werden. Dazu ist die Kühlung des Rieselbettreaktors erforderlich. Daher wurde eine verfahrenstechnische Anpassung bewertet und ausgeführt, die als zweistufige Rieselbettmethanisierung (RBM) mit Intensivstufe und Nachreaktor innerhalb des Projektes realisiert wurde. Damit soll der o.g. maximale Leistungsbereich technisch durchführbar sein. Es wurden Methoden entwickelt, die zur verfahrenstechnischen Auslegung genutzt werden können, wobei die Verifikation der Berechnungsansätze aussteht. Die zweistufige RBM wurde hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit mit aktuellen Kosten und Erlösen bewertet, wobei die RBM im Vergleich zu ausgewählten Alternativen der Biogasaufbereitung und direkter H<sub>2</sub>-Anwendungen verglichen nur im Verbund zusätzlichen Vorteilen bessergestellt ist.

## 2.1 Themenschwerpunkt 1 - Vorgelagerte und begleitende Laborversuche der BTU CS

Entsprechend der Zielstellung des Vorhabens fokussierten die Laboruntersuchungen der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus–Senftenberg auf die hydrogenotrophe Methanisierung mit den reinen Gasen Kohlenstoffdioxid CO<sub>2</sub> und Wasserstoff H<sub>2</sub>, sowie die externe und interne Methananreicherung von CO<sub>2</sub>-reichem Biogas unter Nutzung des Rieselbettverfahrens. Ziel der Untersuchungen war die Gewinnung ausschlaggebender Erkenntnisse über das Langzeitverhalten/-stabilität des Prozesses und dementsprechend die Ableitung erforderlicher Betriebs-/Prozessbedingungen. Diese Ergebnisse erlauben wesentliche Aussagen zum Aufwand hinsichtlich notwendiger Betriebsmittel und anlagenbezogener Maßnahmen.

Die Laboruntersuchungen zur hydrogenotrophen Methanisierung mit Reingasen im Rieselbett-system wurden vergleichend zur externen und internen Methanisierung durchgeführt. Der Betrieb der Vergleichssysteme (RB1 und RB4, vgl. Tabelle 1) erfolgte unter thermophilen und mesophilen Bedingungen. Hintergrund und Ziel war hier, zunächst unter definierten Bedingungen hinsichtlich des Inputstromes, die Leistungsfähigkeit der hydrogenotrophen Methanisierung unter Nutzung des Rieselbettverfahrens zu steigern sowie Leistungsgrenzen zu bestimmen. Die vor Antragsstellung erreichte H<sub>2</sub>-Raumbeladung von 9,6 m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub>·d) sollte somit deutlich erhöht werden. In den Untersuchungen sollten wesentliche Randbedingungen für einen langfristig stabilen Prozess abgeleitet, günstige/optimale Prozessbedingungen (insbesondere Nähr- und Spurenelementkonzentrationen, pH, Temperatur) ermittelt sowie Betriebsgrenzen definiert werden. Die dabei gewonnenen grundlegenden Erkenntnisse fanden unmittelbar in der Prozessfahrweise/-optimierung der externen und internen Methananreicherung im Rieselbettverfahren Anwendung.

Darüber hinaus sollte das Prinzip der internen Methanisierung eingehend untersucht, Betriebs- und Leistungsgrenzen ermittelt sowie Empfehlungen für einen großtechnischen Betrieb formuliert werden. Ein Vorteil gegenüber der externen Methanisierung wird darin gesehen, dass beide Prozesse (Biogasbildung und Methananreicherung) platzsparend in einem Behälter stattfinden und auch das Prozesswasser gemeinsam genutzt werden kann. Prozessstabilisierend wirkt eine ausreichende/günstige Nähr- und Spurenstoffversorgung sowie eine entsprechende Pufferwirkung im System, welche die fluktuierenden pH-Verhältnisse aufgrund von Schwankungen in der Biogaszusammensetzung kompensieren könnte.

### 2.1.1 Versuchsstände

Die für die Untersuchungen genutzten Rieselbettreaktoren aus dem Bestand der BTU CS wurden zunächst bautechnisch und apparatetechnisch an die Anforderungen für den Betrieb angepasst. Es erfolgten Prüfungen und ggfs. Kalibrationen von Geräten sowie Dichtigkeitsprüfungen der Reaktoren.

**Tabelle 1: Übersicht Rieselbettsysteme Laboruntersuchungen, technische Daten**

		Externe Methanisierung (Reaktoren für gase H <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub> )		Interne Methanisierung	Externe Methananreicherung
		RB1	RB4	RB3	RB2
Reaktorvolumen	[l]	88	88	88	88
Innendurchmesser	[m]	0,25	0,25	0,25	0,25
Höhe	[m]	1,80	1,80	1,80	1,80
Festbettvolumen	[l]			30	
Rieselbettvolumen	[l]	61	54	31	61
Prozesswasservolumen	[l]	12-15	12-15	40	12-15
spezifisches Prozesswasservolumen	[m <sup>3</sup> <sub>PW</sub> /m <sup>3</sup> <sub>RB</sub> ]	0,20 – 0,25	0,22 – 0,28		0,20 – 0,25
Berieselungsrate	[m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>RB</sub> ·d]	0,1-1,57	1,06-1,17		0,72-1,2
Aufwuchskörper		Bioflow 40	Chip	Bioflow 40	Bioflow 40
spezifische Oberfläche	[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	305	500	305	305
Porenvolumen (Rieselbett)	[-]	0,942	0,848	0,942	0,942
Substrat		H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	Hydrolysat, H <sub>2</sub>	Biogas, H <sub>2</sub>
Prozesstemperatur	[°C]	65 bzw. 37	37	37	37

Die eingesetzten Rieselbettreaktoren waren baugleiche, zylindrische Edelstahlreaktoren mit je einem Gesamtvolumen von 88 l (D = 0,25 m, H = 1,80 m) und einem Reaktionsraum (= Rieselbettvolumen) von 61 bzw. 54 l (vgl. Tabelle 1). Das Rieselbett bestand aus einer losen Schüttung (H: 1,25 m bzw. 1,11 m) an Aufwuchskörpern (Tabelle 1). Die Beheizung der doppelwandigen Systeme wurde über temperaturgesteuerte Umwälzthermostate/-kryostate (Fa. Lauda) vorgenommen. Die Berieselung des Reaktionsraums mit Prozesswasser erfolgte über eine rotierende, mit Auskerbungen versehene Rinne oder über Düsen. Die Zirkulation des Prozesswassers zur Berieselung erfolgte quasikontinuierlich über Dosierpumpen (Schlauchpumpe, Fa. Heidolph; druckluftbetriebene Membranpumpe, Fa. Wilden; Kreiselpumpe, Fa. Grundfos). Die Gas- und Flüssigkeitsführung erfolgte im Gleichstrom, so dass die Gase über den Reaktorkopf zugeführt wurden. Über einen Ausgang unterhalb des Rieselbetts wurde das Produktgas aus dem Reaktor geführt. Das Prozesswasser (V: 12 – 15 l) wurde unterhalb des Rieselbetts im Reaktorsumpf gespeichert und mithilfe einer Umwälzpumpe kontinuierlich/quasikontinuierlich durchmischt. Da es aufgrund der Reaktion zur zusätzlichen Wasserbildung kommt, ist die Entnahme von Prozess-

wasser aus dem Reaktorsumpf zur Füllstandsregulierung und Einhaltung des spezifischen Prozesswasservolumens von  $0,20 - 0,25 \text{ m}^3\text{PW}/\text{m}^3\text{RB}$  erforderlich und erfolgte manuell über ein Entnahmeventil.

Eine diskontinuierliche, manuelle Zugabe von Additiven (Nährstofflösungen, Pufferlösungen) erfolgt ebenfalls, über einen weiteren Anschluss sowie eine Schleuse, in den Reaktorsumpf.

Die Zudosierung der in Druckflaschen bereitgestellten Reingase  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  erfolgte über Mass-Flow-Controller (MFC) der Firma Brooks Instruments, welche mittels Excel VBA gesteuert wurden. Das Biogas für die externe Methananreicherung wurde in mehreren miteinander verbundenen 250 l-Gasbeuteln (Fa. Tesseraux) gespeichert und über eine Dosierpumpe (Schlauchpumpe, Fa. Heidolph) mit Erfassen des Volumenstroms mit Hilfe eines Trommelgaszählers (Fa. Ritter, TG05/5) eingeleitet.

Das Volumen des Produktgases wurde ebenfalls über Trommelgaszähler (Fa. Ritter, TG05/5) bestimmt und nachfolgend in 250 l-Gasbeutel (Fa. Tesseraux) geleitet und zu Analyse Zwecken zwischengespeichert. Die Gaszähler wurden mit Temperatursensoren ausgestattet, um zu Normierungszwecken die Erfassung der Gastemperatur zu ermöglichen. Zudem erfolgte täglich die Aufnahme des Umgebungsdrucks. Einmal täglich wurde in den mit Reingasen betriebenen Systemen das Produktgas hinsichtlich der Komponenten  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  mit einem Biogasanalysator (Fa. Pronova, Modell SSM 6000) analysiert. Anschließend erfolgte eine Entleerung des Gasspeichers. Für die externe Methananreicherung erfolgte die Analyse des Produktgases im 2-Stunden-Takt.

Die Temperatur (PT100) und der pH-Wert des Prozesswassers wurden quasi-kontinuierlich, mit einer Abtastzeit von 5-10 min, im Reaktorsumpf gemessen. Die Datenerfassung erfolgte über einen Transmitter der Firma Mettler Toledo (Modell M300). Die Temperatur im Kern des Rieselbetts wurde ebenfalls mittels PT100-Sensors ermittelt und täglich dokumentiert.

Wesentliche Charakteristika zur Ausführung und zum Betrieb der im Rahmen der Untersuchungen genutzten Rieselbettreaktoren sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### **2.1.2 Versuchsbetrieb - Biologische hydrogenotrophe Methanisierung mit Reingasen (Arbeitspaket 1)**

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

Der Reaktorbetrieb erfolgte unter thermophilen Bedingungen bei  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie unter mesophilen Bedingungen bei  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Berieselung mit Prozesswasser erfolgte über eine Dosier-Schlauchpumpe (Fa. Heidolph). Die Berieselungsrate lag zwischen  $266 \text{ ml/h}$  und  $4000 \text{ ml/h}$ . Um ein Absetzen von sedimentierbarer Substanz weitestgehend zu unterbinden, wurde der Reaktorsumpf fortwährend umgewälzt.

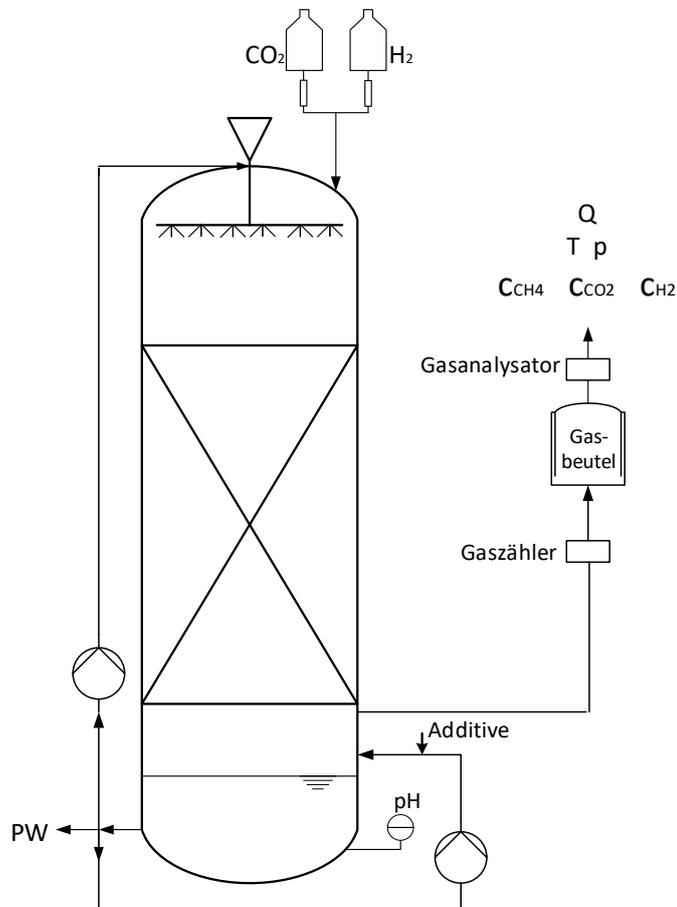


Abbildung 2: Versuchsaufbau (schematisch): Rieselbettreaktor zur biologischen Methanisierung von Reingasen (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>)

Tabelle 2: Anfahrstrategie sowie kontinuierlicher Betrieb der Rieselbettreaktoren zur hydrogenotrophen Methanisierung von Reingasen

Reaktor	RB1	RB4 (bautechnische und prozesstechnische Optimierung)
Substrat	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
T	thermophil: 65°C (Betrieb von 04/2018 bis etwa 07/2019)  mesophil: 37°C (Neustart ab 01/2020)	mesophil: 37°C
BR <sub>H<sub>2</sub></sub> , Start	0,5 Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /(m <sup>3</sup> <sub>RB</sub> d) während Adaptionsphase	1 Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /(m <sup>3</sup> <sub>RB</sub> d)
ΔBR <sub>H<sub>2</sub></sub>	Erhöhung um 2,0 Einheiten	Erhöhung um 1,0-2,0 Einheiten
Δt	Erhöhung BR <sub>H<sub>2</sub></sub> alle 7 - 10 d	Erhöhung BR <sub>H<sub>2</sub></sub> alle 7 - 14 d
Bedingungen	MBR konstant oder steigend, cCH <sub>4</sub> : > 95,0 Vol.-%	

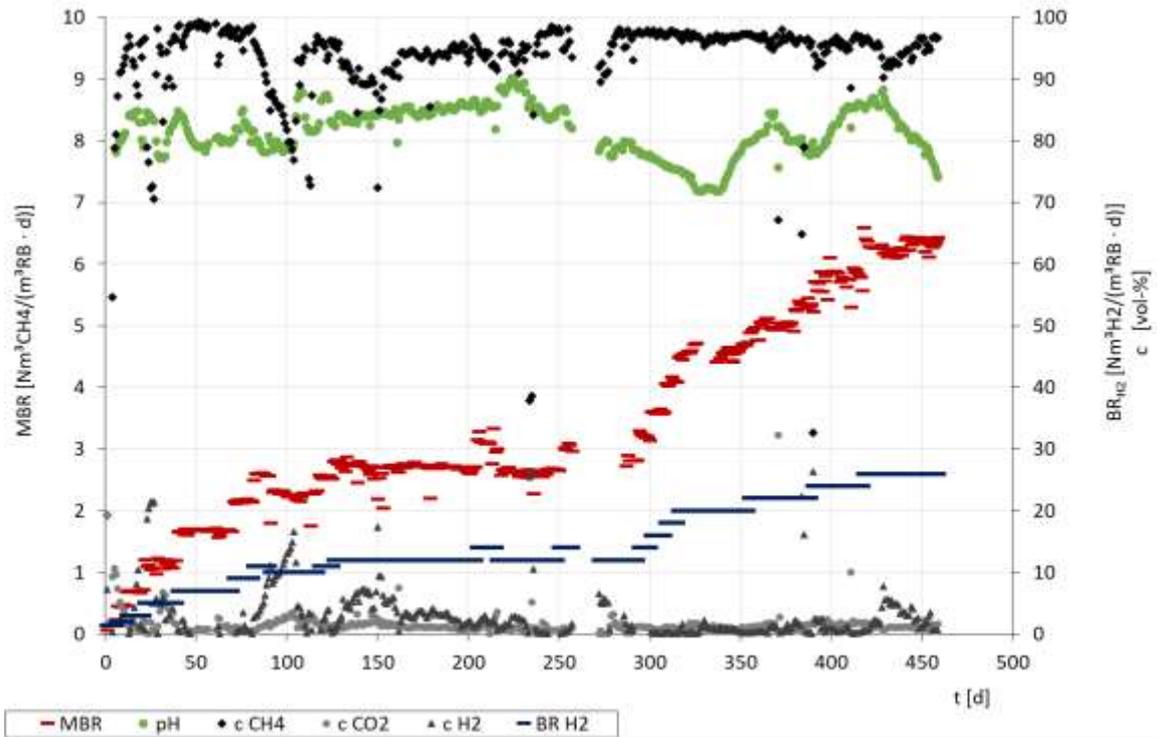
Als Prozesswasser und Rieselflüssigkeit wurde eine Mischung aus Umwälzschlamm und Ablauf eines Festbett-Methanreaktors eingesetzt. Das Prozesswasser sollte eine hohe mikrobielle Vielfalt als auch ein breites Elementspektrum bereitstellen. Mit Inbetriebnahme der Reaktoren wurde zunächst das Prozesswasser quasikontinuierlich für 7 Tage zur Berieselung zirkuliert. Nachfolgend wurde zum Einfahren der mit Reingasen arbeitenden Reaktoren eine Raumbeladung von  $0,5 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  eingestellt (vgl. Tabelle 2). Im kontinuierlichen Betrieb des Rieselbettsystems erfolgte eine stufenweise Erhöhung der  $\text{H}_2$ -Raumbeladung (vgl. Tabelle 2) mit dem vorrangigen Ziel, die Leistungsfähigkeit des Systems zu ermitteln und ggfs. Leistungs- bzw. Prozessgrenzen zu bestimmen. Um die bisher ermittelte Leistungsfähigkeit zu steigern, war eine parallele Optimierung der Prozessbedingungen erforderlich. Hier stand insbesondere im Fokus, den pH-Wert zu stabilisieren, die Versorgung mit Nähr- und Spurenelementen sicherzustellen sowie günstige/optimale Elementkonzentrationen/-verhältnisse als auch Grenzwerte zu ermitteln, was eine umfassende Prozessanalytik und die Supplementierung von Puffersubstanzen und essenziellen Elementen voraussetzte.

Entsprechend erfolgte der Einsatz von Additiven in Form von Pufferlösungen, komplexen Nährstofflösungen sowie Lösungen essenzieller einzelner Nähr- und Spurenelemente. Die pH-Messung und Aufzeichnung erfolgte kontinuierlich (5 Minuten-Takt). Die Beprobung und Analyse des Prozesswassers hinsichtlich oTS- und Elementkonzentrationen wurde ein- bis zweimal wöchentlich vorgenommen.

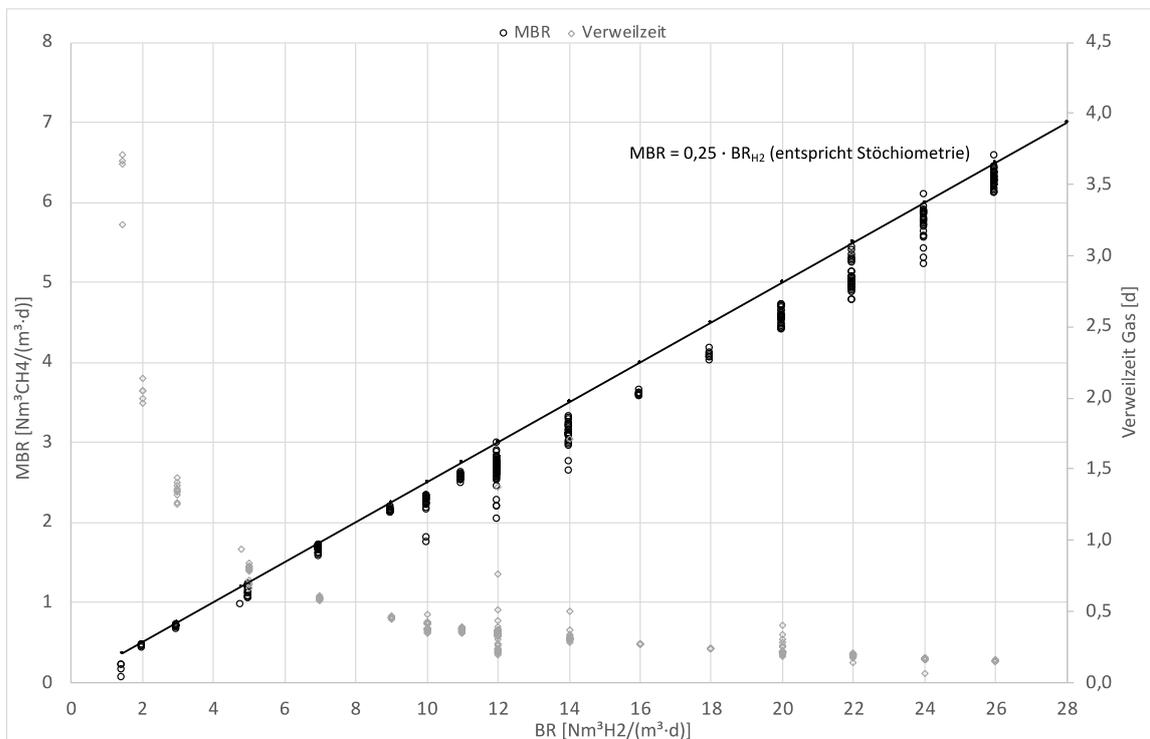
### **2.1.2.1 Leistungsfähigkeit des Rieselbettsystems in der hydrogenotrophen Methanisierung von Reingasen unter thermophilen Bedingungen**

Mit den Untersuchungen zur Prozessoptimierung im Labormaßstab wurde im Rahmen des Projektes in der Biomethanisierung von Reingasen im Rieselbettverfahren eine wesentliche Leistungssteigerung erzielt. Zum Zeitpunkt der Antragstellung konnte eine maximale Methanbildungsrate von  $2,99 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/(\text{m}^3_{\text{RB}} \cdot \text{d})$   $\text{CH}_4$  unter einer  $\text{H}_2$ -Raumbeladung von  $13,1 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \cdot \text{d})$  und Gewährleistung einer hohen Produktgasqualität ( $\text{CH}_4 > 95 \text{ Vol.-%}$ ) nachgewiesen werden. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich, konnte im Rahmen des Projektes die  $\text{H}_2$ -Raumbeladung unter den thermophilen Betriebsbedingungen und der Gewährleistung einer hohen Produktgasqualität ( $\text{CH}_4 > 95 \text{ Vol.-%}$ ) auf  $26 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  erhöht werden.

Mit Erhöhung der Raumbeladung wurde eine Steigerung der Methanbildungsrate MBR auf bis zu  $6,25 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  erreicht. Die durchweg hohe Produktgasqualität wird insbesondere in der ermittelten Abhängigkeit der Methanbildungsrate von der Raumbeladung an Wasserstoff deutlich (Abbildung 4). Mit der stufenweisen Erhöhung der Raumbeladung konnte die MBR im Rieselbettsystem linear erhöht werden. Mit Steigerung der  $\text{H}_2$ -Raumbeladung von  $2 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  auf  $26 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  erfolgte eine Reduzierung der Gasverweilzeit von  $\approx 2,0 \text{ d}$  auf  $0,15 \text{ d}$  bzw. von  $4,8 \text{ h}$  auf  $3,6 \text{ h}$  (vgl. Abbildung 4).



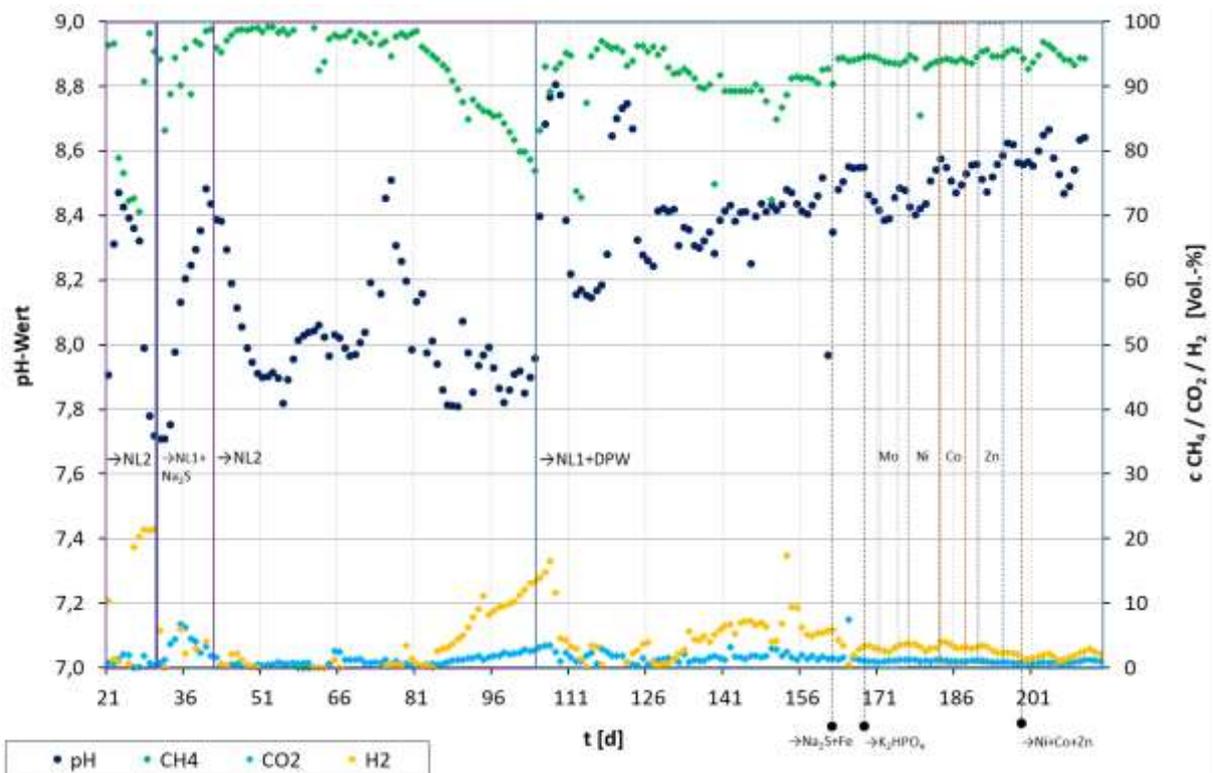
**Abbildung 3: Steigerung der Raumbeladung und Produktbildungsrate (MBR) und Konzentrationen an CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> im Produktgas über der Versuchszeit sowie pH-Verlauf (thermophiler Betrieb, RB1)**



**Abbildung 4: Methanbildungsrate MBR und Verweilzeit in Abhängigkeit von der Raumbeladung an H<sub>2</sub> (thermophiler Betrieb, RB1): Linearfunktion entspricht theoretischem (= stöchiometrischem) Wert, Datenpunkte = Messwerte**

Wie aus Abbildung 4 ersichtlich, variierte die Methanbildungsrate innerhalb einer Beladungsstufe. Mit Anpassung des Systems an die erhöhte Raumbeladung und ggfs. Korrektur der Milieubedingungen, war ein Anstieg und eine Stabilisierung der MBR sowie Angleichung an den theoretischen Wert zu beobachten.

Die Leistungssteigerung wurde über die Versorgung und Bedarfsdeckung mit essenziellen Nähr- und Spurenelementen sowie über die Stabilisierung der Prozessbedingungen (pH-Wert und Temperatur) erzielt.



**Abbildung 5: pH-Verlauf und Produktgaszusammensetzung innerhalb der ersten Versuchsphase (Versuchszeitraum: Tag 0 – 210) sowie Einsatz von Supplementen (Pufferlösungen, Nährlösungen<sup>1</sup>, einzelne Elemente) (thermophiler Betrieb, RB1) [Quelle: Masterarbeit, Laura Anaya, 2019]**

In den ersten 82 Versuchstagen wurde die H<sub>2</sub>-Raumbeladung von 1,5 auf 11 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) erhöht (siehe Abbildung 3). Wie aus Abbildung 5 ersichtlich, führte die Erhöhung der BR<sub>H<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub> auf 11 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) nachfolgend zu einem verminderten Umsatz der Eduktgase und somit zu einer steten Abnahme der Produktgasqualität (cCH<sub>4</sub> < 80 Vol.-%). Der bedingte Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration im System führte zu einer rapiden Abnahme des pH-Wertes von pH 8,5 auf pH 7,8. Im pH-Verlauf (Abbildung 5) wird ersichtlich, dass die erste Versuchsphase (bis etwa Tag 110) durch

<sup>1</sup> Die eingesetzten Nährlösungen orientierten sich an den Literaturwerten (Strübing, 2017) für NL1 sowie NL2 an (Sanders, 2004)

stärkere pH-Fluktuationen gekennzeichnet war. Rapide, häufige und kurzzeitige Änderungen in den Milieubedingungen sind Stressfaktoren, welche den Stoffwechsel der Mikroorganismen direkt beeinflussen, unmittelbar zu reduzierten Umsatzraten führen können und verminderte bzw. fluktuierende Produktgasqualitäten zur Folge haben.

Ab Tag 100 erfolgte eine Rezirkulation von aufkonzentriertem Prozesswasser (DPW) und bewirkte somit einen starken Anstieg des pH-Wertes, welcher mit einer ausgeprägten Erhöhung der CH<sub>4</sub>-Konzentration im Produktgas einherging (Abbildung 5). Eine verbesserte Pufferwirkung und somit generelle Stabilisierung des pH-Wertes durch das rezirkulierte Prozesswasser ist vorstellbar, kann allerdings aufgrund fehlender Analysedaten zum Karbonat oder anorganischen Kohlenstoff (TAC, IC) für diese Versuchsreihe nicht direkt gezeigt werden.

Nachfolgend (Versuchstag 120 – 210) konnten weiterhin stärkere pH-Fluktuationen unterbunden werden (siehe Abbildung 5). Stabilisierend auf den pH-Wert wirkte in dieser Phase einerseits das aufkonzentrierte rückgeführte Prozesswasser. Mit Beginn der quasikontinuierlichen Zugabe von Schwefel-(Na<sub>2</sub>S), Eisenlösung (FeCl<sub>2</sub>) sowie phosphorhaltiger Pufferlösung (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) war zudem eine Einstellung eines bestimmten pH-Bereiches über die Dosierung der Einzellösungen grundsätzlich möglich. Das führte zu einer zunehmenden Elementkonzentration an P, Fe und S im Prozesswasser (Abbildung 6, Versuchstag 120 – 210)

Allerdings ist bereits nach Tag 210 bis Tag 340 ein stetiges Absinken des pH-Wertes zu beobachten (Abbildung 6). Ab diesem Zeitpunkt erfolgte fortlaufend eine Verringerung des Austauschvolumens an aufkonzentriertem Prozesswasser. Des Weiteren wurde die Zugabe der phosphorhaltigen Pufferlösung (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) nach dem Tag 210 verringert und erst ab Tag 340 sowie ab Tag 400 wieder erhöht (Abbildung 6).

Neben der in Abbildung 6 dargestellten ausgewählten Nährstoffe P, Fe und S sind zusätzlich in Abbildung 6 die Elementkonzentrationen von Ni, Co und Zn im Prozesswasser aufgezeigt. In den ersten 82 Versuchstagen wurden aufgrund der steigenden Raumbeladung abnehmende Elementkonzentrationen im Prozesswasser ermittelt (Abbildung 6 und Abbildung 7), welche sich anschließend etwa ab Tag 100 stabilisieren. Durch die Rezirkulation von aufkonzentriertem Prozesswasser konnten die Elementkonzentrationen ab Tag 100 annähernd konstant gehalten werden (Abbildung 6, Abbildung 7).

Mit Supplementierung der benannten Elementlösungen sowie weiterer Einzelelemente (siehe Abbildung 5) konnte die Produktgasqualität erhöht und stabilisiert werden (Versuchstag: 164 – 210: cCH<sub>4</sub> ≥ 94 Vol.-%, ab Versuchstag 240: cCH<sub>4</sub> > 95 Vol.-%).

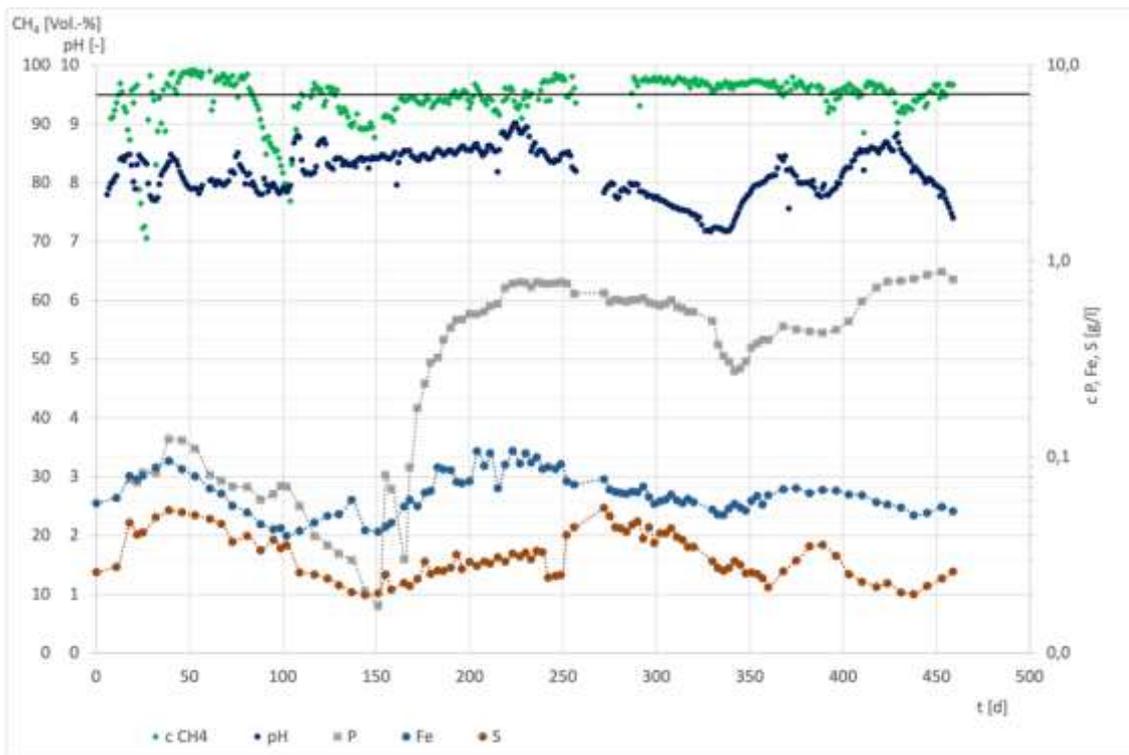


Abbildung 6: Nährstoffkonzentrationen an P, S, Fe (gelöst) und pH im Prozesswasser im Untersuchungszeitraum sowie Methanbildungsrate (thermophil, RB1)

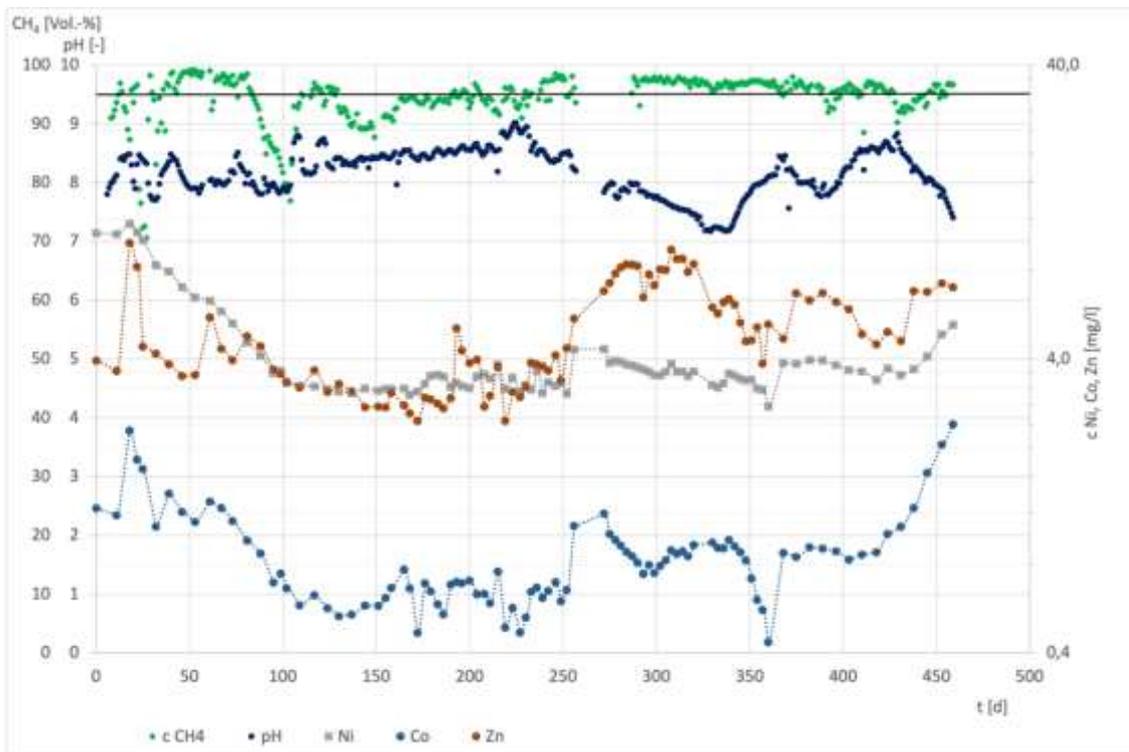


Abbildung 7: Elementkonzentrationen an Ni, Co, Zn (gelöst) und pH im Prozesswasser im Untersuchungszeitraum sowie Methanbildungsrate (thermophil, RB1)

Ab Versuchstag 290 erfolgte erneut eine stufenweise Steigerung der H<sub>2</sub>-Raumbeladung (siehe Abbildung 3) von 12 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) auf zunächst 20 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) unter Gewährleistung einer sehr hohen Produktgasqualität (cCH<sub>4</sub> > 95 Vol.-% bis zu 98 Vol.-%). Der Betrieb des Rieselbett-systems erfolgte anschließend über einen Zeitraum von 40 Tagen konstant bei einer Raumbeladung von 20 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d). Aus Abbildung 6 und Abbildung 7 ist bis dahin ein Absinken der Elementkonzentrationen erkennbar. Da höhere MBR, aufgrund der Reaktion auch zur vermehrten Bildung von Reaktionswasser und dementsprechend höheren Verdünnung des Prozesswassers führt, ist im langzeitlichen Betrieb und unter hohen H<sub>2</sub>-Raumbeladungen eine regelmäßige Nährstoffzufuhr erforderlich, welche sich auch an den erhöhten Eduktgasmengen orientiert. Durch Anpassung der Elementkonzentrationen wurde wiederum eine Annäherung an den theoretischen Wert erreicht. Auf Grundlage der in dieser Versuchsphase (Tag 280 – 330) ermittelten Konzentrationsbereiche der ausgewählten, für den hydrogenotrophen Stoffwechsel essenziellen, Elemente (siehe Tabelle 3) konnte das Kriterium für eine weitere Steigerung der H<sub>2</sub>-Raumbeladung (cCH<sub>4</sub> > 95 Vol.-%) erfüllt werden und somit die stufenweise Erhöhung der BR<sub>H<sub>2</sub></sub> fortgesetzt werden (Versuchstag 360 – 460). Mit Erhöhung der Elementkonzentrationen während dieser Versuchsphase in den Zielbereich (Tabelle 3) wurde mit weiterer Steigerung der H<sub>2</sub>-Raumbeladung auf 24 – 26 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) erneut eine sehr hohe Konversionsrate der Eduktgase (0,98 – 1) erzielt und damit eine Angleichung der MBR an den theoretischen Wert erreicht (Abbildung 4).

**Tabelle 3: hydrogenotrophe Methanisierung im Rieselbettverfahren: ermittelte günstige Konzentrationsbereiche ausgewählter, essenzieller Elemente im Prozesswasser (thermophiler Betrieb, RB1)**

Element	Konzentrationsbereich [mg/l]	Zugabe als
P	500 - 700	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Fe	50 - 70	FeCl <sub>2</sub>
S	25 - 40	Na <sub>2</sub> S
Ni	3 - 4	NiCl <sub>2</sub>
Co	1,0 – 1,5	CoCl <sub>2</sub>
Zn	5 - 8	ZnCl <sub>2</sub>
Mo	1,5 – 4,5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>

Die Daten verdeutlichen, dass bis zu einer Raumbeladung von 26 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) ein hochleistungsfähiger Prozess unter thermophilen Betriebsbedingungen gewährleistet werden kann. Zudem sind die Leistungsgrenzen im hier untersuchten Rieselbettverfahren noch nicht erreicht. Temporäre Abweichungen der Methanbildungsraten vom theoretischen Wert infolge verminderter Konversionsraten (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) ergaben sich ausschließlich über die Milieubedingungen und insbesondere über eine unzureichende Versorgung der Mikroorganismen mit essenziellen Elementen. Mit Einstellung der ermittelten Konzentrationsbereiche wurden unabhängig von der H<sub>2</sub>-Raumbeladung annähernd maximale Methanbildungsraten erreicht sowie pH-Fluktuationen im Bereich pH 7,0 bis pH 9,0 toleriert.

Die ermittelten Konzentrationsbereiche (Tabelle 3) sind vergleichsweise hoch (Rosenwinkel, 2015); (Rachbauer, 2016); (Strübing, 2017); (Burkhardt K. B., 2015); (Burkhardt J. B., 2017); (Burkhardt J. H., 2019); (Zandvoort, 2006); (Schmidt, 2014); (Schattauer, 2011) und lassen sich mit empfohlenen Elementlösungen (Strübing, 2017); (Seifert, 2014); (Díaz, 2015); (Sanders,

2004); (Rachbauer, 2016) nicht decken. Diese erforderlichen hohen Nährstoffkonzentrationen lassen vermuten, dass die Berieselung und Verteilung des Prozesswassers und damit die Benetzung der immobilisierten Biomasse bzw. Ausbildung des Flüssigkeitsfilms im Rieselbettreaktor bisher nicht optimal erfolgen. Eine optimale (Aus)Nutzung der zirkulierenden bioverfügbaren Elemente durch die aktiven Mikroorganismen ist damit nicht gegeben.

#### **2.1.2.2 Versuchsbetrieb - Biologische hydrogenotrophe Methanisierung mit Reingasen - optimiertes Rieselbettsystem unter mesophilen Bedingungen (RB4)**

Die Ergebnisse zur hydrogenotropen Methanisierung von Reingasen im Rieselbettverfahren zeigen einerseits das enorme Potential hinsichtlich der Leistungsfähigkeit des Prozesses. Andererseits zeigen die Untersuchungsergebnisse aus Abschnitt 2.1.2.1, dass ein langfristig stabiler und hochleistungsfähiger Prozess eine Prozessüberwachung und Analyse bestimmter Parameter erfordert und einer Einstellung günstiger (Milieu)Bedingungen für die aktiven Methanogenen durch Additive zwingend bedarf.

Der schematische Versuchsaufbau des optimierten Rieselbettsystems (RB4) entspricht dem des RB1 (Abbildung 2). Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse und Erkenntnisse erfolgte eine bautechnische und prozesstechnische Optimierung des Rieselbettreaktors. Die wesentlichen bautechnischen Anpassungen lagen in der Änderung des Berieselungssystems durch den Einsatz von Düsen, welche eine Feinverteilung der Prozessflüssigkeit ermöglichen, der Verbesserung der Gasverteilung sowie einer verbesserten Nutzung des Rieselbettvolumens (Reduzierung des Gasraums, Erhöhung der spezifischen Oberfläche) durch den Einsatz anderer Aufwuchskörper.

Der Eduktgaseintrag in den Reaktor erfolgte bisher punktuell, für jedes Gas einzeln. Im RB4 wurden nun die Gase in eine gemeinsame Zufuhrleitung in den Reaktorkopf vermischt und über mehrere Schläuche verteilt (Abbildung 8). Die Berieselung durch Vernebelung des Prozesswassers wurde in diesem Rieselbettsystem durch die Installation von 2 Düsen realisiert (Abbildung 8). Um ein Zusetzen der Düsen zu verhindern und somit einen kontinuierlichen, störungsfreien Reaktorbetrieb zu gewährleisten, war die Installation eines Filters zur Rückhaltung größerer Partikel in der Prozesswasserzirkulation erforderlich. Außerdem wurde die Schlauchpumpe durch eine leistungsstärkere Pumpe (Fa. Grundfos) ausgewechselt, da der installierte Vorfilter sowie der stark verminderte Querschnitt der Beneblungsdüsen einen größeren Durchfluss der Pumpe erforderlich machten.



**Abbildung 8: installierte Vorrichtungen zur Gasverteilung und Flüssigkeitsverteilung; links: Gasverteiler sowie 2 Düsen zur Flüssigkeitsverteilung am Reaktorkopf, rechts: Düse (Nahaufnahme)**

In dem Reaktor kamen zudem Aufwuchskörper mit geringeren Abmaßen zum Einsatz, welche geometrisch und optisch den Aufwuchskörpern Anox-Kaldnes K3 gleichen (Abbildung 9). Diese weisen im Vergleich zu den bisher eingesetzten Aufwuchskörpern des Typs Bioflow 40 eine deutlich höhere spezifische Oberfläche von  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  auf (vgl. Tabelle 1). Vor Einsatz der Aufwuchskörper im Rieselbettreaktor wurden diese bereits in einem zur Biogaserzeugung kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor angeimpft. Für das Einfahren des Rieselbettreaktors wurde Prozesswasser, bestehend aus einem Teil Prozessflüssigkeit aus dem benannten Festbettsystem (6 l) und einem Teil Umwälzschlamm (6 l), genutzt. Mit Nutzung dieser anaeroben Medien wurde zunächst eine hohe Elementvielfalt und –konzentration sowie mikrobielle Vielfalt bereitgestellt.



**Abbildung 9: angeimpfter Aufwuchskörper im optimierten Rieselbettsystem (RB4)**

Die prozesstechnischen Änderungen gegenüber dem RB1 lagen in der Betriebstemperatur und der Prozesswasserzirkulation/Berieselungsrate. Das Rieselbettsystem wurde mesophil (Zieltemperatur:  $37 \text{ °C}$ ), mit Reingasen betrieben. Die Temperierung erfolgte über ein Wärme-/Kältethermostat (Lauda, Modell Alpha RA 12), um den Einfluss der Reaktionswärme ggfs. durch Kühlung auszugleichen. Die Zirkulation und somit Berieselung mit Prozesswasser erfolgte anfänglich im

2-Stunden-Takt für eine Minute unter einem Volumenstrom von  $5,34 \pm 0,25$  l/min, das einer durchschnittlichen Berieselungsrate von  $1,17 \text{ m}^3/\text{m}^3_{\text{RB}} \cdot \text{d}$  entsprach. Nach 390 Tagen erfolgten Anpassungen im Zyklus (15 bzw. 17 Sekunden alle 30 Minuten), wobei die Berieselungsrate bei 1,06 bis  $1,14 \text{ m}^3/\text{m}^3_{\text{RB}} \cdot \text{d}$  lag und der Volumenstrom mit  $4,64 \pm 0,92$  l/min nach etwa 520 Tagen vermutlich aufgrund zunehmenden Bewuchses des Rieselbetts sowie späterer Verstopfung des Filters und der Düsen reduziert wurde. Die Berieselung nimmt Einfluss auf die Temperaturschwankungen im Rieselbett mit jedem Pumpvorgang. Somit bewirken kürzere Zyklen geringere Temperaturschwankungen und bzw. längere Zyklen verursachen einen größeren Einfluss der Reaktionswärme und somit periodisch stärkeres Schwanken der Rieselbetttemperatur um etwa  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  (in dem Fall bei  $19 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$ ).

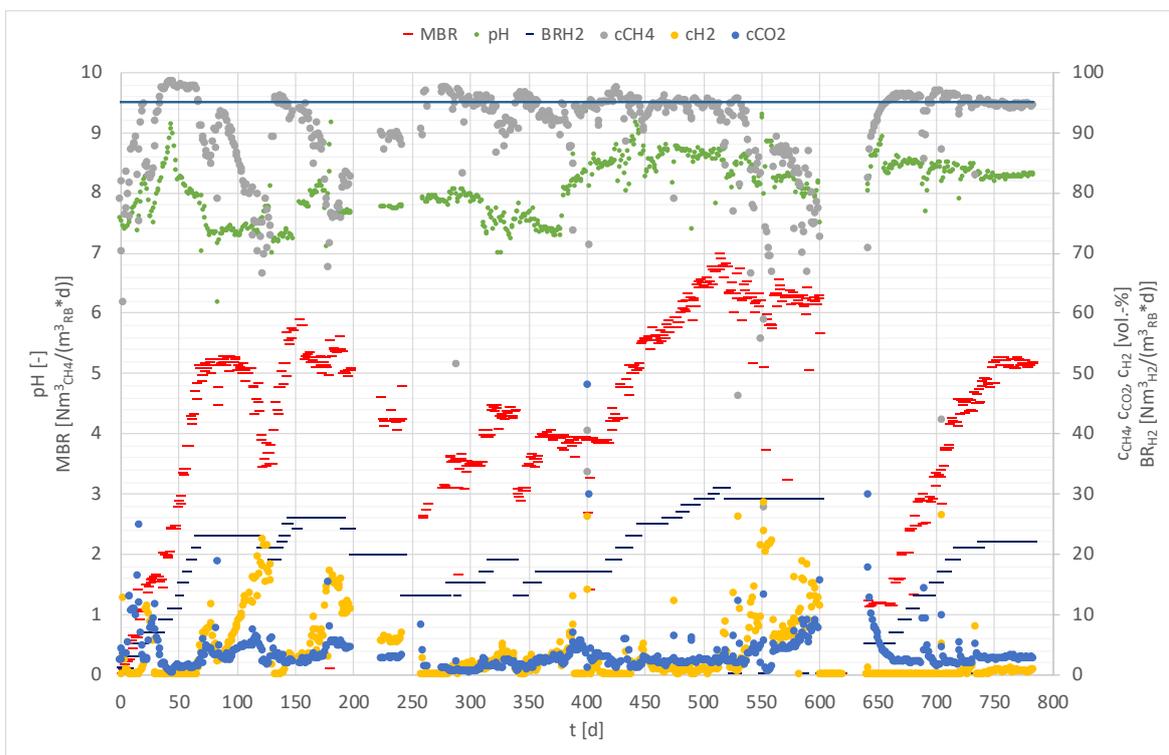
Mit dem Einsatz bereits angeimpfter Füllkörper und Verwendung der o.g. Prozesswässer war ein Einfahren des Reaktors, dass vorrangig der mikrobiellen Immobilisierung und Etablierung spezifischer Spezies dient, nur kurzzeitig erforderlich. Nach Inbetriebnahme des Systems erfolgte somit für 7 Tage eine Berieselung mit Prozessflüssigkeit. Nachfolgend wurde die Gaszufuhr unter Einstellung einer initialen Raumbeladung von  $1 \text{ m}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \cdot \text{d})$  gestartet und bereits nach 7 Tagen  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen von  $\geq 80$  Vol.-% im Produktgas erreicht. Über die Anpassung des  $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnisses konnte die Produktgasqualität weiter verbessert werden. Somit erfolgte nachfolgend die stufenweise Steigerung der  $\text{H}_2$ -Raumbeladung auf zunächst  $23 \text{ m}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \cdot \text{d})$  am Tag 67. Mit der Erhöhung auf  $23 \text{ m}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \cdot \text{d})$  war ein Absinken in der Produktgasqualität bzw. Methanbildungsrate zu verzeichnen, welches sich in den folgenden 60 Tagen tendenziell fortsetzte. Die Maßnahmen diesen Trend umzukehren, lagen in der Stabilisierung der pH-Bedingungen sowie der Einstellung günstiger Nähr- und Spurenstoffkonzentrationen durch Dosierung von Multielementnährlösungen und einzelnen Elementen, aufkonzentriertem Prozesswasser sowie dem Austausch von Prozesswasser und Eintrag von Umwälzschlamm. Die Auswertung der Prozesswasseranalysen hinsichtlich ausgewählter essenzieller Elemente in der leistungsfähigen, durch eine hohe Produktgasqualität, geprägten Phase (etwa bis Tag 160) ergab im Vergleich zu den in RB1 ermittelten und empfohlenen Konzentrationsbereichen für den thermophilen Betrieb (s. Tabelle 3) deutlich geringere Bereiche an Gelöstkonzentrationen (Tabelle 4).

**Tabelle 4: Konzentrationsbereiche (gelöst) ausgewählter Elemente im Prozesswasser des RB4 im kontinuierlichen Betrieb (BR:  $1 - 26 \text{ m}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \cdot \text{d})$ ,  $\text{cCH}_4$ : 95 – 98 Vol.-%, Tage 1-160)**

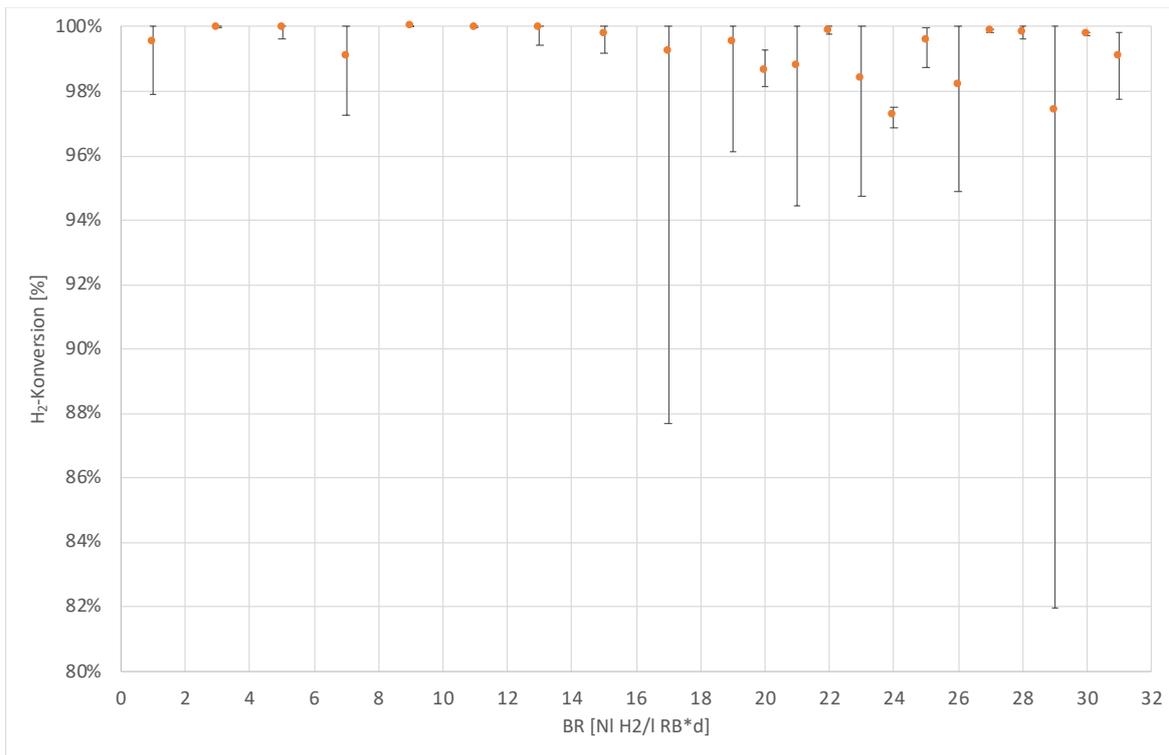
Element	Konzentrationsbereich [mg/l]	Zugabe als
P	150 - 450	$\text{K}_2\text{HPO}_4$ , Multielementnährlösung
Fe	10 - 25	$\text{FeCl}_2$ , Multielementnährlösung
S	10 – 25	$\text{Na}_2\text{S}$ , Multielementnährlösung
Ni	0,7 – 3,0	$\text{NiCl}_2$ , Multielementnährlösung
Co	0,15 – 0,65	$\text{CoCl}_2$ , Multielementnährlösung
Zn	3,5 – 8,0	$\text{ZnCl}_2$ , Multielementnährlösung
Mo	0,1 – 0,6	Multielementnährlösung
Se	0 – 0,02	Multielementnährlösung

Die maximale Leistung liegt oberhalb des thermophil betriebenen Systems RB1, allerdings wurde dieses Ziel erst nach 506 Tagen aufgrund einiger Prozessstörungen und zeitweise nicht optimaler Nährstoffversorgung erreicht (vgl. Abschnitt 2.1.2.3). Unter Einhaltung hoher Produktgasqualitäten ( $\text{CH}_4 > 95 \text{ Vol.-%}$ ) konnte eine MBR bis zu  $6,77 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  erreicht werden. Die  $\text{H}_2$ -Raumbeladung wurde hierzu auf  $29 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  gesteigert. Eine weitere temporäre Steigerung der  $\text{H}_2$ -Raumbeladung  $\text{BR}_{\text{H}_2}$  bis zu  $31 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  mit einer Gasverweilzeit von 0,13 d zwischen Tag 507 und 520 führte zu einem verminderten Anstieg in der Methanbildungsrate bis  $6,91 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$ , einer abnehmenden Produktgasqualität (c $\text{CH}_4$  mit 94,6 Vol.-% und weiter fallend) und einem anschließend instabilen System. Ursächlich für diese Leistungsminderung sind neben der hohen Beladung aber auch der kurze Zeitraum für die Beladungssteigerungen von 29 bis  $31 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$ , sowie kurzzeitige Störungen in der Berieselung.

Der Umsatz der Inputgase erfolgte, mit einigen Leistungsschwankungen, auch in den hohen Beladungen noch fast vollständig (Abbildung 11). Bis zum Tag 506 und einer  $\text{H}_2$ -Raumbeladung von  $29 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  lag die mittlere  $\text{H}_2$ -Konversion bei 99,76 %, bei  $30 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  wurden im Mittel 99,78 % des Wasserstoffs umgesetzt und mit weiterer Steigerung der  $\text{H}_2$ -Raumbeladung auf  $31 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  erfolgte der  $\text{H}_2$ -Umsatz zu durchschnittlich 99,08 %. Insbesondere für den Zeitraum von Tag 525 bis 600 führten diverse Betriebsstörungen zu einer verminderten  $\text{H}_2$ -Konversionsrate  $< 98 \text{ %}$ . Weitere Schwankungen zwischen Tag 60-130 und 150-260 (siehe Abbildung 10) verminderten ebenfalls die mittleren  $\text{H}_2$ -Konversionsraten für die Raumbeladungen 20 bis  $26 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$ .

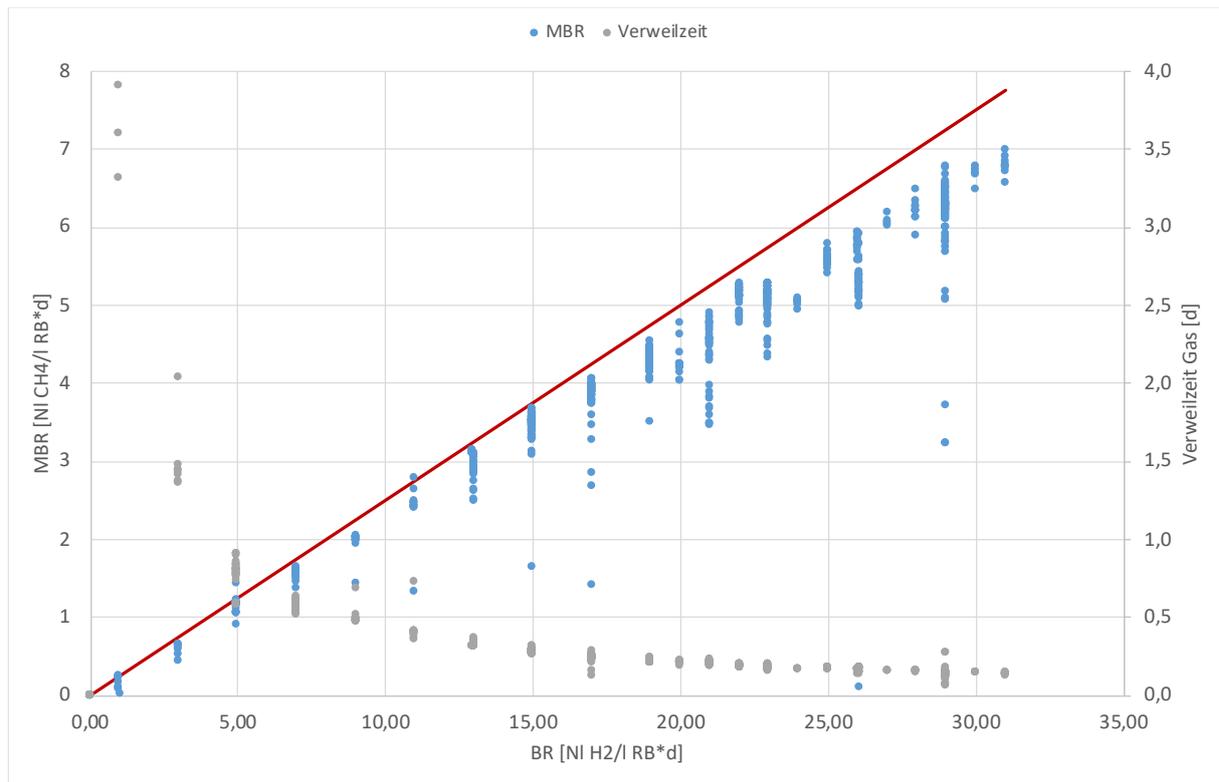


**Abbildung 10: Steigerung der  $\text{H}_2$ -Raumbeladung und Produktbildungsrate (MBR) und Konzentrationen an  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  im Produktgas über der Versuchszeit sowie pH-Verlauf (optimiertes System RB4)**



**Abbildung 11: Konversionsrate H<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Raumbeladung an H<sub>2</sub> (optimiertes Rieselbettsystem im mesophilen Betrieb, RB4)**

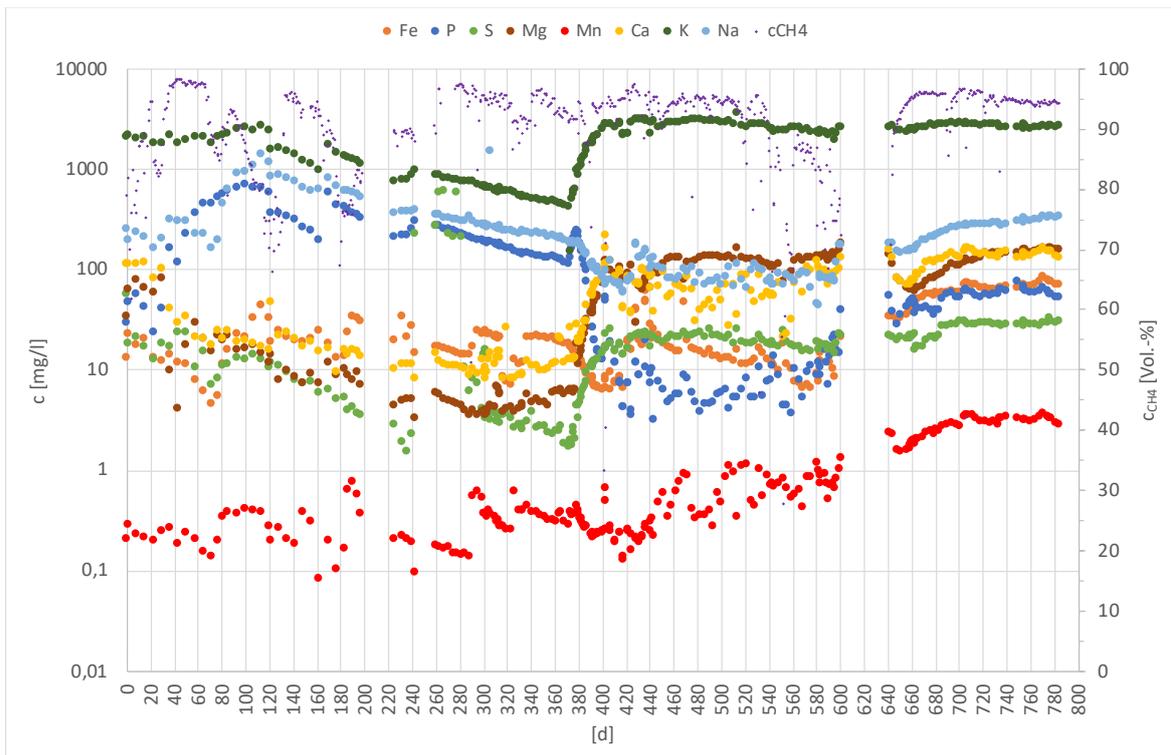
Die stufenweise Erhöhung der Raumbeladung bewirkt eine lineare Erhöhung der Methanbildungsrate (Abbildung 12). Allerdings variierte die MBR mit steigender Beladung zunehmend und ab  $23 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  ist im Verlauf eine größerer Abweichung zum theoretischen Wert (rote Linie  $\text{MBR}_{\text{th}}=0,25 \cdot \text{BR}$ ) zu beobachten. Als mögliche Ursache für die Abweichung zum theoretischen Wert sind Ungenauigkeiten in der Messtechnik aufgrund des sehr langen Betriebs (780 Tage) nicht vollständig auszuschließen. Bei  $22 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \text{ d})$  wurde der Trommelgaszähler getauscht und daher zeigten sich bereits verminderte Abweichungen. Eine Kalibration der MFC kann nur durch den Hersteller erfolgen und aufgrund nicht vorhandener Ersatzgeräte ein Austausch im Untersuchungszeitraum unmöglich. Die Abweichungen können auch durch das reale Verweilzeitverhalten und beispielsweise durch Randgängigkeiten der Gase hervorgerufen werden. Diese Fragestellung könnte Inhalt weiterer Optimierungsmaßnahmen und Anpassungen im Reaktordesign durch detaillierte Betrachtung der Strömungsmechanik sein.



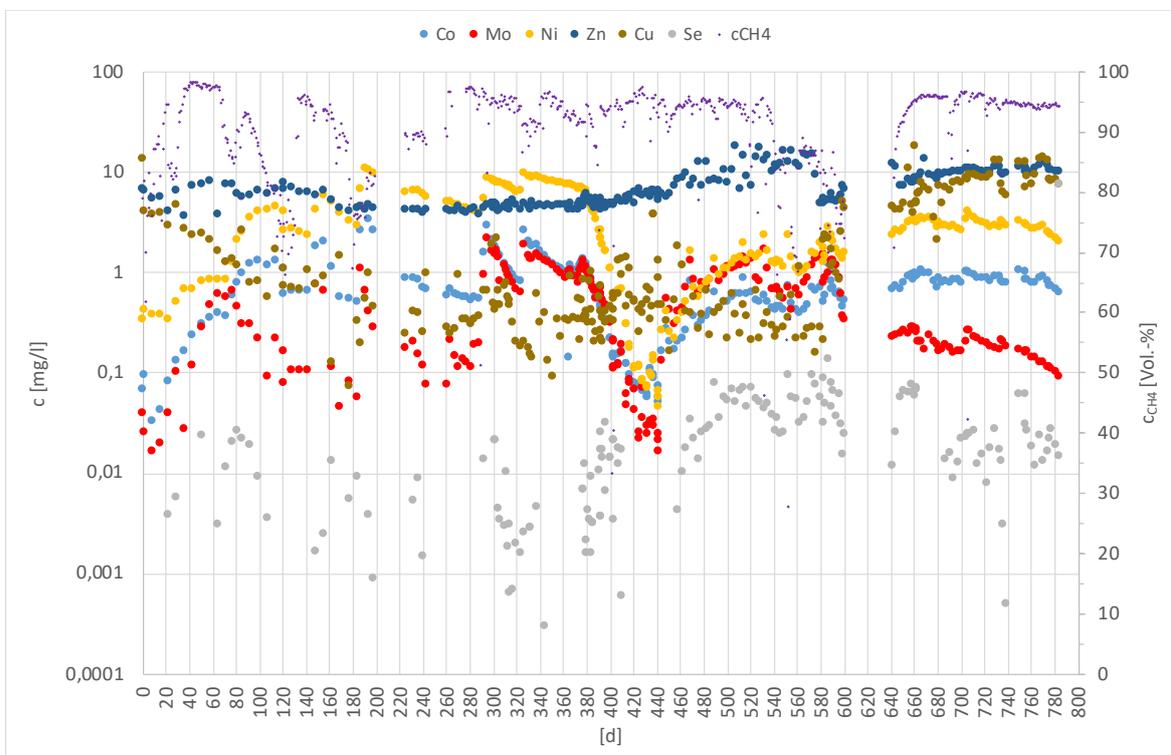
**Abbildung 12: Methanbildungsrate MBR und Verweilzeit Gas in Abhängigkeit der H<sub>2</sub>-Raumbeladung (optimiertes Rieselbettsystem im mesophilen Betrieb, RB4): Linearfunktion entspricht theoretischem (= stöchiometrischem) Wert, Datenpunkte = Messwerte**

### 2.1.2.3 Untersuchung der Prozesswasserzusammensetzung und speziell die Zugabe von Biogasanlagenablauf

Die Leistungsgrenze ist, ausgehend von den dargestellten Ergebnissen in Abschnitt 2.1.2.2, derzeit bei 29 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) mit einer MBR bis zu 6,77 Nm<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) erreicht. Allerdings ist das System in diesem hohen Leistungsbereich für Störungen sehr anfällig, insbesondere bezüglich des Ausfalls der Gaszufuhr, des Berieselungssystems, sowie im Hinblick auf ein vermindertes Nährstoffangebot. Besonders ein Langzeitbetrieb kann nur aufrecht erhalten bleiben, wenn die Milieubedingungen im optimalen Bereich konstant bleiben. Gerade für die Nährstoffe ist eine kontinuierliche Zugabe an Nähr-/Spurenelementlösung essenziell, um die stetige Verdünnung der Prozessflüssigkeit durch das in der Reaktion gebildeten Wasser zu verhindern. Mit der Steigerung der Gaszufuhr bzw. H<sub>2</sub>-Raumbeladung nimmt gleichzeitig die gebildete Wassermenge zu und der Verdünnungseffekt steigt. Das bedeutet demnach auch eine Erhöhung der Nährstoffzugaben (Zugabe in Form einzelner Elemente oder Multielementnährlösungen).



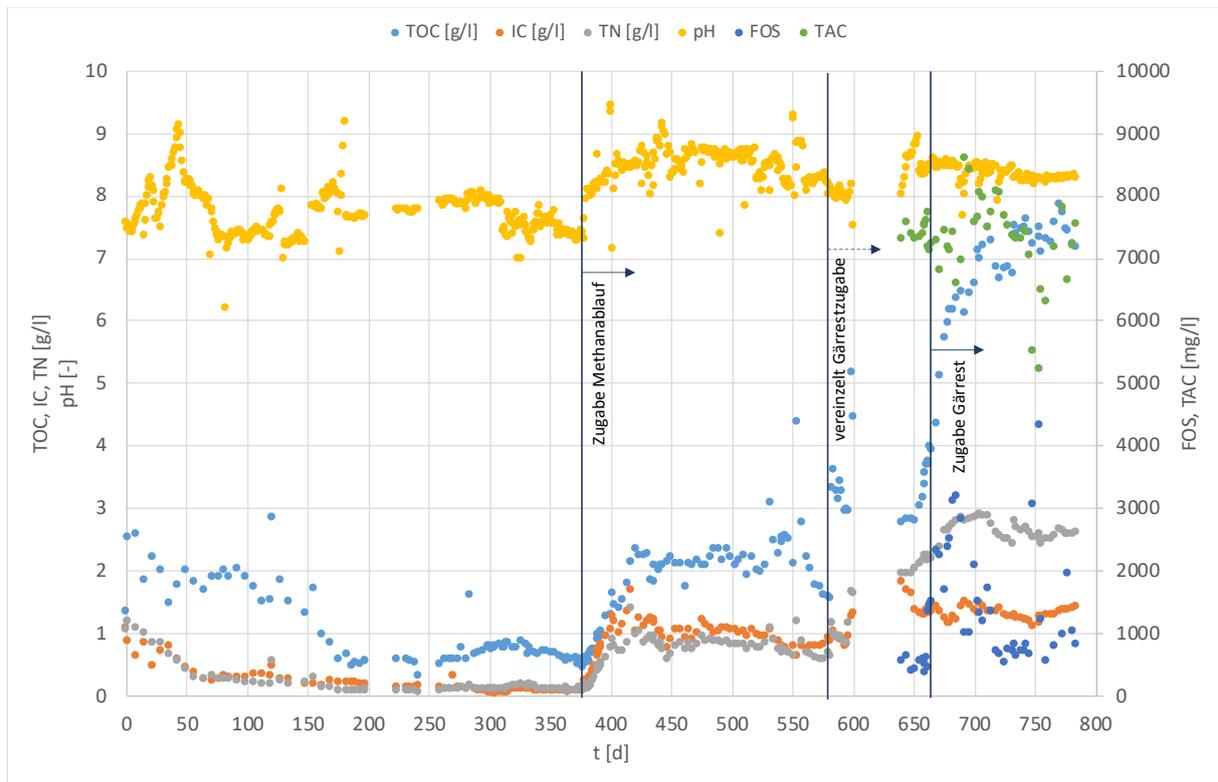
**Abbildung 13: Elementkonzentrationen an Fe, P, S, Mg, Mn, Ca, K und Na (gelöst) im Prozesswasser, sowie Konzentration an CH<sub>4</sub> im Produktgas (RB4)**



**Abbildung 14: Elementkonzentrationen an Co, Mo, Ni, Zn, Cu und Se (gelöst) im Prozesswasser, sowie Konzentration an CH<sub>4</sub> im Produktgas (RB4)**

Unter Beachtung hoher Methankonzentrationen im Produktgas (>95 Vol.-%) ist besonders zu Beginn eine hohe Konzentration an Elementen (Co, Mo, und Ni) durch die Zugabe von  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$ , sowie komplexer Nährstofflösungen günstig (Abbildung 13 und Abbildung 14). Zusätzlich bis Tag 78 wurde  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , bis Tag 110 auch  $\text{Na}_2\text{S}$  und rezirkuliertes, aufkonzentriertes Prozesswasser (DPW, vergleichbar mit RB1 Abschnitt 2.1.2.1), eingesetzt. Zwischen Tag 110 und Tag 160 wurden keine Nährstoffe zusätzlich eingetragen, so dass das Prozesswasser zunehmend verdünnt wurde (mit Absinken des TS-Gehalts von 1,37 Ma.-% kontinuierlich bis auf 0,34 Ma.-%) und die Konzentrationen der Elemente sanken, was sich mehr oder weniger bis zum 380. Tag etwa fortsetzte. In dieser Zeit erfolgten nur sehr vereinzelt Zugaben an Additiven oder Nährlösungen, die in der Zusammensetzung des Prozesswassers kaum nachweisbar waren (nur kurzfristige Änderungen bei P, K, S, Fe, Mn, Ni, Mo, Co; tendenziell aber alle Elemente sinkende Konzentration). Hohe  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen im Produktgas ab Tag 270-360 sind auch auf die Reduktion der  $\text{H}_2$ -Raumbeladung zurückzuführen (Abbildung 10).

Als Alternative zu speziellen Spurenelementlösungen wurde der potenzielle Einsatz von Prozesswasser bzw. Gärrest aus einer Biogasanlage als kostengünstige Variante für den Praxiseinsatz untersucht. Hierfür wurde (ab Tag 380) kontinuierlich Methanablauf aus einem Festbettreaktor einer zweistufigen Vergärung von Maissilage eingesetzt (Anlage zur Biogasgewinnung für die externe Methananreicherung, siehe Abschnitt 2.1.3.1). Zusätzlich ab Tag 445 wurde ergänzend noch eine Multielementnährstofflösung hinzugegeben, weil dieser Ablauf, bedingt durch die Nutzung von Maissilage, besonders für einige Spurenelemente geringe Konzentrationen aufwies (speziell Mo, Ni, Co starke Verminderung zwischen Tag 380 und 440, Abbildung 13 und Abbildung 14). Durch die Zugabe des Ablaufs steigt zudem die Konzentration an K, S, Mg, und Ca, sowie in Kombination mit einer komplexen Spurenelementlösung besonders Se und Zn im Prozesswasser. Gleichzeitig werden stabil hohe  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen im Produktgas erreicht.



**Abbildung 15: Konzentrationen an organischem Kohlenstoff (TOC), anorganischem Kohlenstoff (IC), Stickstoff (TN) sowie freie organischen Säuren (FOS) und Pufferkapazität/Karbonat (TAC) im Prozesswasser (RB4)**

Darüber hinaus hat die Nutzung von Methanablauf einen Effekt auf den pH-Wert bzw. begünstigt eine verbesserte Pufferung durch Erhöhung des anorganischen Kohlenstoffs bzw. Karbonats (Abbildung 15: IC, TAC) und Stabilisierung des Prozesses. Aus der Abbildung 15 wird zudem deutlich, dass die Stickstoffkonzentration bis zum 380. Tag stetig fiel und sehr lange auf niedrigem Niveau blieb. Das zeigt einen kontinuierlichen Verbrauch an Stickstoff an, welcher wahrscheinlich zum Biomasseaufbau genutzt wurde. Gleichzeitig enthielten die zugeführten Nährlösungen offenbar keinen oder nur unzureichend Stickstoff, was erst durch die Ablauf- bzw. Gärrestzugabe in größerer Menge erfolgte (ab Tag 380, sowie ab 580 einmalig bzw. ab Tag 660 regelmäßig).

Im Anschluss folgte etwa ab Tag 580 vereinzelt bzw. ab 659 regelmäßig die Verwendung von Gärrest aus einer Biogasanlage aus der Region, die überwiegend Rindergülle und Maissilage vergärt. Dieser musste zuvor einer Feststoffabtrennung unterzogen werden (TS von Original 7,82 Ma.-%). Eine Filterung mittels 2 mm Sieb zeigte sich schnell als unzureichend. So bewirkte der noch hohe Feststoff-/Faseranteil (TS 6,23 Ma.-%) wiederholt Verstopfungen des Berieselungssystems, insbesondere des Vorfilters und der Düsen, was wiederum die Störungen im Betrieb ab Tag 580 verursachte (Abbildung 10). Erneuter Eintrag an Feststoffen bzw. Fasern wurde verhindert, indem der Gärrest zuvor zentrifugiert wurde (TS 3,98 Ma.-%). Der Eintrag an Organik durch die Zugabe des Methanablaufs beeinflusste den Verlauf an TOC moderat (liegt auf Anfangsniveau; Abbildung 15) und mit der Verwendung von Gärrest sind die TOC-Werte im Prozesswasser deutlich gestiegen. Es handelt sich aber im Wesentlichen nicht um leicht abbaubare Stoffe, son-

dem nicht weiter verwertbare Organik bzw. vermutlich Mikroorganismenschlamm. Einen nennenswerten Mehrertrag an Biogas durch diesen Organikeintrag konnte nicht festgestellt werden (Anteil des aus dem Gärrest produzierten Gases an der gesamten Produktgasmenge von max. 0,2 %). Die Elementkonzentrationen im Prozesswasser, speziell Cu und Mn, auch P und Fe sowie Ni und Co (Abbildung 13 und Abbildung 14) stiegen durch die Verwendung von Gärrest deutlich, so dass eine konstant hohe Produktgasqualität ( $c\text{CH}_4 > 95 \text{ Vol.-%}$ ) sichergestellt werden konnte und selbst Störungen in der Gaszufuhr nur sehr kurzzeitige Schwankungen verursachten.

In Tabelle 5 werden die Konzentrationsbereiche aller betrachteter Elemente zusammengefasst, welche in zwei Rieselbettsystemen (RB4, RB1 mesophiler Betrieb) ermittelt wurden. Diese Werte werden Werten aus der Literatur gegenübergestellt. Zu beachten sei, dass der in den Studien angegebene Konzentrationsbereich je nach Quelle stark variiert, dass diese Werte teilweise nur einmalige Messungen beinhalten und keinen längeren Untersuchungszeitraum abbilden, sowie nicht eindeutig angegeben wurde, ob die Elemente im Prozesswasser in gelöster Form oder als Gesamtkonzentration vorliegt. Wie bereits im Vergleich der Werte aus Tabelle 3 (für thermophil) und Tabelle 4 zu sehen ist, sind für das optimierte System mit einer feinverteilten Berieselung (RB4) geringere Konzentrationen erforderlich (Abschnitt 2.1.2.2). Ausnahme bilden P und S, da anfangs vermehrt  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  zugegeben wurde.

**Tabelle 5: mittlere Elementkonzentrationen (gelöst) im Prozesswasser (mesophiler Betrieb RB1 und optimiertes System RB4, cCH<sub>4</sub> >95 Vol.-%), grün: Makronährstoffe, blau: wichtige Mikronährstoffe/Spurenelemente; Werte in Klammern zeigen den ermittelten Konzentrationsbereich; sowie Literaturwerte [ (Rosenwinkel, 2015); (Rachbauer, 2016); (Strübing, 2017); (Schattauer, 2011); (Burkhardt K. B., 2015); (Burkhardt J. B., 2017); (Zandvoort, 2006)]**

Elemente	Konzentration [mg/l]		andere Studien
	RB4	RB1 (mesophil)	
Al	1,8 (0,7 - 6)	5,5 (1,7 - 21)	0,01 - 16,95
B	4,6 (0 - 29)	6,8 (3 - 15)	0,01 - 3,63
Ca	63 (8 - 163)	57 (8 - 325)	0,54 - 265
Cd	0,003 (0 - 0,02)	0,002 (0 - 0,01)	
Co	0,7 (0,06 - 2)	1,1 (0,35 - 2)	0,0006 - 20
Cr	0,06 (0,01 - 0,8)	0,2 (0,07 - 1)	0,005 - 50
Cu	3 (0,09 - 18)	2 (0,17 - 18)	0,02 - 64
Fe	33 (6 - 74)	39 (12 - 234)	0,3 - 200
K	2166 (492 - 3214)	1899 (1087 - 2986)	35 - 303,6
Mg	63 (4 - 146)	33 (1 - 169)	11,96 - 56
Mn	1,1 (0,13 - 3,6)	0,9 (0,09 - 6)	0,005 - 55
Mo	0,4 (0,02 - 1,7)	1,1 (0,12 - 5,5)	0,001 - 50
Na	240 (58 - 1528)	560 (88 - 1079)	56,2 - 350,28
Ni	3,1 (0,07 - 8,6)	5,4 (1 - 11)	0,005 - 12,29
P	96 (3 - 465)	100 (10 - 279)	5,83 - 202,84
Pb	0,09 (0 - 0,2)	0,1 (0 - 0,3)	0,02 - 200
S	38 (2 - 599)	27 (17 - 76)	0,64 - 48,10
Se	0,01 (0 - 0,07)	0,06 (0 - 0,17)	0,004 - 0,79
Sn	0,01 (0 - 0,02)	0,07 (0 - 0,3)	
Tl	0,003 (0 - 0,03)	0,002 (0 - 0,02)	
Zn	7,4 (4 - 18)	12,6 (7 - 19)	0,03 - 11
W			0,018 - 18,3

Der Einsatz von Methanablauf bzw. flüssigem (feststofffreiem) Gärrest einer Biogasanlage zur Regulierung des Nährstoffbedarfs und Pufferung zeigte bereits eine rasche Stabilisierung des Prozesses und der Produktgasqualität. Eine Aussage zur genauen Zugabemenge /-häufigkeit insbesondere für höhere H<sub>2</sub>-Raumbeladungen bis hin zur ermittelten Leistungsgrenze, bei der die prozessinterne Wasserbildung einen größeren Einfluss auf das Prozesswasser hat, ist noch nicht abgeschlossen. Somit ergeben sich noch offene Fragestellungen

- inwiefern durch eine Optimierung hinsichtlich Gärrestmenge die Leistung (ausgedrückt als MBR bzw. beeinflusst durch die H<sub>2</sub>-Raumbeladung oder Gasverweilzeit) über den ermittelten Wert aus Abschnitt 2.1.2.2 hinaus noch weiter gesteigert werden kann
- ob der Nährstoffbedarf allein über Gärrest abgedeckt werden kann

- in welchem Umfang der Gärrest, insbesondere bei großen Austauschvolumina und im Vergleich zur Prozessflüssigkeit höheren Gehalts an TS, durch vermehrten Eintrag an Feststoffen negative Auswirkungen auf den Langzeitbetrieb und speziell auf eine störungsfreie Berieselung hat
- und wie hoch insgesamt das Einsparpotenzial für den Praxisbetrieb unter Annahme einer vollständigen Substitution benötigter kommerzieller Nähr-/Spurenelementlösungen durch den Einsatz von Gärrest ist.

Diese Fragestellungen können Inhalt weiterführender Untersuchungen in einem möglichen Folgeprojekt sein.

### **2.1.3 Versuchsbetrieb I. externe Methananreicherung – Arbeitspaket 2**

Wesentliche Charakteristik in der externen Methananreicherung ist, dass ein bereits erzeugtes Biogas, einer weiteren Konversionsstufe zugeführt wird, in welcher das im Biogas enthaltene CO<sub>2</sub> zusammen mit H<sub>2</sub> als Edukt mikrobiell zu Methan umgesetzt werden. Voraussetzung ist eine hohe Prozessflexibilität, da, trotz Fluktuationen in der Verfügbarkeit an Substraten und Energie, während des Anlagenbetriebes kontinuierlich ein hochqualitatives Produktgas erzeugt werden sollte. Ein kontinuierlicher Prozess erfordert somit eine kontinuierliche Lieferung/Bereitstellung von Biogas.

Ziel der Laboruntersuchungen war es, über einen kontinuierlichen, langzeitlichen Betrieb des Rieselbettsystems zur externen Methananreicherung die Leistungsfähigkeit zu bestimmen sowie Prozess- und Leistungsgrenzen zu ermitteln. Die technischen Anforderungen an einen optimalen Prozessverlauf waren hier zu berücksichtigen. Parallel sollten prozessrelevante Parameter identifiziert und prozessbegünstigende Einstellungen ermittelt werden. Die Prozessflexibilität sollte nachgewiesen und ermittelte Grenzen aufgezeigt werden.

#### **2.1.3.1 Versuchsaufbau und Betrieb des Rieselbettsystems zur externen Methananreicherung**

Der Rieselbettreaktor zur externen Methanisierung war zunächst im Aufbau identisch zu dem mit Reingasen arbeitenden System (vgl. Abschn. 2.1.2), unterschied sich jedoch zum Teil in der Peripherie. Innerhalb des Untersuchungszeitraums erfolgten einige technische Optimierungen, so dass auch während des Betriebs kleinere Anpassungen vorgenommen wurden.

Ein wesentlicher Unterschied bestand hier in der Erzeugung, Bereitstellung und Zuführung des Biogases. Das Rohbiogas wurde über den Reaktorkopf mit einer Schlauchpumpe (Heidolph Pumpdrive 5201) in den Reaktor gefördert, wobei zuvor mittels Gaszähler (Ritter Trommelgaszähler TG0.5/5 mit Impulsgeber) der Volumenstrom aufgezeichnet und überprüft wurde.

Das Biogas wurde in einer zweistufigen Vergärung von Maissilage erzeugt. Die Maissilage wurde in einem Perkolationsprozess hydrolysiert. Das produzierte Hydrolysat wurde dann in einer zweiten Prozessstufe, der Methanisierung, zu Biogas umgewandelt. Die Methanisierung erfolgte in

einem Festbettreaktor. Eine kontinuierliche Überwachung des Biogasprozesses sowie ein regelmäßiger Substratwechsel waren Voraussetzung, um die Biogasproduktion stabil zu halten. Um eventuelle Schwankungen in der Biogasproduktion nicht unmittelbar auf den Rieselbettprozess zu übertragen und Prozessstörungen hervorzurufen, erfolgte eine Zwischenspeicherung des Rohbiogases in 250l-Gasbeuteln (Fa. Tesseraux). Die Zusammensetzung des bereitgestellten Rohbiogases wurde automatisch, im 2-Stunden-Takt, analysiert (Gasanalysator: Pronova SSM6000). Je nach CO<sub>2</sub>-Konzentration bzw. aktuellem CO<sub>2</sub>-Volumenstrom wurde der Volumenstrom des zugeführten Wasserstoffs durch die automatische Gassteuerung angepasst. Das zugeführte Rohbiogasvolumen wurde dafür über einen Input-Gaszähler erfasst und über einen Impulsgeber aufgezeichnet. Die normierte, kontinuierliche Wasserstoffzufuhr erfolgte mittels eines Massendurchflussreglers (Brooks 4800, MFC). Die Mischung beider Eduktgase erfolgte im Kopf des Reaktorsystems (Abbildung 16).

Die Berieselungsrate betrug während der gesamten Versuchsdauer ca. 0,03 bis 0,05 IPW/(IRB\*h). Die Berieselung wurde zu Beginn so eingestellt, dass jeweils nach einer 15-minütigen Pause ca. 1000 ml Prozesswasser mit einer Pumpeneinstellung von etwa 100 ml pro Minute verrieselt wurden. Im Verlauf der Untersuchungen erfolgte eine bauliche Anpassung der Berieselung durch den Austausch der rotierenden, mit Auskerbungen versehene Rinne mit den feinverteilenden Düsen, wie sie bereits in RB4 eingesetzt wurden. Ebenso wurde die Schlauchpumpe durch eine leistungsstärkere Membranpumpe ersetzt und äquivalent zum RB4 mit einem Vorfilter ergänzt.

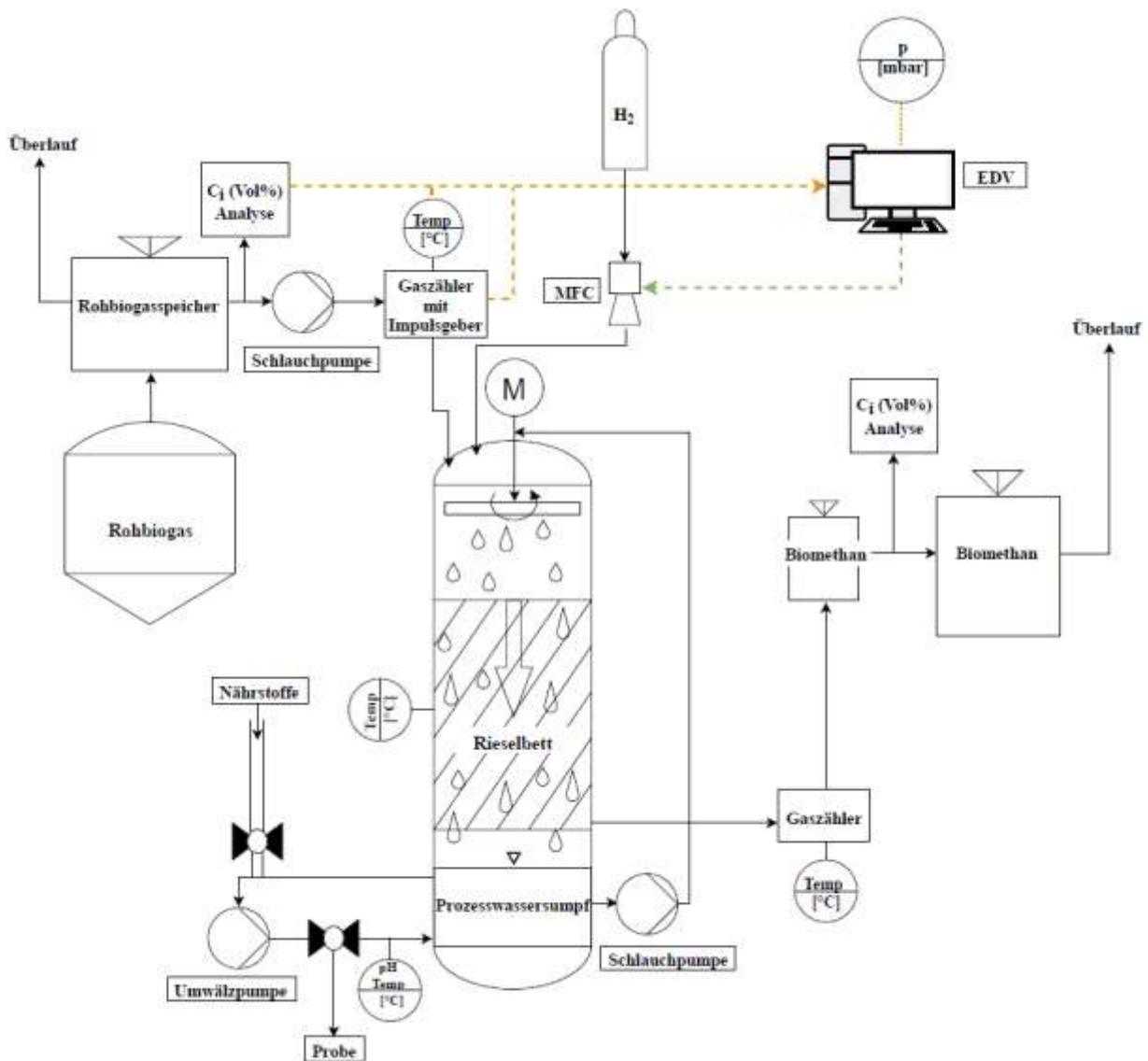


Abbildung 16: Versuchsstand externe Methananreicherung (schematisch) [Quelle: (Horn, 2019)]

### 2.1.3.2 Entwicklung und Installation einer substratabhängigen Prozessregelung und –steuerung (AP 2.5)

Rohbiogas kann in seiner Zusammensetzung und den Anteilen der einzelnen Komponenten z.T. stark variieren. Um eine effektive Methananreicherung im Rieselbett zu erreichen sowie eine konstant hohe Produktgasqualität zu gewährleisten, wird eine ständige Anpassung der Wasserstoffdosierung an den mit dem Biogas eingetragenen CO<sub>2</sub>-Volumenstrom erforderlich. Um den Prozess der externen biokatalysierten Methananreicherung von Rohbiogas weiter zu optimieren und einen hochleistungsfähigen Prozess zu gewährleisten, war die Entwicklung und Implementierung einer Gassteuerung, in Form einer automatisierten Wasserstoffdosierung zwingend erforderlich, welche in Abhängigkeit vom CO<sub>2</sub>-Gehalt des Rohbiogases den H<sub>2</sub>-Volumenstrom regelt. Damit

sollte erzielt werden, dass auf Fluktuationen in der Biogaszusammensetzung zeitnah reagiert werden kann und diese Fluktuationen nicht auf das Produktgas übertragen werden.

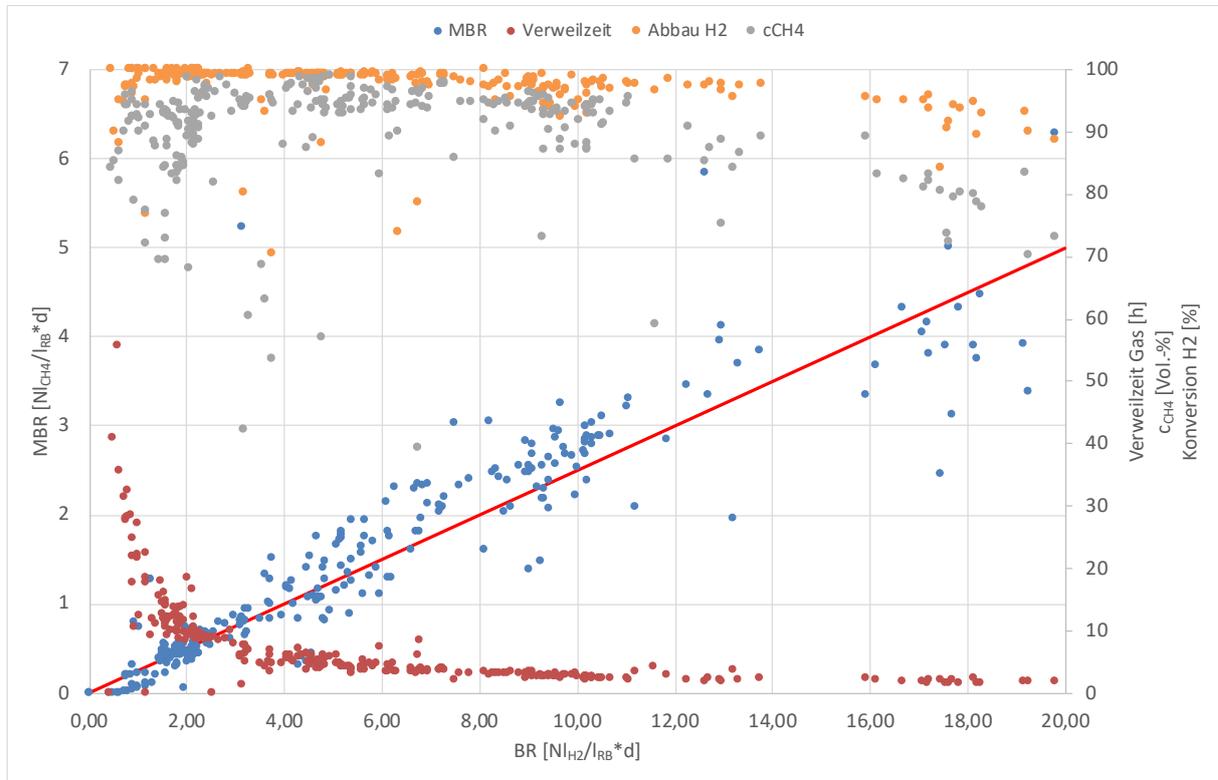
### 2.1.3.3 Leistungsfähigkeit des Rieselbettsystems zur externen Methananreicherung (AP 2.4)

Im kontinuierlichen Betrieb des Rieselbettreaktors zur externen Methananreicherung erfolgte mit Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Eintrags mit dem Biogas eine annähernd stufenweise Steigerung der H<sub>2</sub>-Raumbeladung von 0,5 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) auf 11 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d). Die Verweilzeit des Gases wurde dabei von 41 h auf bis zu 2,2 h reduziert. Unter Gewährleistung einer hohen Produktgasqualität (cCH<sub>4</sub> ≈ 95 Vol.-%) wurde eine maximale Methanbildungsrate von 3,3 Nm<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) erreicht (Abbildung 17). Die maximale Methankonzentration mit 99,1 Vol.-% wurde bei einer H<sub>2</sub>-Raumbeladung von etwa 5 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) erreicht.

Es wurden auch höhere MBR unter weiterer Steigerung der Raumbeladung bis auf 19,8 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) (und geringerer Verweilzeit bis 1,68 h) bestimmt, allerdings waren diese Werte gleichzeitig mit verminderter H<sub>2</sub>-Konversion und Methankonzentration im Produktgas (etwa 70 bis 90 Vol.-%) verbunden. Wie aus Abbildung 17 hervorgeht, lag mit Steigerung der H<sub>2</sub>-Raumbeladung von 0,5 auf 13,8 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) eine annähernd lineare Erhöhung der Methanbildungsrate vor. Mit weiterer Steigerung der H<sub>2</sub>-Raumbeladung bzw. weiterer Reduzierung der Gasverweilzeit auf < 2 h zeigte sich ein verminderter Anstieg in der Methanbildungsrate sowie eine geringere H<sub>2</sub>-Konversion, was auf die Näherung an die Leistungsgrenze unter den gegebenen Bedingungen schließen lässt.

Möglicherweise wurde aufgrund der Verweilzeitverteilung (vgl. Abbildung 17) kein idealer Plug-flow mehr im Rieselbett erreicht, so dass es zur Verringerung des Umsatzes bei hohen Raumbeladungen bzw. hohen MBR, sowie kurzen Gas-Verweilzeiten kam. Mittels Verweilzeitanalyse und anschließender strömungstechnischer Optimierung in Richtung plug-flow könnte dieses Verhalten zukünftig in einem möglichen Folgeprojekt ausführlicher untersucht werden.

Der limitierende Faktor für das Erreichen sehr hoher Raumbeladungen war die Bereitstellung großer Mengen an Biogas (> 1000 NI<sub>Biogas</sub>/d; cCO<sub>2</sub> ca. 20 Vol.-%), was über die vorgeschaltete zweistufige Anlage bzw. Erweiterung der Gasspeicher nicht ausreichend über mehrere Tage realisierbar war. Die Steigerung der H<sub>2</sub>-Raumbeladung bis auf 19,8 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>RB</sub> d) wurde durch die zusätzliche Nutzung des kohlendioxidreichen Hydrolysegases (cCO<sub>2</sub> 35-45 Vol.-%) erreicht. Jedoch war eine hohe Produktgasqualität (cCH<sub>4</sub> ≈ 95 Vol.-%) nicht mehr gewährleistet, da unter anderem ein Lufteintrag in das Hydrolysesystem aufgrund des regelmäßigen Substratwechsels nicht auszuschließen war. Eventuell lag N<sub>2</sub> im Biogas bzw. letztlich auch als Bestandteil im Produktgas mit vor, doch ein Nachweis des Inertgases war über die vorhandenen installierten Messsysteme nicht möglich. Schließlich erfolgte eine Beimischung von reinem CO<sub>2</sub> zum Rohbiogas, so dass ein Gas mit durchschnittlich 30 Vol.-% CO<sub>2</sub> in die externe Methananreicherung geleitet werden konnte. Die unterschiedlichen CO<sub>2</sub>-Anteile haben einen Einfluss auf die Gasverweilzeit, so dass anzunehmen ist, dass bei einer Zusammensetzung von etwa 50 Vol.-% CO<sub>2</sub> im Eduktgas und einer vergleichsweise höheren Gasverweilzeit die Produktgasbildung effektiver ist.

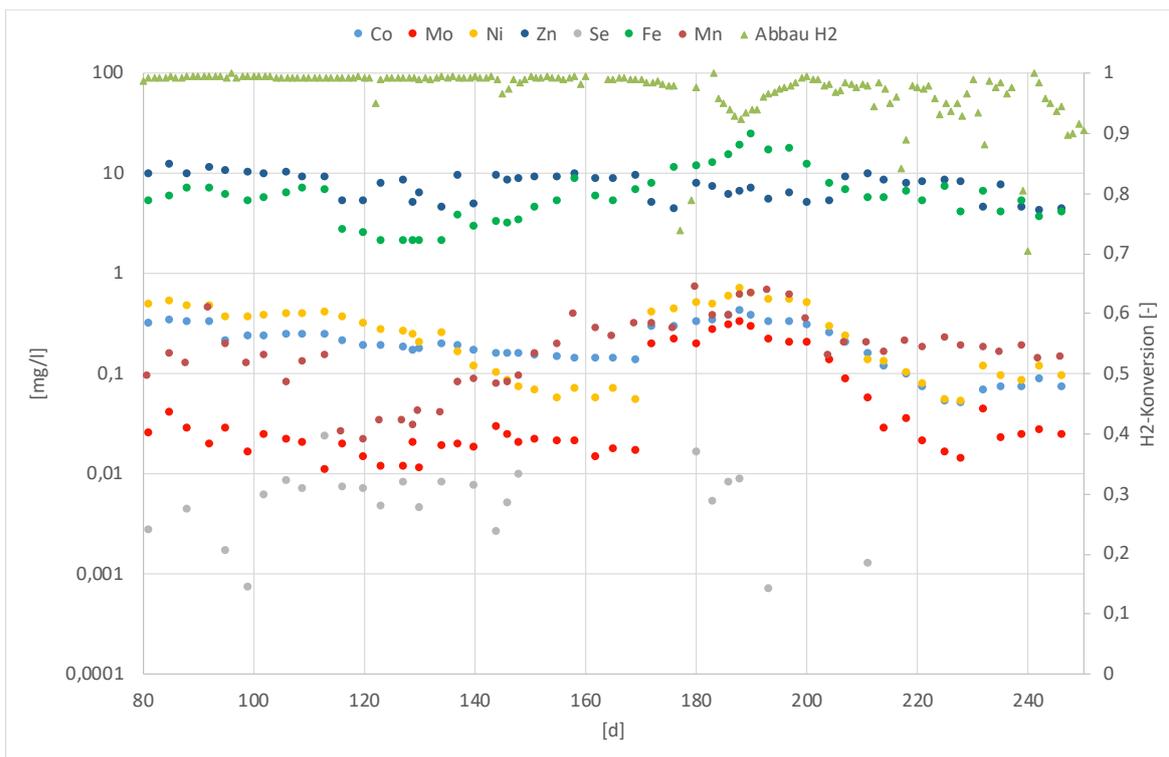


**Abbildung 17: Methanbildungsrate MBR (Linearfunktion entspricht theoretischem (= stöchiometrischem) Wert, Datenpunkte = Messwerte), Konzentrationen an CH<sub>4</sub> im Produktgas, H<sub>2</sub>-Konversion und Gasverweilzeit in Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>-Raumbeladung in der externen Methananreicherung**

Zunehmende Instabilitäten und verminderte Produktbildung entstanden vermutlich auch infolge nicht optimaler Milieubedingungen insbesondere niedriger oder zunehmend sinkender Konzentrationen an Nährstoffen (besonders Stickstoff) und essenziellen Elementen. In Abbildung 18 werden die Konzentrationen ausgewählter Elemente im zeitlichen Verlauf dargestellt sowie in Tabelle 6 zusammengefasst. Bei der Betrachtung der Werte aus Tabelle 6 fällt auf, dass speziell die Elemente Fe, Mn, Co, Mo, Ni und Se im unteren Konzentrationsbereich bzw. sogar niedriger als die im optimierten Rieselbettsystem, ermittelte Werte liegen, welches mit Reingasen betrieben wurde (RB4) (vgl. Tabelle 5). Somit wird vermutet, dass die Elementkonzentrationen des Prozesswassers für die Mikroorganismen nicht im optimalen Bereich liegen und für die Realisierung eines stabileren Systems mit Erreichen höherer Leistungen regelmäßige und höhere Zugaben von Nährstoffen erforderlich wären. An den Versuchstagen 130 sowie von 170 bis 193 wurden unregelmäßig Nährlösungen sowie ab Tag 200 vereinzelt auch Methanablauf (vgl. Abschnitt 2.1.2.3) zugegeben, so dass die Konzentrationen der wichtigen Elemente Mo, Ni, Co, Fe, Mn gesteigert werden konnten (Abbildung 18).

**Tabelle 6: mittlere Elementkonzentrationen (gelöst) im Prozesswasser in der externen Methananreicherung (RB2)**

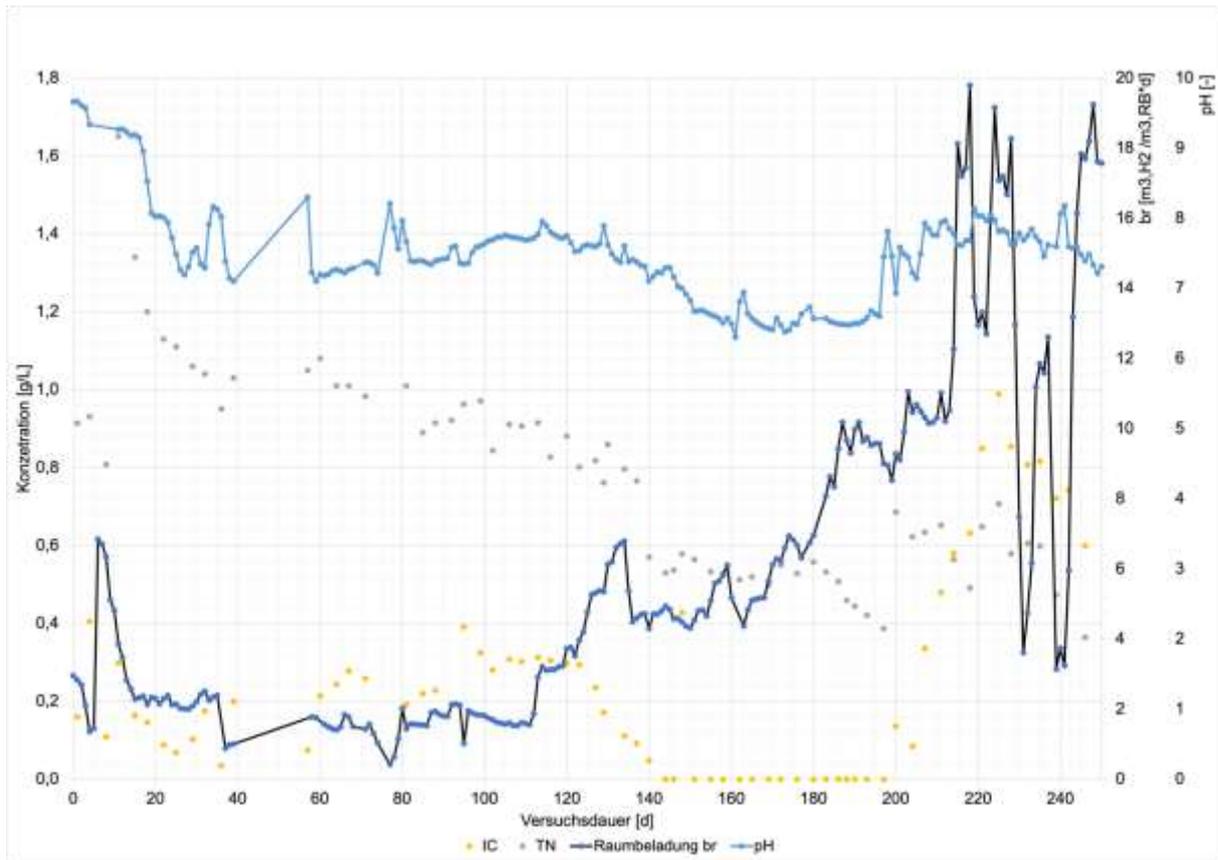
	Konzentration in mg/l	
	insgesamt	speziell bei hoher Raumbe- ladung und geringerem Um- satz
Fe	2 - 45	3 - 5
Mn	< 1	0,2
Co	0,05 – 0,4	0,05 - 0,1
Ni	0,05 – 0,7	0,05 – 0,13
Zn	4,3 - 24	4,3 - 8
Mo	0,01 – 0,3	0,01 – 0,04
Se	< 0,02	nicht mehr nachweisbar



**Abbildung 18: Elementkonzentration (gelöst) im Prozesswasser in der externen Methananreicherung**

Gleichzeitig jedoch waren die Stickstoffkonzentrationen über die gesamte Versuchsdauer sehr niedrig und konnten am Tag 200 kurzzeitig durch die Zugabe des Methanablaufs erhöht werden (Abbildung 19). Der gleiche zeitliche Verlauf ist bei den Werten für den anorganischen Kohlenstoff

bzw. Karbonat (IC) erkennbar. Dieser sinkt im Prozesswasser verstärkt ab Tag 120 mit gleichzeitiger Steigerung der Raumbeladung und ab Tag 200 wird durch Methanablauf IC zugeführt, so dass zusätzlich durch die verbesserte Pufferung eine Erhöhung bzw. Stabilisierung des pH-Wertes erreicht wurde ((Abbildung 19). Daher sind für die geringeren H<sub>2</sub>-Konversion trotz höherer Konzentrationen an den wichtigen Spurenelementen (Abbildung 18) vermutlich besonders die niedrigen Konzentrationen an Stickstoff und fehlender Puffer im Prozesswasser ursächlich.



**Abbildung 19: IC und N**

Der Einsatz von Gärrest aus einer Biogasanlage im System mit Reingasen (AP1, Abschnitt 2.1.2.3) erfolgte parallel bzw. gegen Ende der Untersuchungen von AP2, so dass die Erkenntnisse in diesen Versuchsbetrieb nicht mehr mit einfließen konnten. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die Pufferwirkung und Nährstoffversorgung sich vergleichbar positiv auf den Prozess und die Produktgasbildung auswirken.

### 2.1.4 Versuchsbetrieb II. interne Methananreicherung - Arbeitspaket 3

Im Rahmen des Vorhabens wurde das Prinzip der internen Methanisierung bzw. -anreicherung im Rieselbettssystem im Labor erprobt. Das Prinzip der internen Methananreicherung wäre über eine Umrüstung/Upgrade bestehender Biogasanlagen anwendbar, würde eine Beschickung der Anlagen mit konventionellen/üblichen Substraten erlauben und je nach Verfügbarkeit von „regenerativem“ H<sub>2</sub> eine temporäre Produktion von Biomethan erlauben. Bei Nicht-Verfügbarkeit von Überschussenergie würde die Anlage weiterhin als herkömmliches Biogassystem agieren.

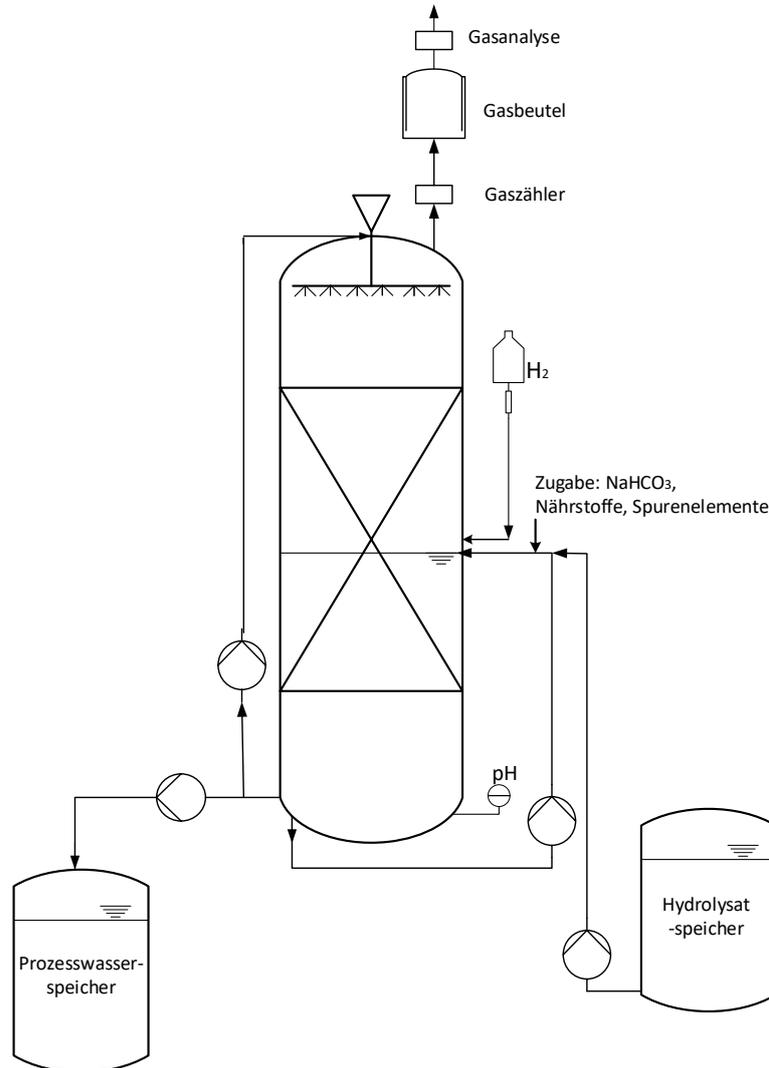
Die Kopplung der Biogasproduktion und Methananreicherung in einem Reaktor ist aufgrund des kontinuierlichen Säureeintrags, der Fluktuation in der Substratqualität und der steten Prozesswasserverdünnung in der Aufrechterhaltung eines dauerhaften und belastbaren Betriebes sehr komplex. Die wesentliche und absehbare Schwierigkeit der internen Methananreicherung liegt somit in der Prozessstabilisierung, -kontrolle und -steuerung. Um hohe Methangaserträge und Produktgasqualitäten zu erzielen, ist eine, entsprechend des verfügbaren CO<sub>2</sub>, annähernd stöchiometrische Dosierung des Wasserstoffs notwendig. Da die Zusammensetzung und Konzentration des Substrates (Hydrolysat) variiert, variiert auch die CO<sub>2</sub>-Verfügbarkeit im System, so dass dementsprechend eine Anpassung des H<sub>2</sub>-Volumenstroms erfolgen muss. Detaillierte Substrat- und Prozesscharakterisierungen, welche zu einem höheren Prozessverständnis sowie zur Identifizierung bestimmter Schlüsselparameter beitragen, sind hier unerlässlich und eine weitere wesentliche Arbeitsaufgabe. Des Weiteren sollte über die Ermittlung wesentlicher Prozessparameter und die Bestimmung bzw. Festlegung von Randbedingungen für den Prozessbetrieb eine Bewertung des Prozesses hinsichtlich der generellen Machbarkeit und im Weiteren einer großtechnischen Einsetzbarkeit (GICON<sup>®</sup>) erfolgen.

Grundlage der im Rahmen des Projektes zu untersuchenden internen Methanisierung bildet ein zweistufiger Biogasprozess, in dem in der ersten Prozessstufe aus einem festen Substrat ein flüssiges Hydrolysat erzeugt wird. Das Hydrolysat wird nachfolgend in der Methanisierungsstufe mikrobiell zu Biogas verstoffwechselt, welches wiederum simultan durch Zudosierung von Wasserstoff zu einem hochqualitativen Biomethan konvertiert wird.

Für die Hydrolyse wurde ein Perkolationsverfahren genutzt. Um ein möglichst hochkonzentriertes Hydrolysat herzustellen und über den Versuchszeitraum ähnliche Hydrolysatqualitäten zu garantieren, wurde ausschließlich Maissilage als Festsubstrat eingesetzt. Die Inbetriebnahme und das Einfahren der Hydrolyse nahmen 2 Monate in Anspruch (AP 3.1).

Zeitgleich erfolgten der Aufbau des Versuchsstandes (Abbildung 20) sowie die Inbetriebnahme des Rieselbettreaktors zur internen Methananreicherung (AP 3.2). Die Besonderheit in der Einfahrphase und im Betrieb des RB zur internen Methananreicherung lag hier in der Anpassung der bereits immobilisierten Mikroorganismen an das Hydrolysat, so dass neben dem gewünschten hydrogenotrophen Stoffwechsel zur CH<sub>4</sub>-Anreicherung auch die stufenweise Degradation der organischen Flüssigkeit über den acetoklastischen Weg ablaufen kann.

### 2.1.4.1 Versuchsaufbau und Betrieb des RB zur internen Methananreicherung



**Abbildung 20: Versuchsaufbau interne Methanisierung (schematisch)**

Die Versuchsanlage bestand im Kern aus einem Rieselbettreaktor (siehe Abbildung 20). Das hier genutzte Rieselbettsystem aus dem Bestand der BTU CS wurde zunächst bautechnisch und apparatetechnisch an die Anforderungen für den Betrieb angepasst. Es erfolgte eine Prüfung und ggfs. Kalibration von Geräten sowie eine Dichtigkeitsprüfung des Reaktors. Für den kontinuierlichen Betrieb des Rieselbettreaktors wurde das Hydrolysat in einem Hydrolysat-speicher bereitgestellt, von dem aus eine quasi-kontinuierliche, dosierte Beschickung des Rieselbettreaktors über eine Schlauchpumpe (Fa. Heidolph) erfolgte. Die Zugabe des Hydrolystats erfolgte in das Prozesswasser, um eine schädigende Wirkung durch die enthaltenen organischen Säuren auf die immobilisierten Mikroorganismen zu vermeiden bzw. abzumildern. Über die Kreislaufführung des Prozesswassers und Intervall-Berieselung war ein Kontakt der Intermediate mit den Immobilisierten MO als auch mit dem zugeführten Wasserstoff gegeben. Der Austrag von Prozesswasser aus dem Rieselbettsystem wurde ebenfalls quasikontinuierlich,

entsprechend des Beschickungsintervalls durchgeführt. Der Volumenstrom des abgeführten Prozesswassers berücksichtigte auch das Reaktionswasser, mit dem Ziel, den Prozesswasserstand im Rieselbettreaktor konstant zu halten und eine Flutung des Rieselbettes zu unterbinden.

Mit Inbetriebnahme des Reaktors zur internen Methananreicherung wurde das Füllkörperbett zu ca. 50 % mit Prozesswasser geflutet, so dass der untere Reaktorteil als Festbettreaktor zur anaeroben Umsetzung der Intermediate im Hydrolysat agierte und im oberen Teil, dem eigentlichen Rieselbett, die Gasphase mithilfe von zudosiertem Wasserstoff an Methan angereichert wurde. Mit der partiellen Flutung des Rieselbettes wurde über die Erhöhung des Prozesswasservolumens im System und somit der mittleren hydraulischen Verweilzeit des Hydrolysats im System ein höherer Abbaugrad an organischer Substanz angestrebt und gleichzeitig der Einfluss der Intervallbeschickungen auf die Milieubedingungen gemildert.

Das abgezogene Prozesswasser wurde in einem weiteren Speicherbehälter aufgefangen und bei Bedarf in den Perkolationsprozess rückgeführt. Der Reaktorbetrieb erfolgte unter mesophilen Bedingungen bei 37 °C. Die Berieselungsrate lag bei 24 l/d, wobei stündlich berieselt wurde.

Während der Inbetriebnahme erfolgte zunächst einmal täglich eine sehr geringe Hydrolysatzudosierung ( $BR_{CSB}: 0,5 \text{ kg}_{CSB}/\text{m}^3_{RB}\cdot\text{d}$ ) sowie Prozesswasserzirkulation durch Berieselung um eine Adaption der Mikroorganismen an die jeweiligen Milieubedingungen zu ermöglichen. Mit einsetzender Biogasbildung erfolgte auch eine Zudosierung von Wasserstoff, welche anfänglich auf der Produktgasanalyse basierte. Die Abhängigkeit der Wasserstoffzugabe vom Substrat(Hydrolysat)gehalt an Kohlenstoff wurde empirisch ermittelt, da mit einer rein stöchiometrischen Herangehensweise keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden konnten.

Im kontinuierlichen Betrieb des Rieselbettsystems (AP 3.3) erfolgte die Beschickung des Reaktors mit Hydrolysat unter der Vorgabe der stufenweisen Erhöhung der Raumbeladung an Organik und dementsprechenden Erhöhung der Wasserstoff-Raumbeladung bis zur Beladungsgrenze. Mit der Ermittlung wesentlicher Betriebsbedingungen sollte ein langfristig stabiler Betrieb gewährleistet werden. Im Vordergrund standen die Stabilisierung des Prozesses hinsichtlich der pH-Verhältnisse sowie die Dosierung des Wasserstoffs zur Erreichung einer hohen Produktgasqualität ( $\text{CH}_4 > 90 \text{ Vol-\%}$ ).

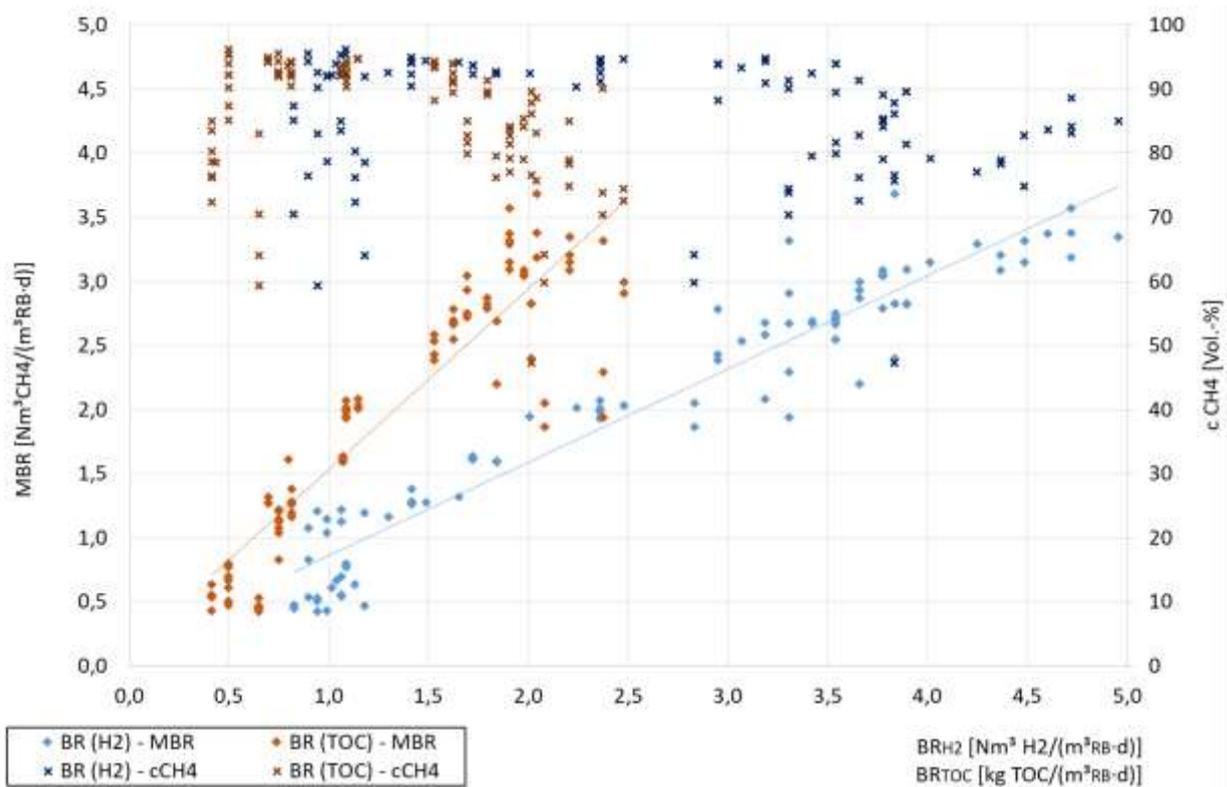
#### **2.1.4.2 Leistungsfähigkeit des Rieselbettsystems zur internen Methananreicherung**

Im Untersuchungszeitraum erfolgte eine stufenweise Steigerung der Raumbeladung an CSB auf bis zu  $9,5 \text{ kg}_{CSB}/(\text{m}^3_{RB}\cdot\text{d})$  bzw. an TOC auf bis zu  $2,5 \text{ kg}_{TOC}/(\text{m}^3_{RB}\cdot\text{d})$ . Angepasst an die stufenweise Erhöhung der Beladung an Organik wurde die Raumbeladung an  $\text{H}_2$  auf bis zu  $4,7 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{RB}\cdot\text{d})$  gesteigert. Unter diesen beschriebenen Beladungsbedingungen wurde eine maximale Methanbildungsrate von  $3,5 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/(\text{m}^3_{RB}\cdot\text{d})$  erzielt (vgl. Abbildung 21).



**Abbildung 21: Steigerung der Raumbeladung und Produktbildungsrate (MBR) über der Versuchszeit sowie berechnete theoretische MBR aus der organischen Fracht (CSB)**

Hohe Produktgasqualitäten ( $\text{CH}_4 > 90 \text{ Vol-\%}$ ) konnten nur unter geringen Raumbeladungen gewährleistet werden. Wie aus Abbildung 22 hervorgeht, führten höhere organische Beladungen ( $> 1,7 \text{ kg}_{\text{TOC}}/(\text{m}^3_{\text{RB}} \cdot \text{d})$ ) und dementsprechend  $\text{H}_2$ -Raumbeladungen oberhalb  $3,5 \text{ Nm}^3\text{H}_2/(\text{m}^3_{\text{RB}} \cdot \text{d})$  zu deutlich reduzierten Produktgasqualitäten ( $c\text{CH}_4$ : 75 – 85 Vol.-%).



**Abbildung 22: ermittelte Abhängigkeit der Methanbildungsrate (MPR) von der Raumbeladung: 1. an organischen Kohlenstoff durch das Hydrolysat ( $BR_{TOC}$ ), 2. an Wasserstoff ( $BR_{H_2}$ ) sowie Einfluss der Raumbeladung auf die  $CH_4$ -Konzentration im Produktgas**

Über eine aufwändige Prozesswasseranalytik konnte die  $CO_2$ -Freisetzung kalkuliert und eine Zudosierung des Wasserstoffs vorgenommen werden. Während der Laboruntersuchungen erfolgte eine kontinuierliche Analyse der CSB- und Kohlenstoffkonzentrationen im Input- und Outputstrom des Prozesswassers. Über die CSB- und TOC-Konversion im Prozess lässt sich näherungsweise die  $CO_2$ -Freisetzung bei der anaeroben Degradation des Hydrolysats kalkulieren und somit eine Dosierung des Wasserstoffs vornehmen. Die Kalkulation setzt jedoch eine Konstanz im Degradationsgrad voraus bzw. eine annähernde Übereinstimmung mit dem durchschnittlichen Wert. Höhere Abweichungen führen hier zu einer Fehldosierung des  $H_2$  und somit zu einer verminderten Produktgasqualität (geringe  $CH_4$ -Konzentrationen).

Die ermittelten Daten zeigen jedoch auch, dass bereits die Kenntnis über den TC/TOC-Gehalt des Substrats (Hydrolysats) und somit die zugeführte TOC-Fracht eine Dosierung des  $H_2$  auf Grundlage des ermittelten linearen Zusammenhangs zulassen (siehe Abbildung 23), wenngleich mit Anwendung der Funktion gewisse Fluktuationen in der Gasqualität zu erwarten sind. Kommt es zu Anreicherungen an Organik durch verminderte Abbauraten, sind diese in der Wasserstoffdosierung mit zu berücksichtigen.

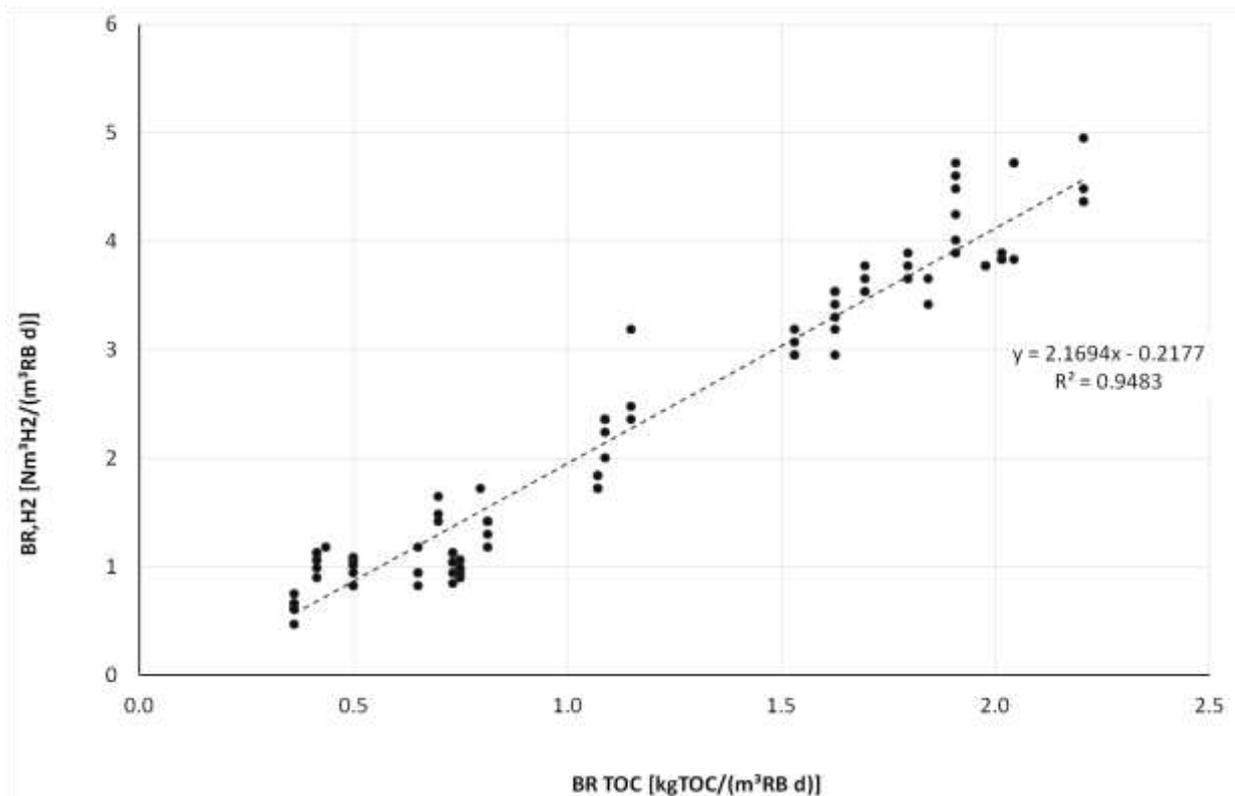
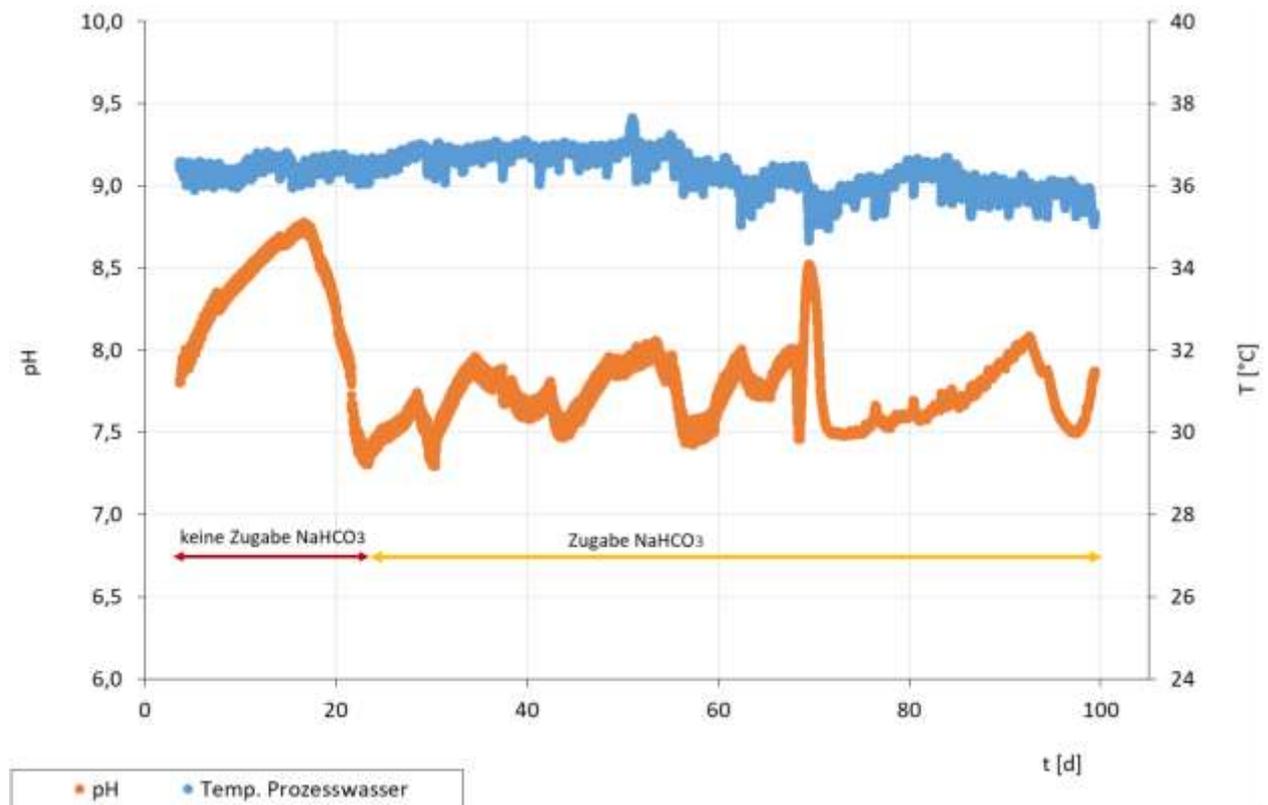


Abbildung 23: interne Methananreicherung: ermittelte Abhängigkeit der H<sub>2</sub>-Raumbeladung von der Raumbeladung an organischem Kohlenstoff

### 2.1.4.3 Voraussetzungen für einen kontinuierlichen Betrieb der internen Methananreicherung

Im kontinuierlichen Betrieb zeigt sich, dass eine (quasi)kontinuierliche Zufuhr von Puffersubstanz zur Stabilisierung der pH-Bedingungen im neutralen Bereich unerlässlich ist (siehe Abbildung 24). Die erforderliche Zufuhr rate an Puffersubstanz wird maßgeblich durch die Hydrolysatqualität bestimmt sowie über die Austauschrate an Prozesswasser. In den Laboruntersuchungen zur internen Methananreicherung wurde NaHCO<sub>3</sub> (1,19 mol/l) zur pH-Stabilisierung eingesetzt. Durch die manuelle, diskontinuierliche Zugabe (einmal täglich) an NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wurde eine Stabilisierung der pH-Verhältnisse im Bereich pH 7,5 – pH 8,0 weitestgehend erreicht (Abbildung 24). Zwischen Tag 23 und Tag 100 (vgl. Abbildung 24) erfolgte in Abhängigkeit von der Hydrolysatcharakteristik und der Zufuhr rate an Hydrolysat eine Zugabe von 5 bis 9 mmol NaHCO<sub>3</sub> / I<sub>Hydrolysat</sub>. Mit Steigerung der Austauschrate an Prozesswasser wird eine (quasi)kontinuierliche Dosierung von Pufferlösung und somit direkte pH-Einstellung und pH-stabilisierung erforderlich, um neutrale Milieubedingungen zu gewährleisten und einen langfristig leistungsfähigen Prozess sicherzustellen.

Zudem werden weitere Additive, welche für eine zureichende Nähr- und Spurenstoffversorgung der hydrogenotrophen Methanogenen unerlässlich sind und über das Substrat (=Hydrolysat) nicht abgedeckt werden können, im leistungsstarken kontinuierlichen Betrieb zwingend erforderlich.



**Abbildung 24: Temperatur- und pH-Verlauf im Rieselbettreaktor zur internen Methanisierung**

Wie aus den Ergebnissen der Laboruntersuchungen hervorgeht, ist grundsätzlich eine interne Methananreicherung in Rieselbettssystemen, welche als Methanisierungseinheit in zweistufigen Biogasprozessen dienen, möglich. Eine kontinuierliche oder auch bedarfsgerechte direkte, interne Biomethanproduktion in zweistufigen Biogassystemen erfordert jedoch einen sehr hohen technischen und somit kostenintensiven Aufwand, durch die notwendige Analytik der Flüssig- und Gasphase, durch die Steuerungs- und Regelungstechnik zur Dosierung des Wasserstoffs als auch zur Justierung und Stabilisierung des pH-Wertes sowie durch den zwingend erforderlichen Betriebsmitteleinsatz, um günstige Milieubedingungen für die Methanogenen zu schaffen bzw. aufrecht zu halten.

Wie aus Abbildung 22 hervorgeht, bedingt tendenziell eine Steigerung der organischen Last im Rieselbettssystem eine Abnahme in der Produktgasqualität ( $c\text{CH}_4 < 90 \text{ Vol.-%}$ ). Um für einen wirtschaftlichen Anlagenbetrieb hohe Produktivitäten sicherzustellen, sind Fluktuationen in der Gaszusammensetzung zu erwarten und Biomethanqualitäten vermutlich nur durch eine Aufbereitung des angereicherten Biogases (Trocknung,  $\text{CO}_2$ -Abscheidung, ggfs. Entschwefelung) zu gewährleisten.

Aufgrund dieser Ergebnisse der Laboruntersuchungen und des dargelegten erforderlichen technisch-analytischen Aufwandes im Betrieb des Rieselbettsystems zur internen Methananreicherung wurde auf weiterführende Untersuchungen zur Prozessoptimierung verzichtet und damit auch von der Installation einer hydrolysatabhängigen Prozessregelung und –steuerung abgesehen (AP 3.5).

## **2.2 Themenschwerpunkt 2 - Konzeption, Umbau und Betrieb einer Pilotanlage im GICON<sup>®</sup>-Großtechnikum Cottbus**

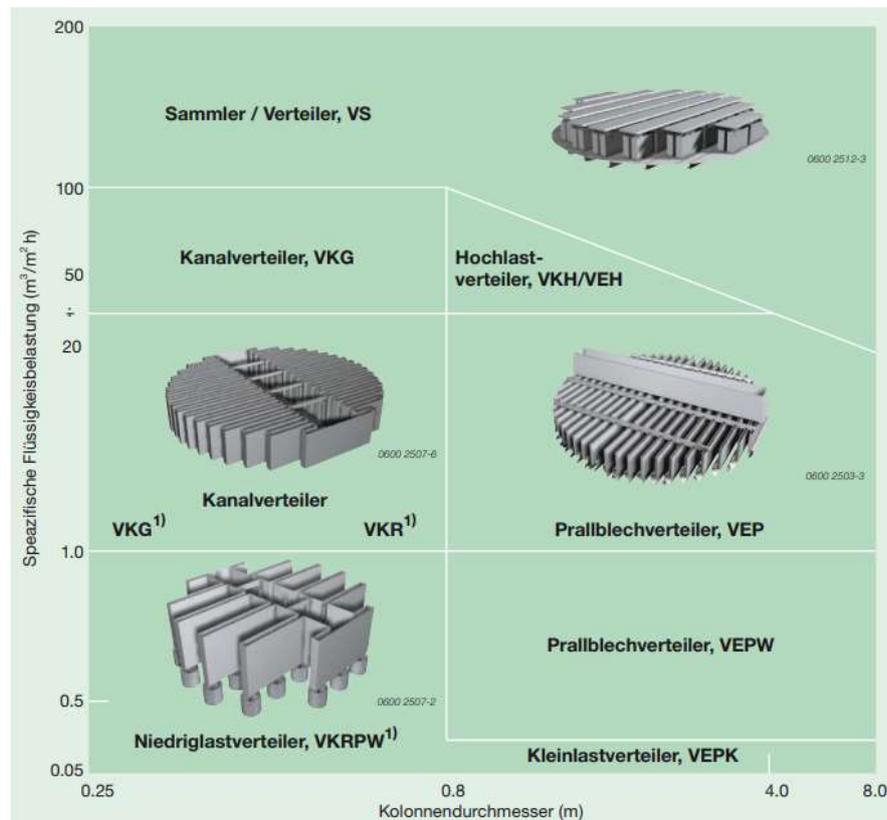
### **2.2.1 Ausrüstungsanforderungen und Geräteauswahl (AP 5)**

#### **2.2.1.1 Ausgangssituation**

In einem Vorgängerprojekt wurden für den im GICON<sup>®</sup>-Technikum betriebenen Pilotreaktor für die biologische Methanisierung Optimierungspotentiale festgestellt. Diese betrafen im Wesentlichen die Gas- und Flüssigkeitsverteilung, für die ein unmittelbarer Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Reaktorsystems vermutet wird. Ziel war es daher, das vorhandene Beschickungssystem für die Gas- und Flüssigkeitsverteilung so umzubauen, dass eine optimale Verteilung der beiden Stoffströme gewährleistet wird. In Hinblick auf eine spätere großtechnische Umsetzung sollten dabei auch bereits bestehende Systeme auf ihre Eignung untersucht werden.

#### **2.2.1.2 Flüssigkeitsverteilung**

Die Verteilung von Flüssigkeiten in Rieselbettreaktoren ähnelt der von gepackten Kolonnen, wobei die Flüssigkeitsbelastung ( $l/(m^2 \cdot h)$ ) deutlich geringer ausfallen kann. Für die Ausrüstung des bestehenden Reaktors bei GICON<sup>®</sup> kamen Niedrig- und Kleinlastverteiler (vgl. Abbildung 25) nicht in Frage, da keine ausreichend große Öffnung zur Installation vorhanden ist. Beide Verteilertypen können aber bei Neubau-Reaktoren im technischen Maßstab angewendet werden.



**Abbildung 25: Marktübliche und -typische Kolonneneinbauten (Sulzer, 2019) zur Verwendung in Rieselbettreaktoren**

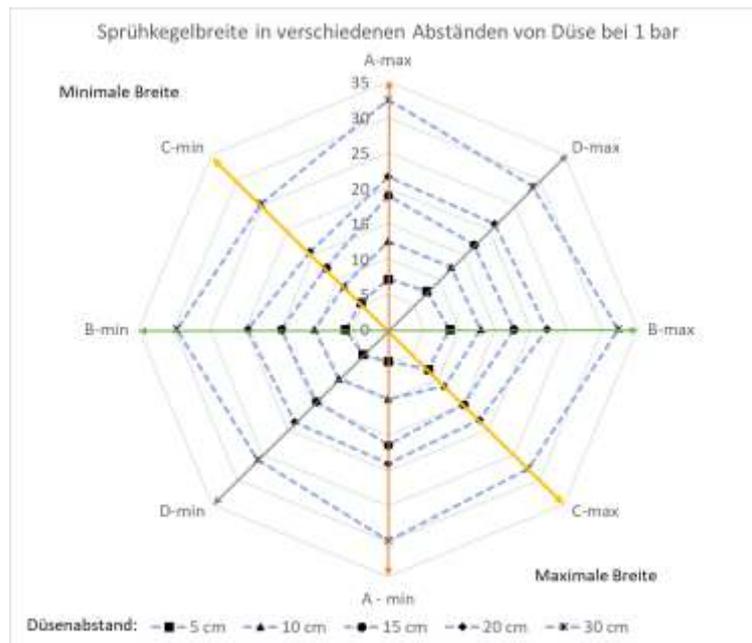
Die geprüfte und gleichsam kostengünstige Alternative sind Vollkegel- sowie Nebeldüsen, die ebenfalls zu marktüblichen Bauteilen (vgl. Abbildung 26) gehören. Der Einsatz dieser Bauteile bringt allerdings Nachteile bezüglich flexibler Änderungen der Flüssigkeitsbelastung mit sich, da sie für definierte Durchflüsse ausgelegt sind.

Daher war es notwendig eine optimale Flüssigkeitsbelastung des Rieselbettes zu definieren und die Auswahl/ Auslegung der Düsen darauf abzustimmen. Im Zuge dessen wurden verschiedene Düsen auf Ihre Eignung im bestehenden Reaktorsystem untersucht.



**Abbildung 26: Nebeldüse (Bete, 2021) für Rieselbettreaktoren**

Beim Einsatz von Nebeldüsen wurden unregelmäßige Sprühbilder entsprechend Abbildung 27 festgestellt, die häufig auf Verstopfung durch Partikel zurückzuführen waren.



**Abbildung 27: Sprühkegelbild bei verschiedenen Düsenabständen bei Nebeldüsen, bezügl. Auslenkung gemessene Achsen [cm] farbig dargestellt**

Vollkegeldüsen sind weniger anfällig hinsichtlich Verstopfungen durch Partikel und benötigen weniger Vordruck, um eine Verteilung zu gewährleisten. Es ist außerdem möglich einen Düsentyp flexibel für einen festgelegten Volumenstrombereich zu verwenden.

Für die Umrüstung des Verteilersystems für die Rieselflüssigkeit wurde sich daher für den Einsatz von Vollkegeldüsen entschieden.

### 2.2.1.3 Gasverteilung

Ein weiterer Ausrüstungsbestandteil sind Einbauten zur Gasverteilung. Diese sind ebenfalls notwendig, um einen vergleichsweise geringen Gasvolumenstrom auf einer großen Fläche zu verteilen. Hier wurden Lösungsansätze für verschiedene Baugrößen erarbeitet. Für die bestehende Reaktorgröße mit ca. 12 m<sup>3</sup> Rieselbettvolumen wurden Membranlüfter aus der Kläranlagentechnik (aerob) eingesetzt, die ebenfalls für die Beaufschlagung mit Wasserstoff geeignet sind (Abbildung 28).



**Abbildung 28: Einbaubeispiele 2-mal links Membranbelüfter (Oxyflex, 2017) und perforierter Belüftungsschlauch mit Aufbauvarianten rechts**

Für kleinere Bausituationen und falls erforderlich definierterer Zugabepunkte wurde auch die Eignung von Belüftungsschläuchen aus der Aquarien- und Teichtechnik festgestellt. In der ersten Projektphase kamen sowohl Platten-, als auch Kerzenmembranbelüfter um Einsatz.

Außerdem wurden gemäß dem patentierten Verfahrensansatz Gasverteilersysteme in verschiedenen Höhen im Rieselbett positioniert.

Für den im Rahmen der weiteren Projektbearbeitung konzipierten Intensivreaktor wurden aufgrund der Baugröße keine Membranbelüfter eingesetzt. Hier kamen perforierter Schläuche zum Einsatz.

Die Auswahl der Bauteile erfolgte gemäß der Vorgabe flächiger Verteilung von Gasen im Rieselbett und ist beschränkt bezüglich minimaler und maximaler Volumenströme der verwendeten Membranen und Schläuche. Die existierenden Beschreibungen für Gasströmung in Rieselbett- bzw. Packungskolonnen (Stegehage, 2018) beziehen sich auf einen Arbeitsbereich der Gasgeschwindigkeit, der deutlich über dem der biologischen Methanisierung liegt.

Neben einer optimalen Gasverteilung wird eine gute Vermischung der beiden Gase ( $H_2$  und  $CO_2$ ) als wichtig erachtet. Um dies zu gewährleisten werden die beiden Gasströme bereits vor Eintritt in das Verteilersystem zusammengeführt.

## **2.2.2 Betriebsführung und Ermittlung Leistungsgrenzen (AP 6.1, 6.2, 6.3)**

### **2.2.2.1 Inokulation**

Zur Inbetriebnahme der biologischen Methanisierung wurde als Inokulum Faulschlamm (FS) einer Kläranlage eingesetzt. Die hier enthaltene Zusammensetzung bietet ein breites Spektrum an Mikroorganismen welche für die hydrogenotrophe Methanisierung geeignet sind. Um eine weitere Anreicherung sowie Anpassung dieser hydrogenotrophen Mikroorganismen zu erreichen, erfolgte eine kontinuierliche Steigerung der Zugabe an Wasserstoff. Ursprünglich wurde von einer möglichen Steigerung der Eduktzugabe um 10% pro Tag ausgegangen. Es wurden aber erfolgreich größere Steigerungsraten angewendet, die ausschließlich auf Erfahrungswerten basieren. Die biologische Inbetriebnahme erfolgte in zwei Phasen:

- Adaptation:
  - Dauer ca. 10 Tage
  - Dosierung  $H_2$  ca.  $0,12 \text{ m}^3 (H_2) / \text{m}^3 (\text{RB}) \text{ d}$
  - Erfolgskriterium erwünschte  $H_2$ -Konzentration nach Reaktor erreicht
  - Abbruchkriterium Sauerstoffanteil  $> 0 \%$
- lineare Inokulation:
  - Steigerung der Dosierung täglich  $H_2$  um ca.  $0,144 \text{ m}^3 (H_2) / \text{m}^3 (\text{RB})$
  - Abbruchkriterium erwünschte  $H_2$ -Konzentration nach Reaktor nicht erreicht
  - Dosierung bleibt konstant
  - Dauer bis ca.  $1/3$  der gewünschten Raumbeladung (bei  $10 \text{ m}^3$ -Up-Scaling-Reaktor einmalig erfasst)

Alternativ wurde im Projekt basierend auf den Erfolgskriterien die beschleunigte Inokulation durchgeführt:

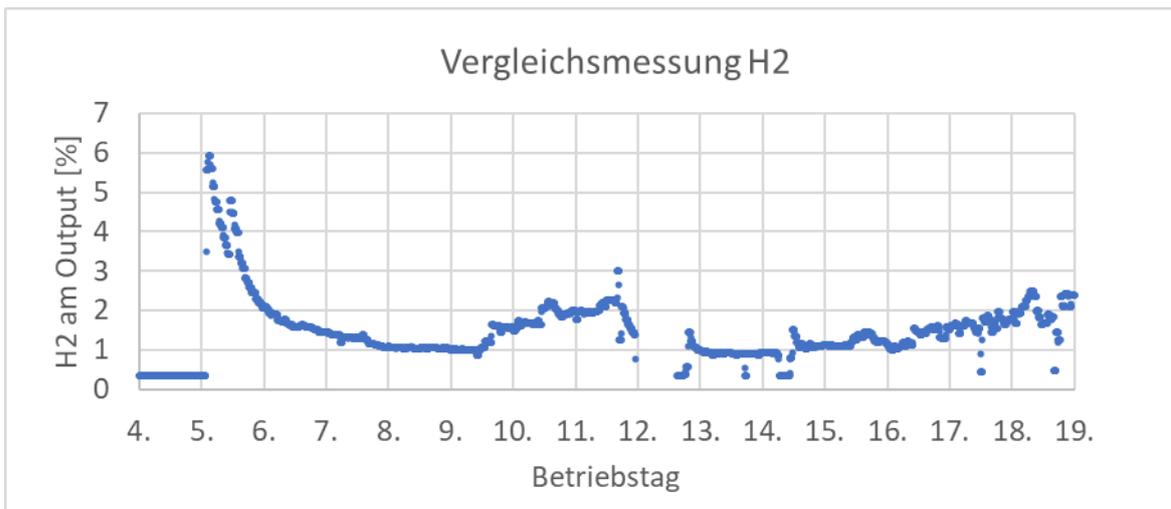
- Steigerung der Dosierung täglich H<sub>2</sub> um ca. 1,2 m<sup>3</sup> (H<sub>2</sub>) / m<sup>3</sup> (RB)
- Erfolgskriterium erwünschte H<sub>2</sub>-Konzentration nach Reaktor erreicht
  - o Wenn erreicht kann Dosierung erhöht werden
  - o Wenn nicht erreicht bleibt Dosierung konstant
- Resultierende Steigerungsrate 0,250 m<sup>3</sup> (H<sub>2</sub>) / m<sup>3</sup> (RB)
- Dauer bis erwünschte Raumbeladung erreicht

Die im Versuch der ersten Projektphase nachgewiesene Inbetriebnahmedauer betrug insgesamt 45 Tage. Der Nachweis der gesamten Inbetriebnahmedauer für die zweite Phase steht noch aus. Hier sollen deutlich höhere Raumbeladungen erreicht werden. Die bekannte Dauer kann als Basis zur Hochrechnung der maximalen (linear) bzw. minimalen Dauer der Inokulation genutzt werden, wobei die Zielstellung bei der Raumbeladung nachzuweisen wäre.

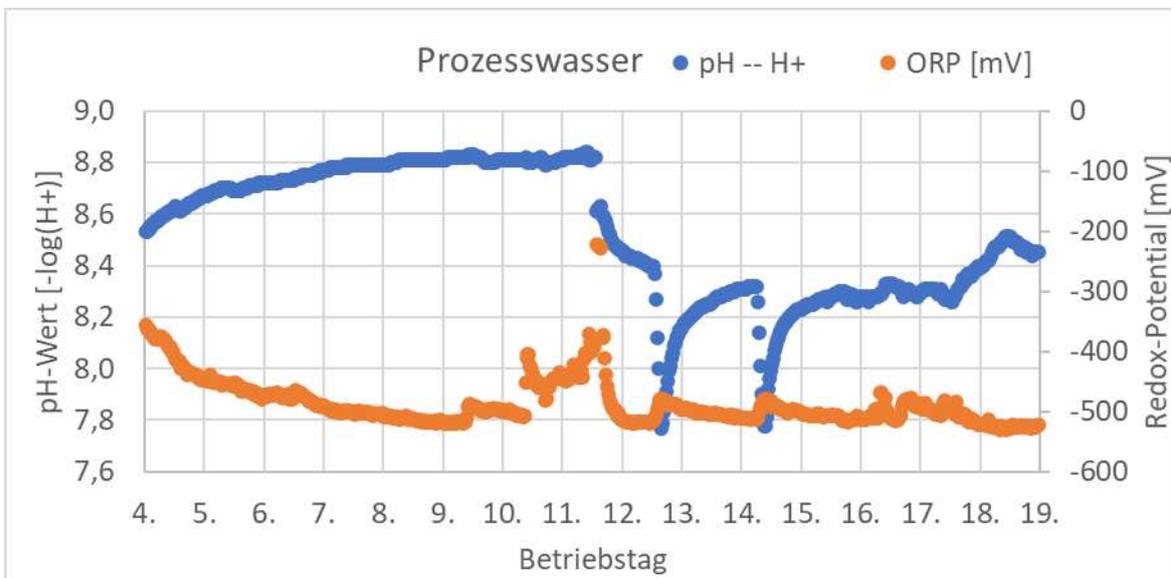
**Tabelle 7: Inbetriebnahmedauer bis zum Erreichen signifikanter Raumbeladungen**

<i>Versuchsergebnisse</i>	Adaptation	Inokulation linear	Inokulation beschleunigt
Dauer [d]	10	24	11
Raumbeladung [m <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> ) / m <sup>3</sup> (RB) d]	0,12	3,6	9,6
<i>Hochrechnungen</i>	Adaptation	Inokulation linear	Inokulation beschleunigt
Dauer [d]	10	172	45
Raumbeladung [m <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> ) / m <sup>3</sup> (RB) d]	0,12	25	25

Ein anwendbares Leistungskriterium für die Inokulation ist das Redox-Potential. Bei analytischer Betrachtung ist die Rieselbettmethanisierung eine biologisch katalysierte Redoxreaktion (Wikipedia, Reduktionsreaktionen, 2021). Es gibt zahlreiche Schritte, die dabei einem biochemisch bestimmten Ablauf folgen (Thauer, 2012). Der aus der aeroben Abwasserbehandlung und Biogastechnik bekannte Zusammenhang, dass biochemisch katalysierte Reaktionen nur in einem bestimmten Bereich des Redox-Potentials ablaufen können, legt nahe, dass dies auch bei der biologischen Methanisierung der Fall ist. Daher wurde nach einem Redox-Grenzwert gesucht, der die Durchführung der Inokulation erleichtert.



**Abbildung 29: Verlauf der H<sub>2</sub>-Konzentration nach Rieselbettreaktor, während der Inokulation**



**Abbildung 30: Verlauf der Prozesswasserwerte (pH, Redoxpotential) während der Inokulation**

Für die Verwendung der absoluten Messwerte sind noch zahlreiche Korrekturen (Axel, 2019) erforderlich, die außerhalb des Projektfokus liegen. Aus dem Vergleich der oberen Abbildungen, wird sichtbar, dass ein Zusammenhang zwischen dem gemessenen Redoxpotential besteht, aber nicht in jedem Fall der Überschreitung bzw. Erhöhung der Wasserstoffkonzentration am Ausgang des Rieselbettreaktors auf Änderungen im Prozesswasser zurückzuführen sind. Mit der kontinuierlichen Messung des Redox-Potentials kann die Limitation für die biologische Prozessführung durch das Prozesswasser ab ca. -450 mV ausgeschlossen werden.

### 2.2.2.2 Ermittlung notwendiger Betriebsbedingungen

Nach Abschluss der Adaptions- und Innokulationsphase erfolgte der Versuchsbetrieb zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit (Wasserstoffumsatz bzw. Methanbildungsrate) des großtechnischen Versuchsreaktors. Dafür mussten zunächst die dafür erforderlichen Betriebsbedingungen ermittelt werden. Dies erfolgte anhand der Bewertung der in den Versuchsreihen erreichten Leistungsstabilität bzw. Umsatzleistung.

Eine Möglichkeit zur Beurteilung der Leistungsstabilität ist das Verhältnis der Reaktionslaufzahlen (Wikipedia, Umsatzvariable, 2021) auf Basis des Stoffumsatzes von Wasserstoff und Kohlendioxid. Es ist bekannt, dass Teile des Kohlenstoffes u.a. für Stoffwechselprozesse der hydrogenotrophen Archaeen genutzt werden. Die stark unterschiedlichen Löslichkeiten beider Gase in Wasser können aber ebenfalls zu Unregelmäßigkeiten, z.B. durch Ausgasen im Speicherbehälter führen. Für den Idealfall der ablaufenden Reaktion gilt:

**Formel 1**

$$\frac{\dot{V}_{CH_4}^{out} - \dot{V}_{CH_4}^{in}}{\dot{V}_{H_2}^{in} - \dot{V}_{H_2}^{out}} \cdot 4 = \frac{\dot{V}_{CH_4}^{out} - \dot{V}_{CH_4}^{in}}{\dot{V}_{CO_2}^{in} - \dot{V}_{CO_2}^{out}} \quad [-]$$

Damit beträgt der Quotient der Reaktionslaufzahlen für eine ideale Dosierung der Edukte gleich 1. Mit Hilfe dieser Bilanzierung, die als Reaktionswirkungsgrad aufgefasst wird, ist es möglich festzustellen ob eine Limitierung des Umsatzes durch z.B. reaktionshemmende Faktoren erfolgt.

Während der Inokulationsphase betrug die erreichte Umsatzleistung ca. 80 % und konnte im Rahmen der Leistungssteigerung auf 98-99 % gesteigert werden. Als einen Einfluss auf die Umsatzleistung wurde dabei das Dosierverhältnis H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> identifiziert. Als Optimum wurde in den Versuchen ein H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3,7 bis 3,9 ermittelt.

Eine weitere wichtige Voraussetzung für die Prozessstabilität/ Umsatzleistung ist eine definierte und konstante Berieselungsrate. So ist der in Abbildung 29 dargestellte Umsatzrückgang während der Versuchstage 9 bis 12 mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die in diesem Zeitraum schrittweise Erhöhung der Berieselungsrate zurückzuführen. Dabei wurden die Richtwerte für die Flüssigkeitsbelastung zum Teil überschritten, was zur Prozesslimitation, erkennbar durch das Verhältnis der Reaktionslaufzahlen (vgl. Formel 1), führte. Einen ähnlichen Effekt hatte die diskontinuierliche, schwallweise Berieselung des Reaktors. Aufgrund der damit zusammenhängenden Zeitverzögerung bei Änderung des Gasvolumenstromes am Reaktorausgang (unbekannte axiale Verteilung), ist die Leistungsminderung durch intermittierende Beschickung nicht exakt zu bilanzieren. Deutlich bei dieser Betriebsart sind jedoch die größeren Qualitätsschwankungen beim Produktgas. Als möglicher Einflussfaktor wird die Erhöhung des gelösten CO<sub>2</sub>-Anteils im Prozesswasser mit der Absenkung des pH-Wertes in Verbindung gebracht. Zwei signifikante pH-Wert-Sprünge sind auf Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr zurückzuführen vgl. Abbildung 30, Tag 12 und 14). Die Änderung des Redox-Potentials und das vermutliche Überschreiten des Toleranzbereiches können nicht mit direkt wirkenden Faktoren in Verbindung gebracht werden.

In der folgenden Tabelle sind die aus den labor- als auch großtechnischen Versuchen ermittelten Betriebsparameter aufgeführt, für die ein Zusammenhang auf die Umsatzleistung und Prozess-

Stabilität der biologischen Methanisierung im Rieselbett ermittelt wurden. Die Parameter Raumbelastung und -geschwindigkeit sind Gegenstand andauernder Untersuchungen, mit Ende der zweiten Versuchsphase im Intensivreaktor vervollständigt werden können. In der ersten Versuchsphase wurde mit dem Up-Scaling-Reaktor ohne Kühlsystem eine maximale Raumbelastung von 10,8 m<sup>3</sup> (H<sub>2</sub>) /m<sup>3</sup> RB d erreicht. Für weitere Steigerungen wirkte die maximal zulässige Betriebstemperatur des Reaktionsbehälters limitierend.

**Tabelle 8: Leistungs- und Betriebsparameter mit Einfluss auf die Leistungsfähigkeit**

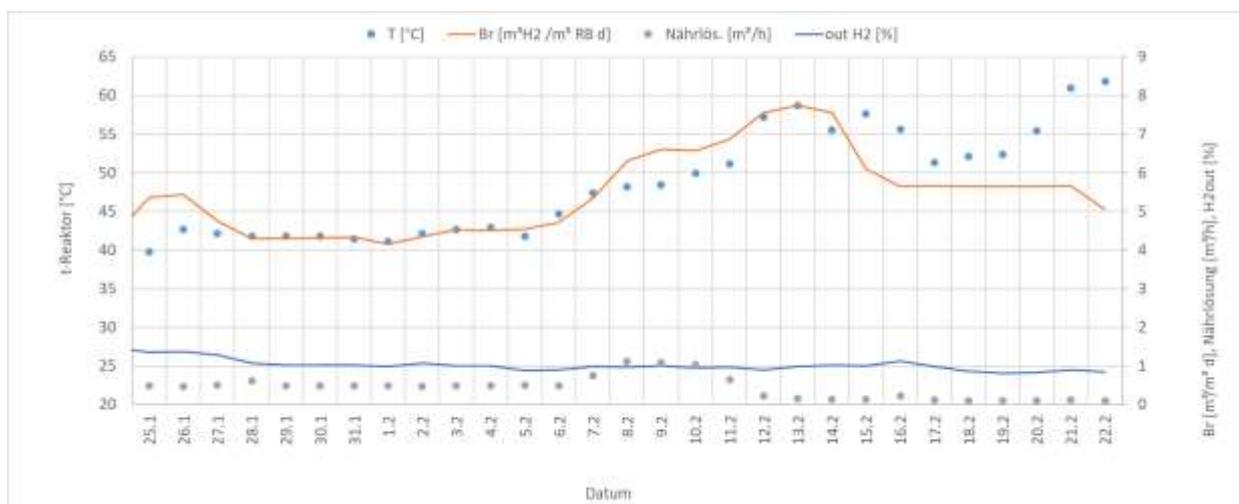
Parameter	Leistungsbereich	Bemerkung
Raumgeschwindigkeit	0,5 bis 1,3 1/ h	Summe aller Gase
Gasverteilung	vorvermischt, flächig	Im Reaktor
Gas-Dosierverhältnis	3,7 bis 3,9	CO <sub>2</sub> ist Stellgröße
Flüssigkeitsbelastung	0,5 bis 1,6 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d 65 bis 100 l/m <sup>2</sup> h 110 bis 220 ml/m <sup>2</sup> h	Bezug Rieselbettvolumen Bezug Rieselbettfläche Bezug Aufwuchsfläche
Flüssigkeitsverteilung	konstant, flächig, temperiert	Im Reaktor
Wasserspeicher	ca. 25% von Reaktor	Bezug Rieselbettvolumen
Temperatur	35°C bis 38°C 40°C bis 55°C	Zuführung Prozesswasser Im Rieselbett
pH-Wert	8 bis 8,5 optimal	Im Prozesswasser
Redoxpotential	ca. -450 mV	Sollwert
Leitfähigkeit	Konstant halten	Absenkung indiziert Nährstoffverarmung, Erhöhung kann Ausfällung verursachen
Salzgehalt	Keine Daten	
Nährstoffgehalte N, P, Fe, S, Ni, Co, Zn, Mo, Se	gemäß BTU CS	Im Prozesswasser gelöst
Trockensubstanzgehalt	Abnahme nicht größer als 20% vom Startwert	Variiert stark, je nach Betriebsalter und Ansatz
Sauerstoffgehalt	Strikt 0, limitierend	Im Reaktor

### 2.2.2.3 Ermittlung der Leitungsfähigkeit

Im Rahmen des Versuchsbetriebes wurde das chemisch-biologische System hinsichtlich seiner minimal erforderlichen und maximal tolerierbaren Schlüsselparameter (s. Tabelle 8) definiert. Dabei erfolgt eine stufenweise Anhebung der zugeführten Wasserstoffmenge (siehe lineare Inokulation), um den im Bezug zum Reaktorvolumen maximal möglichen Wasserstoffumsatz respektive Methanbildungsrate zu ermitteln.

Im Ergebnis dieser Versuche konnte bei Einhaltung einer hohen Produktgasqualität ( $\text{CH}_4 > 95$  Vol.-%) eine  $\text{H}_2$  Raumbelastung von  $8,0 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / (\text{m}^3 \text{ RB d})$  und eine Methanbildungsrate MBR von  $2 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 / (\text{m}^3 \text{ RB d})$  erreicht werden. Diese Leistung liegt damit deutlich unterhalb der im Labor erzielten Ergebnisse, bei den eine  $\text{H}_2$ -Raumbelastung von bis zu  $25 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / (\text{m}^3 \text{ RB d})$  erreicht wurde.

Als wesentliche Ursache dafür wurde das Berieselungssystem im Zusammenhang mit der Temperierung des Reaktors identifiziert. Demnach wirkt sich eine geringe Berieselungsrate zunächst positiv auf die  $\text{H}_2$ -Umsatzleistung aus. Gleichzeitig wird durch diese Betriebsweise deutlich, dass die Steigerung der Gasdosierung (Raumbelastung, Br) zu einer parallelen Temperaturerhöhung führt (Abbildung 31). Dieser kann nur durch die Berieselung mit Prozessflüssigkeit entgegengewirkt werden, wodurch sich eine in Abhängigkeit des Versuchssystems spezifische Limitierung ergibt. Für den zur Verfügung stehenden Versuchsreaktor besteht die Limitierung außerdem durch die maximal zulässige Betriebstemperatur von  $65^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 31: Verlauf der Rieselbetttemperatur bei Änderung der Raumbelastung**

Die Erhöhung der Betriebstemperatur aufgrund des exothermen Prozesses wurde in den Laborreaktoren im Vergleich zum großtechnischen Reaktor erst bei deutlich höheren  $\text{H}_2$ -Raumbelastungen festgestellt und stellt einen klassischen Up-Scaling- Effekt aufgrund des unterschiedlichen Volumen- zu Oberflächenverhältnisse der Reaktoren dar.

Aufgrund der dargestellten Limitierungen für den großtechnischen Reaktor (maximal zulässige Betriebstemperatur, unzureichende Kühlleistung) konnte eine weitere Leistungssteigerung nicht ermittelt werden.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass für das untersuchte Reaktorsystem ohne zusätzliche Wärmeauskopplung eine maximale H<sub>2</sub>-Raumbelastung von 8,0 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup> RB d) respektive Methanbildungsrate von 2 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> / (m<sup>3</sup> RB d) möglich ist.

## 2.3 Themenschwerpunkt 3 - Maßstabsübertragung und Kosten-Nutzen-Analyse

### 2.3.1 Berücksichtigung von Standortfaktoren (AP 7)

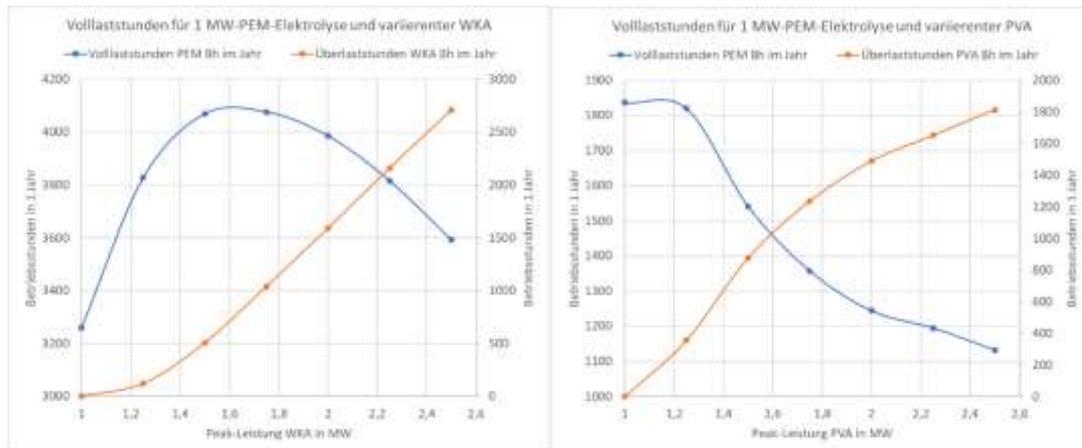
Aus der ausführlichen Beschreibung der Bestandssysteme vor Ort können Standortanforderungen zur Festlegung von Leistungsgrenzen der Rieselbettmethanisierung abgeleitet werden. Es gibt folgende bestimmende Faktoren dafür:

- Die Verfügbarkeit von Wasserstoff und Kohlendioxid im zeitlichen Verlauf
  - o Wasserstoffquelle Elektrolyseur (PEM)<sup>2</sup> (O., 2019) nutzt Stromquellen aus Windkraft- oder Photovoltaikanlagen (WKA, PVA) und ist deswegen u.U. starken Lastschwankungen unterworfen
  - o Kohlendioxidquelle Biogasanlage (BGA) unterliegt weniger Lastschwankungen, muss aber für die Methanisierung direkt zugänglich sein
- Die Zielstellung der Methanisierung hat Auswirkung auf die Speicherauswahl für Wasserstoff vor dem Rieselbettreaktor und auf das Reingas nach dem Rieselbettreaktor. Ziele der Methanreicherung können sein:
  - o Substitution von nachwachsenden Rohstoffen in BGA
  - o Leistungssteigerung für Flex-BHKW
  - o Erleichtern oder Umgehen der Biogaswäsche (Sektorkopplung)
    - Zur Herstellung von Biomethan für Transportsektor
    - Zur Lastverschiebung von Strom- zu Gasnetzen
  - o Ausnutzung von EEG-Anlagen in Hochlastphasen (Peak-Cut)
  - o Nachnutzungskonzepte für Post-EEG-Anlagen

Aus der o.g. Zusammenstellung wird klar, dass die Wirtschaftlichkeit eng mit der Standortauswahl zusammenhängt und häufig im Einzelfall geprüft werden muss. Der wesentliche Leistungsfaktor hierbei ist aber die Verfügbarkeit von Wasserstoff. Es ist abzusehen, dass die bevorzugten Stromquellen für elektrolytisch erzeugten Wasserstoff Post-EEG-WKA sein werden. Es sind aber auch PV-Anlagen oder Netzknotenpunkte als Stromquellen für z.B. PEM-Elektrolyseure denkbar (Stötzel, 2016). Beim Anschluss an Netzknoten sind konstante Lasten für die Elektrolyse möglich. Die Nutzung von Post-EEG-WKA zeigt deutliche Abweichungen von der Maximallast (Peak-Last) durch einen signifikanten Lastgang im Jahresverlauf, der zusätzlich auch starken täglichen Schwankungen unterliegen kann. Mit der Auswertung typischer Lastgänge kann eingeschätzt werden, welches Standortpotential zur Methanisierung besteht.

<sup>2</sup> Verschiedene Elektrolyseurtypen wurden verglichen, wobei die Proton-Exchange-Membrane-Systeme hinsichtlich Flexibilität und Verträglichkeit von Lastschwankungen am besten geeignet sind

Im Rahmen des Projektes wurden Gespräche für eine mögliche Pilotphase durchgeführt. Dabei wurden auch Lastgänge von WKA sowie PVA für Brandenburgische Standorte zur Verfügung gestellt. Obwohl eine lineare Skalierung der Lastprofile für WKA technisch nicht möglich ist, wurde dies im Folgenden für Auswertungszwecke durchgeführt. Ausgehend von einer vorerst gewählten PEM-Leistung von 1000 kW, stellt sich die Frage, welche EEG-Anlagen als Stromquelle geeignet ist. Dazu wurden die Leistungsgrößen von WKA und PVA variiert und das Leistungsprofil der PEM analysiert.



**Abbildung 32: Jahresvolllaststunden einer 1 MW-PEM-Elektrolyse bei variierender WKA-Spitzenlast (links), ausgehend von typischen Windlastgängen in Brandenburg; bei variierender PVA-Spitzenlast (rechts, ausgehend von typischen Einstrahlungen in Brandenburg)**

Aus Abbildung 32 wird deutlich, dass ein Optimum für die Abstimmung der Leistungsgrößen von WKA und PEM abhängig vom Lastgang existiert. Außerdem wird sichtbar, dass die Anwendung eines Elektrolyseurs für den Peak-Cut keine zielführende Lösung darstellt, weil der maximale Nutzungsgrad ca. 37%<sup>3</sup> beträgt. WKA mit ein 1,5 bis 1,7-fachen Peakleistung bezüglich der PEM-Kapazität haben den höchsten Nutzungsgrad, der selten mehr als 50% erreicht.

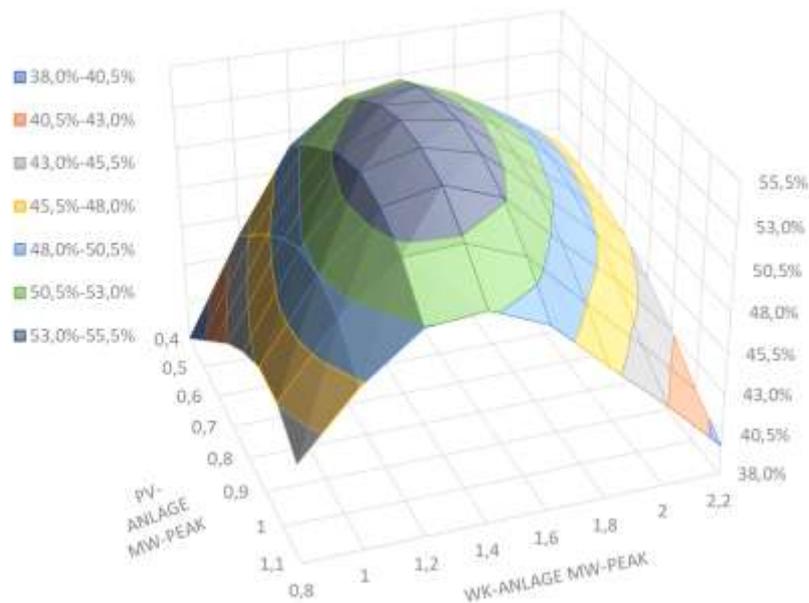
Analog dazu wurden Lastgänge für PV-Anlagen ausgewertet, wobei hier die Abstimmung des optimalen Bereiches einen völlig anderen Verlauf zeigt. PVA mit ein 0,7 bis 0,9-fachen Peakleistung bezüglich der PEM-Kapazität haben den höchsten Nutzungsgrad, der selten mehr als 20% erreicht.

Aus der bekannten Tatsache, dass sich der Deckungsgrad für die Stromerzeugung durch Kombination von WKA und PVA erhöht, lässt sich die verbesserte Versorgung der PEM durch eine Kombination der Lastprofile ableiten. Es bestehen zahlreiche Kombinationsmöglichkeiten. Mit den dargestellten Methoden können Bestandssysteme an verschiedenen Standorten hinsichtlich ihrer Eignung für die Rieselbettmethanisierung geprüft werden. Als Richtwerte erreichen die Kombinationen von WKA bei 1,4-facher Peak-Leistung mit PVA bei 0,7-facher Peakleistung bezüglich der PEM-Elektrolyse den höchsten Anteil Volllaststunden im Jahr (ca. 55%).

Weitere Standortprüfungen beziehen sich auf die Verfügbarkeit von Anschlüssen zur Netzkopplung und haben ebenfalls große Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit.

<sup>3</sup> Nutzungsgrad = Volllaststunden/8760 (Stunden im Jahr)

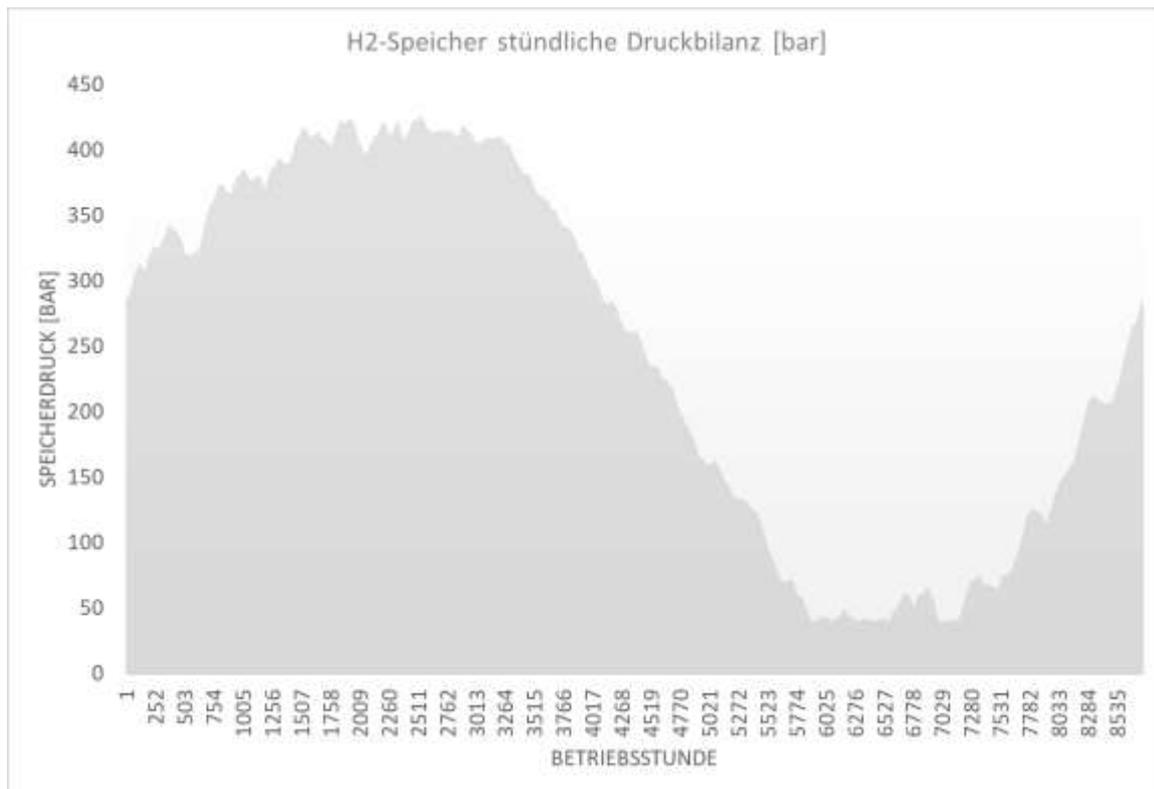
PEM-Elektrolyse (1 MW) Nutzungsgrad bei variierenden Kombinationen PVA/WKA-Peakleistung basierend auf Lastgängen für Brandenburg



**Abbildung 33: Nutzungsgrad einer 1 MW-PEM-Elektrolyse bei variierenden Kombinationen von WKA und PVA-Spitzenlast, ausgehend von Standort in Brandenburg**

Außerdem kommt es bei der ausschließlichen Nutzung von WKA-Strom von einem Standort zu Phasen andauernder Unter- oder Überdeckung der möglichen Rieselbettlast mit Wasserstoff, die nicht bzw. nur mit hohem Aufwand durch einen H<sub>2</sub>-Speicher ausgeglichen werden kann. Diese Abhängigkeiten wurden stichprobenartig für den Anwendungsfall des 1 MW-Elektrolyseurs untersucht. Dabei wurde die vorab ermittelte WKA-Leistung mit 1,6-MW-Peak für einen hohen PEM-Ausnutzungsgrad verwendet. Durch Anpassung des Speichervolumens und -druckes können so hypothetische Baugrößen bestimmt werden. Dabei wurde das Druckniveau von üblichen Mitteldruckspeichern als Referenzwert verwendet. Allerdings bedarf es weiterer Prüfung zur technischen Umsetzbarkeit des erforderlichen Speichervolumens. Trotz der bewussten Überdimensionierung des H<sub>2</sub>-Speichers beim Berechnungsbeispiel in Abbildung 34, verursacht die schwache Windlast in den Sommermonaten (ab Betriebsstunde (Bh) 4000) eine Unterdeckung der Rieselbettmethanisierung mit Wasserstoff (Bh 5700 bis 7200). Dadurch wird der Anlagennutzungsgrad<sup>4</sup> der Rieselbettmethanisierung auf ca. 82% reduziert. Es ist absehbar, dass die Rieselbettmethanisierung als Kopplungssystem nur für Verbünde aus BGA, WKA, PVA und Strom-/Gas- und Wärmenutzung technisch besser geeignet ist, als für einzelne Anlagen. Für genauere Berechnungen wären jedoch dynamische Berechnungsmethoden aller Systembestandteile erforderlich.

<sup>4</sup> Anteil Volllaststunden an Gesamtbetriebsstunden

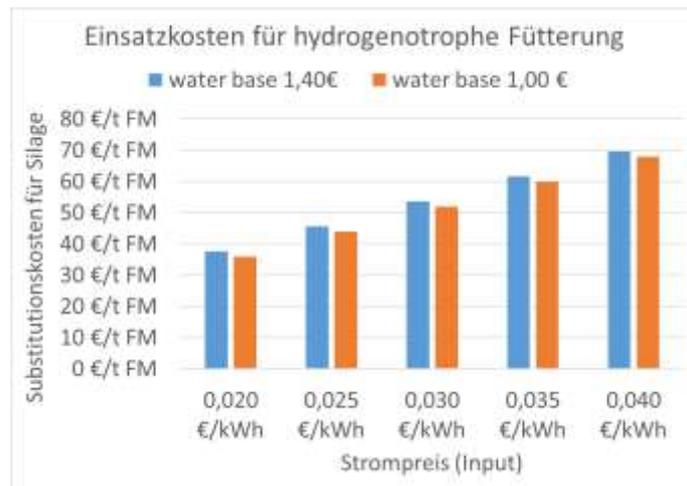


**Abbildung 34: Beispiel Druckverlauf im Wasserstoffspeicher für Jahreslastbilanz**

### 2.3.2 Methananreicherung als Synergieprozess

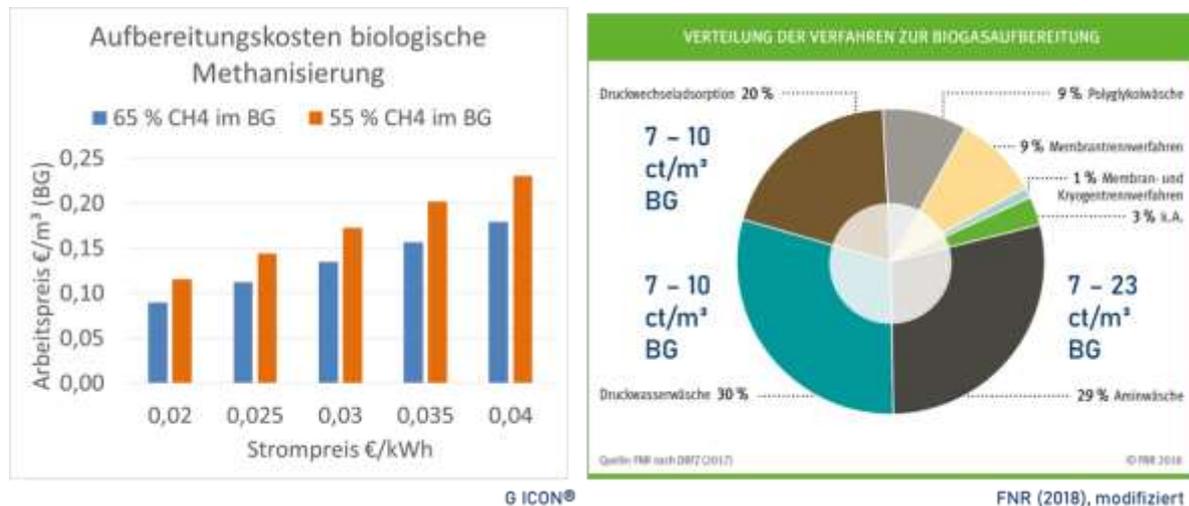
Die vorab dargestellten Zielstellungen wurden nicht alle hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit untersucht. Allen Zielstellungen gemeinsam ist jedoch deren Abhängigkeit vom Strompreis, der die Gestehungskosten für den Wasserstoff bestimmt. Auf Basis der Kosten für dieses Produktionsmittel lässt sich in erster Näherung die Wirtschaftlichkeit verschiedener Zielstellungen einschätzen.

Die Entwicklung der Substratkosten der letzten Jahre für BGA ist mit einem stetigen Preisanstieg verbunden. Die Preise für Gras- und Maissilage schwanken zwischen 30 und 45 € pro Tonne Frischmasse. Daher wurden aufgrund des Energiegehaltes von produziertem Biomethan die Einsatzkosten für die Produktionsmittel verglichen.



**Abbildung 35: Vergleich von Strompreis für Elektrolyse und Substitutionskosten für Silage bei unterschiedlichen Kosten für Elektrolysewasser**

Der Vergleich in der oberen Abbildung zeigt, dass bei einem Arbeitspreis für Strom von beispielsweise 3 ct/kWh Silagekosten von ca. 50 €/t Frischmasse durch die Rieselbettmethanisierung substituiert werden könnten, um die gleiche Menge an Biomethan zu erzeugen. In dieser Rechnung nicht berücksichtigt sind Kosten für die Aufbereitung der bei der Vergärung anfallenden Gärreste, die im Zuge der Verschärfung der Düngemittelverordnung für die Wirtschaftlichkeit von BGA immer mehr an Bedeutung gewinnen. Hier könnte sich ein weiterer Vorteil der Rieselbettmethanisierung ergeben.



**Abbildung 36: Gegenüberstellung Gasaufbereitungskosten Methanisierung und Wäsche (FNR, 2019)**

Ausgehend von Richtwerten für Arbeitspreise (vgl. Abbildung 35 und Abbildung 36) der Gasaufbereitung ist die Rieselbettmethanisierung allein nicht wirtschaftlich bessergestellt, als jede gut funktionierende Biogasanlage mit Gaswäsche. Andererseits ist die wirtschaftliche Perspektive bezüglich der Gaswäsche und Substratsubstitution auch nicht wesentlich schlechter, so dass die Rieselbettmethanisierung möglicherweise aufgrund weiterer Vorteile und Synergien eingesetzt werden kann. Diese könnten sich z.B. bei einer entsprechenden Bepreisung des CO<sub>2</sub> ergeben,

da bei den klassischen Gaswäschen CO<sub>2</sub> in die Umwelt abgegeben wird, während bei der Rieselbettmethanisierung eine CO<sub>2</sub>-Bindung in das Produkt erfolgt.

Die angesetzte Preisspanne für den Strominput zwischen 2 bis 4 ct/kWh wurde in Gesprächen zur Standortauswahl für einen möglichen Pilotmaßstab als realistisch für Post-EEG-WKA eingeschätzt.

### 2.3.3 Abschätzung der Verfahrenskosten für großtechnische Anwendung

Als zentraler Punkt der zukünftigen Nutzungsoptionen wurden im Projekt die Nachnutzung von Post-EEG-WKA fokussiert. Die dargestellte Deckungs- bzw. Lastlücke (s. Abbildung 32) ist eine Aufgabe der Auslegung für den Pilotmaßstab, da hier zahlreiche standortbedingte Details einfließen. Zur flexiblen Bewertung von Anwendungsfällen müssen die im Projekt erstellten Auslegungswerkzeuge spezialisiert und detailliert weiterentwickelt werden.

Im Sinne eines kontinuierlichen Upscalings wurde als nächste Baugröße ein Rieselbettvolumen zwischen 50 bis 100 m<sup>3</sup> gewählt. Auf Basis der vorab geprüften PEM-Kapazität wurde ein Investitionsszenario für eine Pilotanlage erstellt. Dabei dienten die in den Versuchen gewonnen Ergebnisse und Erkenntnisse als Auslegungsgrundlage, wobei das zweistufige Reaktorkonzept als langfristig tragfähiger und mit größerem Leistungspotential eingeschätzt wurde. In Tabelle 9 und werden die Ziele und Bedingungen aufgelistet.

**Tabelle 9: Zielstellung für Rieselbettmethanisierung (RBM) in Konzeptphase**

SOLL-Methanbildungsrate (MBR CH <sub>4</sub> ) = 7 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	Wasserstoff-Umsatz ca. 98% in der biolog. Methanisierung (RBM)
<i>Gesamt-Systemleistung PCH<sub>4</sub> (therm) ~ 1000 kW</i>	
Bestandssystem-Leistung (500 kW BGA - Leistung)	Weil ca. 50% des Methans von der BGA kommt weil das CO <sub>2</sub> der BGA in CH <sub>4</sub>
PtG-Leistung (500 kW RBM - Leistung)	umgewandelt wird

Die ermittelten spezifischen Investitionskosten für das Gesamtsystem liegen bei ca. 4.700 € pro kW<sub>therm</sub> Output Biomethan.

**Tabelle 10: Rahmenbedingungen für RBM in Entwurfsplanung<sup>20</sup>**

Bestand EEG-Anlagen (BGA, WKA, PVA)	1 MWel. <b>Kontinuierlich</b>
Bau	Start erschlossener Baugrund
Wasserstoff	Input 1 MWel. maximale Volllast
Intensivreaktor	90 m <sup>3</sup> Stahlbau-Reaktor
Nachreaktor	90 m <sup>3</sup> Reaktor aus PE
Prozesswasserspeicher	maximal 15 m <sup>3</sup>
Leitsystem	pauschal ohne Schnittstellen
Planungskosten	15% der Baukosten Pos. 1 bis 7
GU-Aufschlag	20% der Baukosten außer Pos. 8
Gasspeicher (Option 1)	100 m <sup>3</sup> Reingasspeicher
Gaseinspeisung (Option 2)	turn-key inkl. Aufbereitung, Odorierung

Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Pilotmaßstabes ist zu beachten, dass keine kostenoptimierten Angebote eingeholt wurden. Weiterhin ist es wichtig bei der Angabe von spezifischen Kosten anzumerken, auf welche Systemleistung Bezug genommen wird. In der aktuellen Kommunikation wird sich häufig auf die Gesamtleistung bezogen, was im o.g. Beispiel die spezifischen Kosten de-facto halbiert. Obwohl der Ansatz diskutabel scheint, wird es als zielführend betrachtet die Output-Kapazität des Gesamtsystems als Referenz zu nutzen, unabhängig davon ob und welche Systembestandteile (BGA, WKA, usw.) bereits vorhanden sind.

Bei der Beurteilung der Kostenstruktur wurden erhöhte Planungskosten für den Pilotmaßstab berücksichtigt. Es wird deutlich, dass der größte Kostenpunkt der Bereitstellung von Wasserstoff durch die PEM-Elektrolyse zukommt.

Kostenanteile Methanisierung im GICON®-Rieselbettverfahren

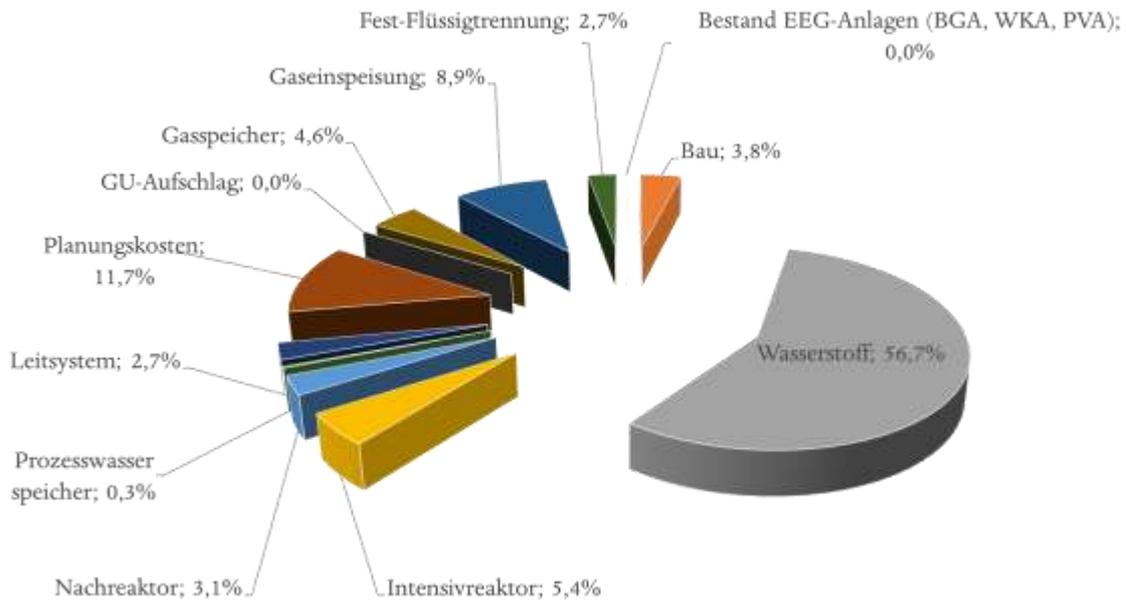
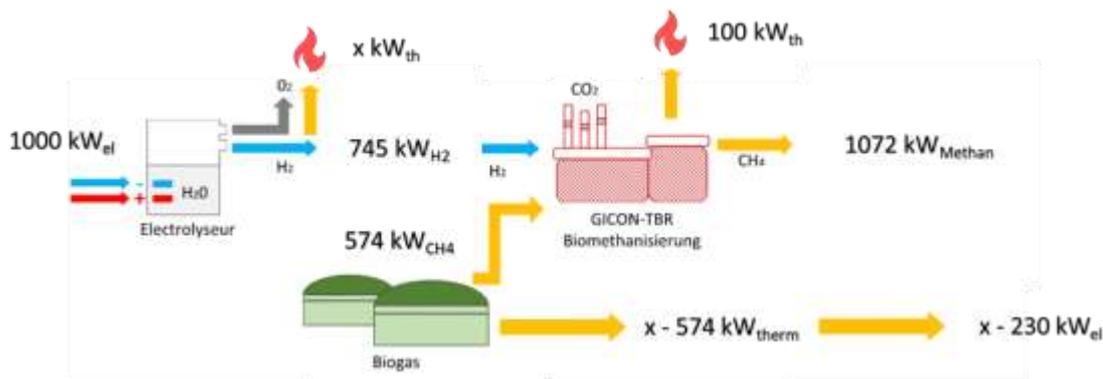


Abbildung 37: Kostenstruktur für Installation der Rieselbettmethanisierung in Bestandssystem

Tabelle 11: Betriebskosten für 1 MW Gesamtanlage (ohne BK BGA, WKA)

Betriebskostenhochrechnung (nur für PtG-Anlage mit 1MW)	Pro Jahr
Eigenstrombedarf (ca. 30 MWh pro Jahr)	5.040 €
Betriebsmittel (Frischwasser, Abwasser, Wartungen, ohne PEM)	14.000 €
Frischwasser PEM (15.000 m <sup>3</sup> pro Jahr)	18.000 €
Arbeitskräfte (1 h pro Tag)	12.000 €
<b>Betriebskosten für Gasaufbereitung kennen wir noch nicht</b>	<b>x.000 €</b>

Der folgende Schritt zur Bewertung des Anwendungsfalles ist die dynamische Berechnung des operativen Gewinns. Dazu wurden der optimale Fall einer dauerhaften Volllast der PEM-Elektrolyse mit dem stundenbasierten Lastgang einer WK-Anlage verglichen. Dabei wurde der originale Lastgang der WKA verwendet. Zusätzlich wurden alle bisher bekannten Produktions- und Betriebsmittel, inklusive Personalaufwand berücksichtigt.



**Abbildung 38: Fallstudie zur Berechnung des operativen Gewinns der Rieselbettmethanisierung**

Die wesentlichen Produktionsfaktoren wurden mit folgenden Preisen berücksichtigt:

- PEM-Arbeitspreis Strom: 4 ct/kWh
- PEM-Arbeitspreis Wasser: 1,20 €/m<sup>3</sup>
- BGA-Substratkosten: 42 €/t FM
- Abwasserkosten: 5,40 €/m<sup>3</sup>
- Verkaufspreis Biomethan: 8 ct/kWh (EEG-Börse-Preisindex)

Bei der Fallstudie wurde davon ausgegangen, dass folgenden Opportunitätskosten zu berücksichtigen sind:

- Keine Systemänderung mit BHKW-Ertrag: 15 ct/kWh<sub>el</sub> + 3 ct/kWh<sub>th</sub>
- Verkaufspreis Wasserstoff: 3,6 bis 10,8 ct/kWh (Hydex-Preisindex)
- Preis für Wärmenutzung aus PtG-Anlage: 3 ct/kWh

Auf Basis der o.g. Kostenfaktoren und spezifischen Erlöse wurde die Gewinnspanne im operativen Betrieb auf das Betriebsszenario ohne Änderung bezogen, dass unter Beibehaltung aller Erlöse den kontinuierlichen Gewinn aus dem Ertrag einer gut funktionierenden Biogasverstromung mit Wärmenutzung generiert. Da für die Anwendung der Rieselbettmethanisierung ohnehin ein Elektrolyseur erforderlich ist, wurde die Direktvermarktung von Wasserstoff als konkurrierende Alternative einbezogen.



Abbildung 39: Szenarienvergleich für Mehreinnahmen durch PtX-Anwendung

### 2.3.4 Wirtschaftlicher Einsatz der biologischen Methanisierung mit Wasserstoffbereitstellung aus Elektrolyse und Biogasanlagen als Kohlendioxidquelle

Für Bewertung von Geschäftsmodellen sind die Umstände der Vergütung für Bestands- und Neuanlagen, die den erneuerbaren Energien zugeordnet sind, zu unterscheiden. Dazu gehören Windkraftanlagen (WKA), Photovoltaikanlagen (PVA), Biogasanlagen (BGA) und Biomethananlagen (BMA).

Als grundlegende Voraussetzungen müssen außerdem die Einkaufspreise für Elektrolysestrom unterschieden werden. Anlagenverbünde mit eigener Stromquelle und Einzelanlagen mit Netzanschluss haben scheinbar unterschiedliche Strombezugskosten. Bei Anlagenverbünden mit Stromquelle zur Eigenverwertung kommen ausschließlich erneuerbare Energieträger als Stromlieferanten in Frage (WKA, PVA). Hier sind die Einkaufspreise für Elektrolysestrom betriebswirtschaftlich zu ermitteln und es ist zu klären, ob EEG-Umlage gezahlt werden muss (Inselstatus). Bei Einzelanlagen mit Netzanschluss (BGA, BMA) muss in jedem Fall EEG-Umlage gezahlt werden. Die Einkaufspreise sind abhängig vom Strommarkt und möglichen, zertifizierungsbedürftigen Anreizen der nationalen Förderinstrumente (z.B. Teilbefreiung von der EEG-Umlage).

Im Folgenden werden grundsätzliche Projektausrichtungen unterschieden:

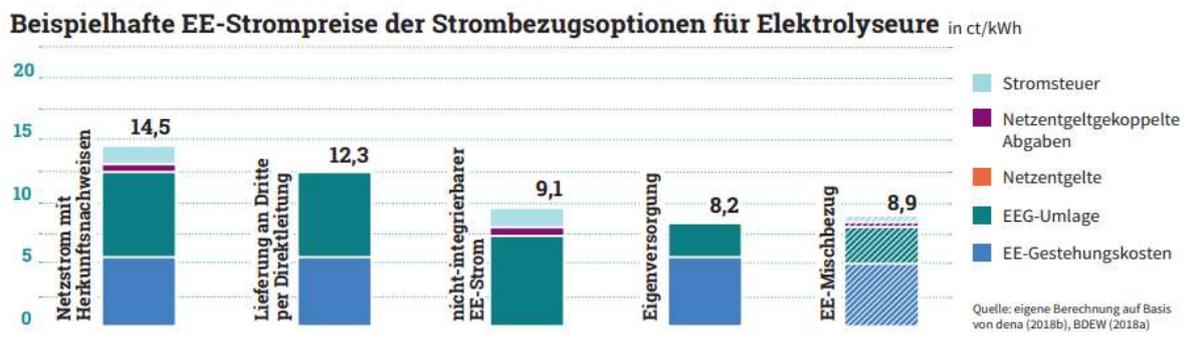
- 1) Projekte zur Aufwertung von Anlagen, deren EEG-Förderung nicht-verlängerbar ausläuft. (Post-EEG)
  - a) Mit WKA/PVA zur Erhöhung der Stromvergütung von 3 – 4 ct/kWh
  - b) Mit BGA zur Erhöhung der Gasvergütung
- 2) Projekte zum (Um)Bau von Anlagen, die (weiterhin) dem EEG genügen. (EEG 2021)

- a) BGA, die ohne Mais-Reduzierung oder Überbauung die Kriterien zur Anschlussförderung im EEG 2021 nicht erreichen können
    - i) Mit BHKW, mit oder ohne bestehender 2,2-facher Überbauung
    - ii) Optional als Satelliten-BHKW in der Südregion
  - b) Neuerrichtung von BMA
- 3) Kombination der operativen Erlöse mit THG-Quotenhandel

### 2.3.5 Preisspanne beim Strombezug für Elektrolyseure

Für Post-EEG-Anlagen (PVA, WKA) sind zeitlich begrenzte Anschlussförderungen im Rahmen des EEG möglich, wobei verschiedene Quellen (items, 2021), (Schwaben, 2021) zukünftig einen erzielbaren Verkaufspreis von 4 ct/kWh ohne Förderanreize prognostizieren. Diese Anlagen können im Verbund zur Eigenversorgung des Elektrolyseurs genutzt werden, sofern örtlich die Voraussetzungen bestehen.

Demgegenüber existieren mehrere Varianten des Strombezuges aus dem Netz. Dabei wäre, wie in Abbildung 40 dargestellt, der EE-Mischbezug durchaus vergleichbar mit den Kosten der Eigenversorgung. In diesem Beispiel wurden 5 ct/kWh<sub>el</sub> Gestehungskosten der Eigenversorgung angesetzt. Das Beispiel des Berichtes setzt 4 ct/kWh<sub>el</sub> an.



**Abbildung 40: Mögliche Bezugspreise für Elektrolysestrom aus dem Netz (Quelle: (Dena, 2021))**

Ebenfalls in der Abbildung 40 ersichtlich, ist der Einfluss der EEG-Umlage, die für Elektrolysestrom bei Netzbezug auf 15% reduziert werden kann und die in 2022 voraussichtlich ca. halbiert werden soll. Als Minimalpreis des Inputstromes für Elektrolyseure ergibt sich voraussichtlich ab 2022 somit 4 + 3,2 ct/kWh<sub>el</sub>. Für die mögliche Befreiung von der EEG-Umlage bei Inselformen wären demnach 4 ct/kWh<sub>el</sub> als Minimalpreis zu erzielen. Damit ergibt sich allerdings keine bessere Vergütung von Post-EEG WKA als deren Teilnahme an der Direktvermarktung (Pkt. 1.a.).

### 2.3.6 Erlösspanne für Biomethan aus der GICON®-Rieselbettmethanisierung

Der Handel mit Biomethan ist an die Entwicklung des THG-Quotenhandel gebunden. Dabei sind die in der Biogasanlage eingesetzten Substrate entscheidend für das Ergebnis der Treibhausgasbilanz, also den Minderungseffekt durch Einsatz von Biomethan (Emissionsfaktor).

Biomethan wurde bis 2021 mit 6,6 bis 7 ct/kWh<sub>th</sub> vergütet, wobei langfristig ein Anstieg auf 8 ct/kWh<sub>th</sub> (NaWaRo), 9,3 ct/kWh<sub>th</sub> (Gülle) und 11 ct/kWh<sub>th</sub> (Abfall) erwartet wird (Dena, Branchenbarometer, 2021). Durch die Umrüstung einer Post-EEG-BGA (EEG-2009: ~ 6,4 bis 7,3 ct/kWh<sub>th</sub>, je nach BGA-Leistung und KWK-Bonus) auf BMA mit Rieselbettmethanisierung wäre somit auf dem Biomethanmarkt perspektivisch ein höherer Preis zu erzielen, als im verbleibenden EEG-Status (Pkt. 1.b., 2.b.).

Die eigenständige Verwertung von Biomethan in einem Unternehmen erlaubt die Anwendung der zertifizierten Emissionsfaktoren und deren Einsatz beim THG-Quotenhandel. Die Möglichkeit zum Emissionshandel hängt vor allem davon ab, ob Bedarf besteht und ob die gesetzlichen Kriterien zum Zertifikathandel vom Betreiber/Besitzer der Rieselbettmethanisierung erfüllt werden (s. Mindestmenge). Des Weiteren müssen die Emissionsfaktoren einzeln bewertet werden (s. NABISY). Dafür ist momentan bei der Rieselbettmethanisierung keine Datengrundlage vorhanden. Daher wird für Biomethan der Emissionsfaktor 0,054 tCO<sub>2äqu</sub>/MWh angenommen (Brandenburg, 2021), es wäre aber auch (mit Nachweis) ein Emissionsfaktor Null möglich (Bund, 2021). Je nach Bewertung dadurch der Biomethanpreis steigen oder fallen. Ebenfalls sind Verteuerungen der THG-Quoten aufgrund steigender Nachfrage möglich (vgl. Tabelle 12).

Weiterhin muss angenommen werden, dass die doppelte Anrechnung des Minderungsfaktors nur auf den Elektrolysestrom bezogen ist und gegenüber der Anrechnung Wasserstoffeinspeisung und PKW-Ladestrom (3-fache Anrechnung) konkurriert. Durch den Einsatz von ca. 75% elektrolytisch erzeugten Wasserstoff bei der Rieselbettmethanisierung, würde sich die doppelte Anrechnung auf Faktor 1,5 reduzieren.

Es ist auch möglich das Biomethan innerbetrieblich zur Erfüllung der THG-Quote anzuwenden, sofern eine Verpflichtung zur Erfüllung der gesetzlich festgelegten Emissionsquote besteht. Dies kann zu erheblichen Kosteneinsparungen führen.

Aktuell liegt der festgeschriebene Quotenpreis bei 25 € pro Tonne CO<sub>2</sub>. Derzeit wird von einem Grundpreis für Zertifikate von maximal 65 € pro Tonne CO<sub>2</sub> ab 2026 ausgegangen (BE(T)HG-Entwurf, 2021). Es werden aber parallel Vergütungsrechnungen mit deutlich höheren Preisen aufgeführt, wobei ca. 300 € pro Tonne CO<sub>2</sub> angeboten werden (eQota, 2021). Die Plausibilität dieser Angebote kann nicht geprüft werden. Unter Voraussetzung des In-Verkehr-Bringens von Biomethan durch ein Nicht-Quotenverpflichtetes wären folgende Erlöse zu erzielen:

**Tabelle 12: Preisspanne für THG-Quotenhandel mit Biomethan (In-Verkehr-Bringer nicht quotenverpflichtet)**

Preisbasis CO <sub>2äqu</sub> .	Emissionsfaktor 0,054 tCO <sub>2äqu</sub> /MWh	Emissionsfaktor Null
25 € / t CO <sub>2</sub>	0,56 ct/kWh <sub>th</sub>	0,76 ct/kWh <sub>th</sub>
65 € / t CO <sub>2</sub>	1,45 ct/kWh <sub>th</sub>	1,98 ct/kWh <sub>th</sub>
300 € / t CO <sub>2</sub>	6,69 ct/kWh <sub>th</sub>	9,13 ct/kWh <sub>th</sub>

Die Vergütung im EEG 2021 betrachtet den Energietransfer von Nord- nach Süddeutschland mit hoher Priorität und gewährt 19 ct/kWh<sub>el</sub> für Strom der in Satelliten-BHKW der Südregion aus Biomethan generiert wird. Es ist dabei unerheblich an welcher Stelle das Biomethan ins Gasnetz eingespeist wurde, sofern alle im EEG aufgeführten Kriterien erfüllt sind. Alle weiteren Vergütungsoptionen des EEG 2021 erlauben geringere Höchstgebote bei Ausschreibungen der Bundesnetzagentur von 18,4 ct/kWh für Bestandsanlagen, 16,24 ct/kWh für Neuanlagen. Dabei darf maximal 44% des Substrates Maissilage sein. Für die vollständige Umwandlung des Biogases aus der Bestand-BGA in Biomethan (90% CH<sub>4</sub>) aus einer Rieselbettanlage wäre es möglich den Anteil des alternativen Substrates z.B. Grassilage auf weniger als die Hälfte zu reduzieren.

### 2.3.7 Preisfaktoren für Geschäftsmodelle mit biologischer Methanisierung

Zusammenfassend sind somit Standortfaktoren und Anlagenhistorie bzw. Substratquellen und THG-Quotenverpflichtung besonders entscheidend für die Wirtschaftlichkeit von Projekten mit Rieselbettmethanisierung. In der Tabelle 13 sind die wichtigsten Wirtschaftlichkeitsfaktoren aus dem Zusammenhang des EEG aufgeführt. Dabei ist zu beachten, dass die erforderliche Überbauung zum Erreichen der hochflexibles-BHKW-Kriterien zusätzliche Investitionskosten gegenüber der Biomethaneinspeisung von Biomethan erfordert.

**Tabelle 13: Kosten-/erlösoptionen für Projekte mit Rieselbettmethanisierung und Wasserstoff aus Elektrolysestrom**

Voraussetzung		Inputpreis	Produkterlös
EEG 2021-Vergütung	Eigenversorgung ohne EEG-Umlage	4 ct/kWh <sub>el</sub>	Neubau min. 16,24 ct/kWh <sub>el</sub> BGA Maisdeckel Satelliten-BHKW in Südregion, hochflexibel, <b>max. 19 ct/kWh<sub>el</sub></b>
	Eigenversorgung mit EEG-Umlage	<b>7,2 ct/kWh<sub>el</sub></b>	
	Netzanschluss	7,9 ct/kWh <sub>el</sub>	
Biomethanhandel mit Raffinerien und Transportsektor	NaWaRo-Substrate	3,3 – 3,9 ct/kWh <sub>th</sub>	8 ct/kWh <sub>th</sub>
	Gülle-Substrate	~ 3,5 ct/kWh <sub>th</sub>	9,3 ct/kWh <sub>th</sub>
	Abfall-Substrate	(grob) 3 ct/kWh <sub>th</sub>	<b>11 ct/kWh<sub>th</sub></b>
THG-Quotenhandel	Substitutionskraftstoff Erdgas, Abfall-BGA	65 € / t CO <sub>2</sub>	Emissionsfaktor konservativ 6,69 ct/kWh <sub>th</sub> progressiv <b>9,13 ct/kWh<sub>th</sub></b>
		300 € / t CO <sub>2</sub>	

Bei EEG-Vergütung können, bei Erfüllung aller Kriterien, die Emissionszertifikate für das In-Verkehr gebrachten Biomethan gehandelt werden. Hierbei kommen verschiedene Normen zur Geltung, die z.T. noch in der Entwurfs- bzw. Einführungsphase sind, dazu zählen: (BEGH,

Entwurf eines Gesetzes zur Weiterentwicklung der Treibhausgasminderungs-Quote, BioSt-NachV, Biokraft-NachV, EBeV-2022). Es gelten unterschiedliche Bedingungen für den Quotenhandel, je nach Verpflichtung zur THG-Quotenerfüllung. Generell ist davon auszugehen, dass Energieversorger wie z.B. Stadtwerke alle Kriterien erfüllen und gleichzeitig als THG-Quotenverpflichtete gelten. Sie wären potentielle Abnehmer sowohl des Biomethans, als auch der zugehörigen Zertifikate, sofern der Lieferant des Biomethans nicht selbst Quotenverpflichtet ist. Der Vorteil von Satelliten-Standorten ist die vollständige Nutzung der Abwärme von BHKW. Dies trifft mit hoher Wahrscheinlichkeit auf kommunale Energieversorger zu, die zahlreiche Synergieeffekte durch die standortunabhängige Umrüstung von Bestands-BGA zu BMA-BHKW mit EEG-2021-Status erzielen können (Pkt. 2.a. i. und ii.).

### 2.3.8 Bewertung des Beispielprojektes

Für das untersuchte Beispielprojekt mit 1 MW-Elektrolyseur variieren die Biomethan-Gestehungskosten basierend auf dem Strombezugspreis und den eingesetzten Biogassubstraten wie unten dargestellt. Zur Vereinfachung wurden grob folgende Substratpreise angesetzt, die auch unterschiedliche Gaserträge berücksichtigen sollen:

- Für NaWaRo 42 € pro t Frischmasse
- Für Gülle 6 € pro t Gärrest als Transportkosten
- Für Abfall 15 € pro t Gärrest als Entsorgungs- und Aufbereitungskosten

Die Substrate müssen eine Feuerungswärmeleistung der BGA von ca. 1 MW<sub>th</sub> erzeugen. Es ist möglich die FWL der Gesamtanlage BGA-Rieselbett-BMA auf das ca. 1,4-fache der Bestandsanlage zu steigern. Der Wert ist allerdings stark vom vorhandenen Biogasprozess und den eingesetzten Substraten abhängig.

**Tabelle 14: Gestehungskosten und Erlösoptionen für Beispielanlage mit 1 MW Elektrolyseur**

Strompreis	<b>Gestehungskosten</b> für Biomethan inkl. Kapitalkosten für Beispielanlage mit 1 MW-Elektrolyse, je nach Auslastungsgrad der Elektrolyse (hier 100% bis 54%), unter Variation des BGA-Substrates		
	NaWaRo in ct/kWh <sub>th</sub>	Gülle in ct/kWh <sub>th</sub>	Abfall in ct/kWh <sub>th</sub>
Eigenversorgung 4 ct	8,88 – 11,7	7,94 – 10,5	8,18 – 10,8
Netzbezug 7,9 ct	12,91 – 17,1	11,98 – 15,8	12,22 – 16,1
THG-Quote	Substratabhängige <b>Erlösoptionen</b> mit THG-Quote und Einspeisung in das Gasnetz durch Nicht-Quotenverpflichtetes Unternehmen		
Heute mit 25 €/t CO <sub>2</sub>	8,56	9,86	11,56
Zukünftig mit 300 €/t CO <sub>2</sub>	15,56	16,43	20,13

Für den Strombezug für Elektrolyse aus dem Netz, nach aktuellem Rechtsrahmen mit EEG-Umlage und heutiger THG-Quotenpreise, besteht keine wirtschaftliche Verwertungsoption.

Eine wirtschaftliche Umsetzung wäre schwer möglich, wenn die EEG-Umlage für den Strombezug der Elektrolyse komplett entfällt und die bereits bestehende Biogasanlage mit Bioabfall betrieben wird.

Beim Betrieb der BGA mit Gülle hängt, bei Entfallen der EEG-Umlage, die Wirtschaftlichkeit vom Auslastungsgrad des Elektrolyseurs ab. Der Auslastungsgrad wird durch den Lastgang der angeschlossenen Stromquelle bestimmt.

Bei Betrieb der BGA mit NaWaRo ist keine wirtschaftliche Verwertungsoption mit dem Ansatz heutiger THG-Quotenpreise sichtbar.

Unter Einbeziehung höherer THG-Quotenpreise werden alle Gülle- und Abfallanlagen auch unter Netzbezug des Elektrolysestromes wirtschaftlich. Lediglich bei NaWaRo-Anlagen hängt die Wirtschaftlichkeit vom Auslastungsgrad des Elektrolyseurs ab.

### 2.3.9 Möglicher Projektrahmen

Zum weiteren Vergleich der Ergebnisse werden die Erlöse für die BHKW-Verstromung auf den Biomethanertrag der Anlage bezogen, wobei ein elektrischer Gesamtwirkungsgrad von 40% angenommen wird. Daraus ergeben sich folgende Projektmöglichkeiten:

- 1) Post-EEG-Projekte
  - a) WKA/PVA Standortnähe zu BGA bestimmt Strombezugspreis
    - i) Anlagenverbund am Standort 4 ct/kWh<sub>el</sub> möglich
    - ii) Netzbezug bei Einzelanlagen 7,9 ct/kWh<sub>el</sub> möglich
  - b) BGA BHKW verkaufen und zur BMA umrüsten, dann substratabhängig zwischen 8 – 11 ct/kWh<sub>th</sub> Erlös möglich, ggfs. mehr je nach THG-Quote
- 2) EEG 2021 Projekte
  - a) BGA BHKW behalten, Satelliten-BHKW mit 1,2-facher Leistung kaufen, max. 44% Mais einsetzen und beide BHKW mit Biomethan betreiben,
    - i) in der gesamten Bundesrepublik, 7,36 ct/kWh<sub>th</sub> Erlös möglich
    - ii) In Südregion, dann 7,6 ct/kWh<sub>th</sub> Erlös möglich
  - b) BMA mit Einspeisung, substratabhängig zwischen 8 – 11 ct/kWh<sub>th</sub> Erlös möglich, mit Verstromung 6,49 ct/kWh<sub>th</sub>
- 3) THG-Quote unabhängig vom EEG-Staats möglich, Schätzung 9,13 ct/kWh<sub>th</sub>

Der maximale Erlös, liegt damit bei den BMA mit Abfallsubstrat, die einem Nicht-Quotenverpflichteten Unternehmen gehört. Hier können, je nach Ansatz des THG-Quotenpreises 11,56 (heute) bis 20,13 (zukünftig) ct/kWh<sub>th</sub> Erlös erzielt werden.

Die besten Aussichten für einen bleibend wirtschaftlichen Betrieb der Rieselbettmethanisierung haben bestehende BGA-Anlagen, die keine oder wenig NaWaRo einsetzen und der Bereitschaft

zur Nachrüstung als BMA. Die Umrüstung von BGA-Bestandsanlagen zu förderfähigen BMA-Anlagen im Sinne des EEG 2021 ist dabei eine konkurrierende Variante mit geringerem Erlös. Die Nachrüstung der BMA mit anderen Verfahren (CO<sub>2</sub>-Wäsche) müsste mit Einzelnachweisen bezüglich der THG-Quoten als Varianten bewertet werden. Dies ist voraussichtlich mit Hilfe des Emissionskatasters ab 2022 möglich.

Die Standortnähe zu einer oder mehreren Post-EEG-WKA bzw. PVA als Stromquelle für die Elektrolyse ist nicht entscheidend, sofern der Bezug von EE-Strom aus dem Netz sichergestellt werden kann. Hierbei sind Unternehmen im Vorteil die bereits über einige eigenen EE-Anlagen verfügen und den Netzanschluss zu Inselbetrieb umrüsten können.

Generell müssen Rieselbettanlagen einspeisefähiges Biomethan produzieren und dabei das vorhandene Biogas weitestgehend umsetzen, um erfolgreich THG-Quotenhandel zu betreiben. Andernfalls würden die Emissionsfaktoren der Biogaserzeugung aufgerechnet den Quotenerlös mindern und im schlimmsten Fall dazu führen, dass keine Quoten zum Handel verfügbar sind. Allerdings ist dies trotzdem eine zu prüfende Option, besonders für Quotenverpflichtete Unternehmen.

Die Wirtschaftlichkeit einer BGA-Rieselbett-BMA hängt von der Schaffung aller Voraussetzungen für die erforderlichen Vergütungen sowie Entlastungen beim Strombezug ab. Daher ist mit einem hohen Aufwand bei Zertifizierung (THG-Quote) und Begutachtung solcher Projekte zu rechnen.

Die Umrüstung von Post-EEG-BGA-Bestandsanlagen ist besonders profitabel für kommunale Energieversorger als Anlagenbesitzer, da hier Synergieeffekte bezüglich der THG-Quotenrechnung bestehen. Dies entspricht einem Umfang von etwa 1.000 juristischen Personen (Info, 2021), die auf einen stetig wachsenden Anlagenpark von Post-EEG-Beständen zugreifen können, die zwischen 2024 und 2030 von anfänglich 500 jährlich um circa 500 weitere Anlagen (DBFZ, 2021) mit auslaufender EEG-Vergütung zunimmt.

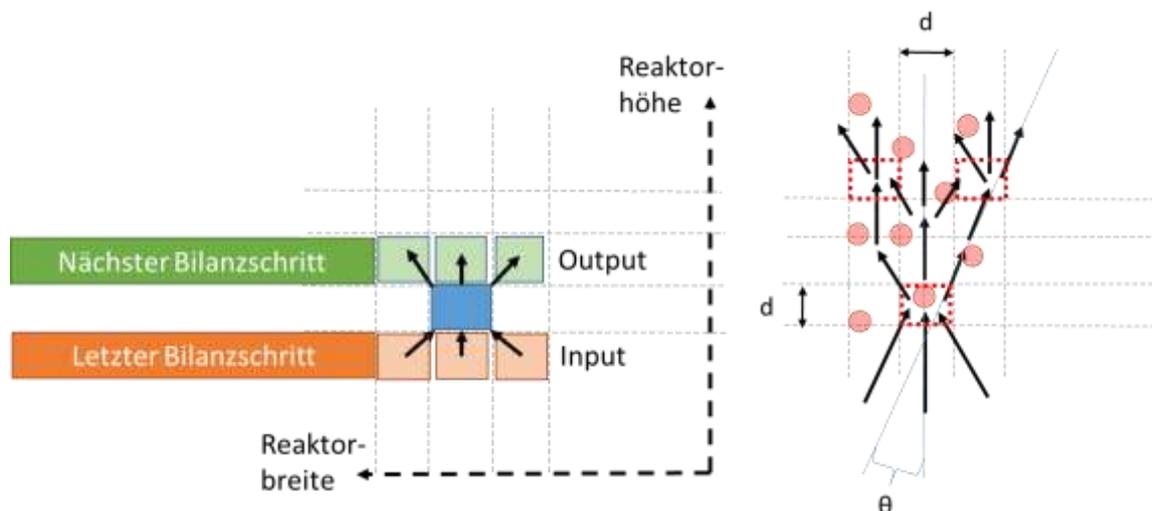
## **2.4 Themenschwerpunkt 4 - Einfluss der Reaktionswärme auf das Reaktorsystem**

### **2.4.1 Temperaturverhalten, Prozesskinetik**

Durch die festgestellte und nicht kontrollierbare Temperaturerhöhung im technischen Versuchsmaßstab war eine Prozessbeschreibung als „Black-Box“ und die damit verbundene Betriebsweise mit Rahmenparametern nicht mehr ausreichend. Dadurch ergab sich eine erhöhte Anforderung an die Detailtiefe der verfahrenstechnischen Beschreibung, die allerdings stark im Bereich der Grundlagenforschung angesiedelt ist. Die Berücksichtigung der Exothermie des biologischen Prozesses ist eng mit der Beschreibung des kinetischen Reaktionssystems verbunden. Aufgrund von Neuentwicklungen verschiedener Modellierungswerkzeuge, die seit 2020 zur Verfügung stehen, war es möglich, empirische Ansätze hinsichtlich der Plausibilität zu vergleichen. Ausgehend von der wissenschaftlichen Charakterisierung für Packungskolonnen (Schwidder, 2012) wurden deutlich vereinfachte Methoden zur Systembeschreibung erprobt. Dazu zählt ein Zellenmodell in Anlehnung an o.g. Methodik zur Beurteilung Temperaturbedingungen im Rieselbettreaktor. Das Modell basiert auf der Annahme von Creeping Flow Bedingungen (Reynolds < 10) im Rieselbett, wobei Stoffströme durch Hindernisse aufgeteilt werden. Der Rieselbettreaktor

wurde dazu in aktive Zellen aufgeteilt, in denen die Aufwuchskörper enthalten sind auf denen eine exotherme Reaktion stattfindet. Zusätzlich hat jede Zelle einen Eingangsvolumenstrom aus den umgebenden Zellen der unterliegenden Ebene und einen Ausgangsvolumenstrom an die darüberliegenden (s. Abbildung 41). Die Größe und Anzahl der Zellen wurde im ersten Ansatz anhand der Aufwuchskörper gewählt, die als Festkörper Strömungshindernisse darstellen. Daraus ergibt sich eine Zellenmatrix, die den Reaktor 2-dimensional abbildet. Eine 3-dimensionale Abbildung wäre mit deutlich mehr Aufwand zu erstellen. Zur Vereinfachung sind die Zellen quadratisch ( $d \sim 12 \text{ cm}$ ). Entscheidend für die Aufteilung des Volumenstromes nach jeder Zelle ist die radiale Auslenkung ( $\Theta$  vgl. Abbildung 41), die in der Verfahrenstechnik als Tortuosität bezeichnet wird. Auf Basis grober Erfahrungswerte für Rieselbettreaktoren kann, mit der Annahme einer Tortuosität von 3, eine Volumenstrombilanz für jede Zelle durchgeführt werden. Die Volumenstrombilanz bildet die Grundlage für eine Hochrechnung der Mischungstemperatur in jeder Zelle, die aufgrund der adiabaten Mischungsregel aus den Eingangswärmeströmen ermittelt werden kann. Die Herausforderung hierbei ist die Kenntnis der Stoffstromzusammensetzung aus Wasser (flüssig und gasförmig) und den Produkt- bzw. Eduktgasen in jeder Schicht oder Bilanzebene in axialer Richtung. Daraus ergibt sich die Wärmekapazität des Stoffstromes, der zur Bilanzierung erforderlich ist. In der ersten Versuchsphase des Projektzeitraumes konnten keine Messungen zur Gaszusammensetzung im Rieselbett durchgeführt werden. Weiterhin existierte am Bestandsystem nur eine Messstelle zur Aufnahme der Rieselbetttemperatur.

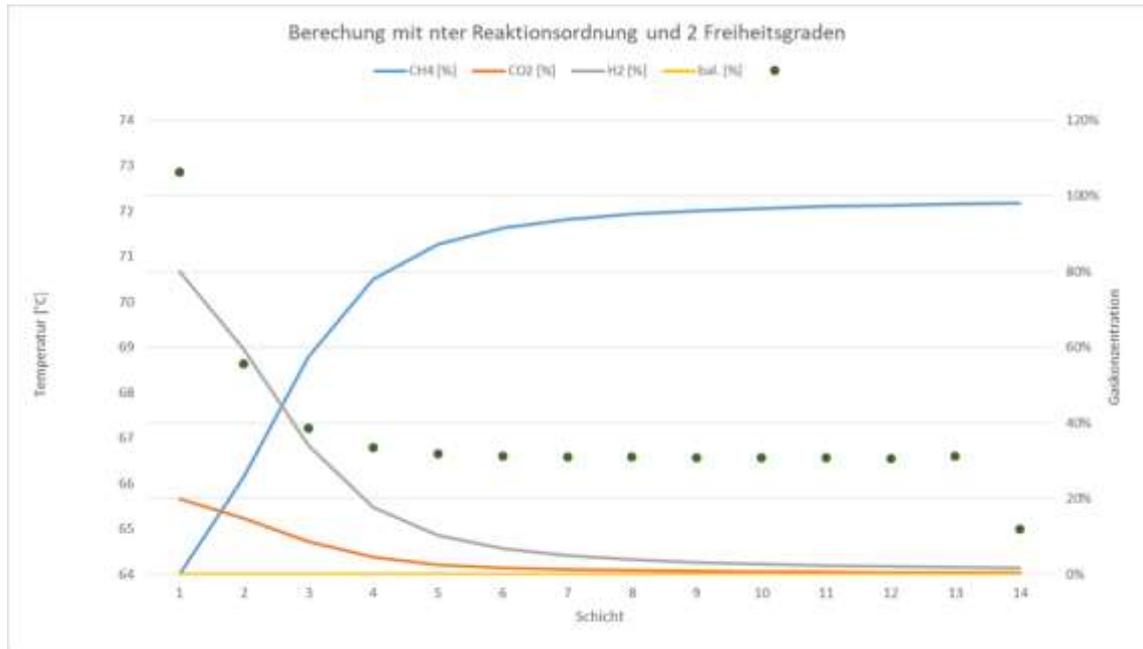
Daraus resultierte die Notwendigkeit des Aufbaus eines neuen Versuchssystems, welches über eine entsprechende messtechnische Ausrüstung verfügt. Der als Intensivreaktor (siehe Kap. 2.4.3) bezeichnete Versuchsreaktor wurde dabei so konfiguriert, dass eine Aufnahme der erforderlichen repräsentativen Daten zur Verifikation des Zellenmodells möglich ist.



**Abbildung 41: Modellansatz Zellenmodell Rieselbettreaktor, Strömungshindernisse (rot)**

Aufgrund der exothermen Reaktion wird in jeder Zelle Wärme frei, die an den ausgehenden Stoffstrom abgegeben wird und folglich zur Temperaturerhöhung führt. Die Wärmemenge ist abhängig

vom Stoffumsatz in der Zelle, der nur mit Hilfe einer bekannten Prozesskinetik vorhergesagt werden kann. Aufgrund theoretischer Betrachtungen und Erfahrungswerten in der Biogastechnik wurde ein empirischer Modellansatz erstellt, der für die Bilanzschritte bzw. -schichten des Zellenmodells angewendet werden kann. Aufgrund der ohnehin nicht repräsentativen Datenlage wurde das kinetische Modell nur grob für 14 Schichten des Up-Scaling-Reaktors erstellt (s. Abbildung 42: Modellierungsbeispiel zur Prozesskinetik der biologischen Methanisierung im Rieselbettreaktor). Das grundlegende Modell ist eine Reaktion 2. Ordnung, die für numerische Anpassungen als Ansatz n-ter Ordnung formuliert wurde (s. Formel 2).



**Abbildung 42: Modellierungsbeispiel zur Prozesskinetik der biologischen Methanisierung im Rieselbettreaktor**

**Formel 2**

$$[CO_2] = \frac{[CO_2]^0}{\sqrt[n-1]{1 + (n-1) \cdot ([CO_2]^0)^{n-1} \cdot k_n \cdot t}}$$

Dieser grobe empirische Ansatz blendet sämtliche Effekte des Stofftransportes und Phasenüberganges aus, wobei diese Einflussfaktoren durch die numerische Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ( $k_n$ ) implizit berücksichtigt werden können. Da die biologisch katalysierte Reaktion in der Wasserphase stattfindet, wird die Löslichkeit des bilanzierten Eduktgases  $CO_2$  berücksichtigt. Der Modellansatz für Wasserstoff wäre ebenfalls möglich, da dies aber mit der vorhandenen Ausrüstung die messtechnisch schwieriger erfassbare Gaskomponente war, wurde Kohlendioxid gewählt. Die Anwendung des kinetischen Ansatzes erfordert die Kenntnis des Partialdruckes von nur einem Eduktgas in der wässrigen Phase, da alle anderen Reaktanden linear abhängige Komponenten darstellen. Der Partialdruck kann auf Basis der Stoffmenge im Eduktgas und dem Löslichkeitsprodukt (Wikipedia, Henry-Gesetz, 2021) bestimmt werden. Weiterhin wird

die Dauer zum Durchlaufen der reaktiven Schicht, als Reaktionszeit (vgl. Formel 2, t) benötigt. Da die Reaktion unter Volumenreduktion abläuft wird zur Vereinfachung der Volumenstrom in einer Schicht als konstanter Inputvolumenstrom angenommen. Mit Hilfe des kinetischen Ansatzes kann der Stoffumsatz und die Wärmetönung für jede reaktive Schicht in mehreren iterativen Schritten berechnet werden. Dazu ist es erforderlich  $k_n$  und ggfs.  $n$  anzupassen. Die Verifikation des Modells mit Hilfe des Intensivreaktors in der zweiten Versuchsphase steht noch aus.

**Tabelle 15: Modellgleichungen für die Systembeschreibung des biologischen Methanisierung im GICON®-Rieselbett, unter Berücksichtigung empirischer Daten**

Kategorien		Gleichung
ideale Mischung	Temperatur	$T_{m,in} = \frac{(\sum_{i=1}^4 \dot{n}_{G,in,i} \times c_{p,i}) \times T_{G,in} + \dot{n}_{H_2O,in} \times c_{p,H_2O} \times T_f^o}{(\sum_{i=1}^4 \dot{n}_{G,in,i} \times c_{p,i}) + \dot{n}_{H_2O,in} \times c_{p,H_2O}}$
	Wärmekapazität	$c_{p,m}^{in} = \frac{\sum_{i=1}^4 \dot{n}_{G,in,i} \times c_{p,i}}{(\sum_{i=1}^4 \dot{n}_{G,in,i} + \dot{n}_{H_2O,in})} + \frac{\dot{n}_{H_2O,in} \times c_{p,H_2O}}{(\sum_{i=1}^4 \dot{n}_{G,in,i} + \dot{n}_{H_2O,in})}$
chemische Gleichung		$CO_2 + 3,85H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
chemische Reaktion	Reaktionslaufzahl	$\xi = \frac{-x \times \dot{n}_{H_2,in}}{v_{H_2}}$
	Ausgangsvolumen	$\dot{V}_{i,out} = \frac{\dot{n}_{i,out}}{0,022414} = \frac{\dot{n}_{i,in} + v_i \times \xi}{0,022414}$
Wärmebilanz	Allgemein	$\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out} + \dot{Q}_{gen} = 0$
	Q_in	$\dot{Q}_{in} = ((\sum_{i=1}^4 \dot{n}_{G,in,i}) + \dot{n}_{H_2O,in}) \times c_{p,m}^{in} \times T_{m,in}$
	Q_Gen	$\dot{Q}_{gen} = \Delta \dot{n}_{CH_4} * (-\Delta H_r)$
	Q_out	$\dot{Q}_{out} = \sum_{i=1}^3 (\dot{n}_{G,out,i} + \dot{n}_{H_2O,out}) \times c_{p,m}^{out} \times T_{m,out}$

Die in Tabelle 15 dargestellten Gleichungen sind die für die Prozessbilanz erforderlichen Berechnungen, wobei die Reaktionslaufzahl aus der o.g. Formel 2 abgeleitet werden kann.

Die Anwendung der Bilanzgleichungen aus Tabelle 15 ist entweder für einzelne aktive Zellen im Rieselbett oder für eine grobe Gesamtbetrachtung des gesamten Reaktionsvolumens möglich. Der Berechnungsweg ist in jedem Fall iterativ.

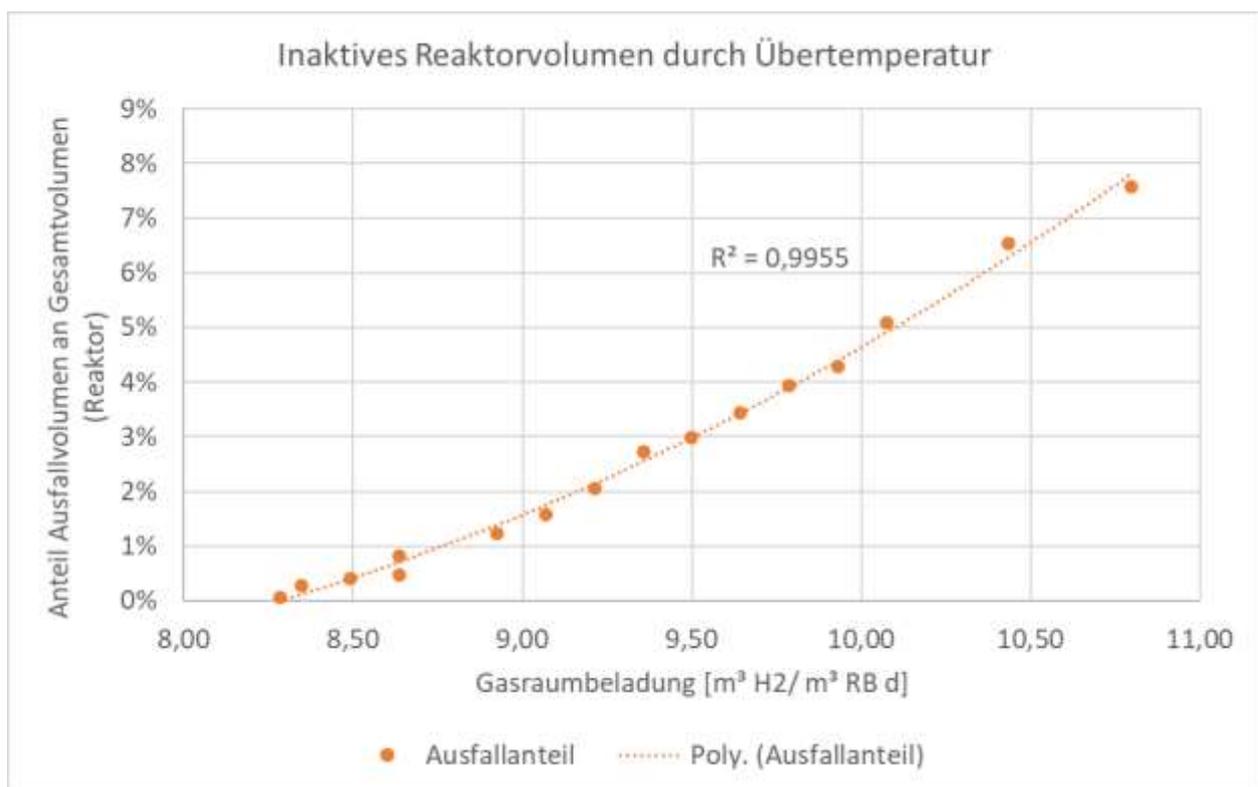
#### 2.4.2 Skalierungsmethoden für Rieselbettmethanisierung

Zu den beobachteten Up-Scaling-Effekten gehören Schwankungen bei der axialen Vermischung/Verteilung im Rieselbett. Diese sind u.a. abhängig von Alter und Bewuchs der Aufwuchskörper, aber auch von deren Typ. Für technische Reaktoren im Pilotmaßstab müssen Beurteilungsmöglichkeiten zum lokalen Zustand des Rieselbettes, z.B. Bewuchs, aber auch dessen globalen Zustand, insbesondere zur Beurteilung der axialen Vermischung vorhanden sein. Aufgrund der geringen Geschwindigkeiten sowohl bei der Gas- als auch der Flüssigkeitsströmung, definieren hauptsächlich Festkörper als Hindernisse in Strömungsrichtung die charakteristische Weglänge der Strömung. Damit werden bei Anstieg des Verhältnis Rieselbettvolumen zu -Querschnitt (Up-Scaling) immer weniger Randeinflüsse zu beobachten sein. Die direkte Beobachtung der

Mischungseffekte war mit den technischen Mitteln der ersten Phase nicht möglich. In der zweiten Phase konnte die axiale und radiale Vermischung hinreichend genau beurteilt werden. Die Versuchsergebnisse sind ausreichend, um unerwünschte Randströmungen oder übermäßige Strahlenbildung bei der Riesel Flüssigkeit auszuschließen.

Die Auslegung von Rieselbettreaktoren muss berücksichtigen, dass mit zunehmendem Alter der Bewuchs zunimmt und damit die hydraulische Verweilzeit abnimmt. Im Projektzeitraum wurden einfache Modellierungsmethoden für die grobe Einschätzung des Rieselwasserverhaltens entwickelt.

Das exotherme Reaktionsverhalten konnte im Up-Scaling-Reaktor an einer Stelle beurteilt werden und wurde weitergehend modelliert, um grobe Einschätzungen des Temperaturprofils im Rieselbett zur erhalten. Die erstellte Beurteilung ist ein statisches Modell für Änderungen der Betriebsweise und weitere Skalierungsschritte wäre jedoch ein dynamisches Modell besser geeignet. Mit Anwendung des (bisher noch nicht verifizierten) Modells auf die Versuchsbedingungen der ersten Phase waren Zonen im Rieselbett erkennbar, die ohne Kühlung eine Erwärmung bis in den hyper-thermophilen Bereich aufweisen. Unter der Annahme, dass keine spontane Adaptation stattfinden kann, sind diese Hot-Spots im Rieselbett als inaktive Reaktionszonen zu betrachten. Mit Zunahme der Raumbeladung erhöht sich der Anteil inaktiver Hot-Spots.



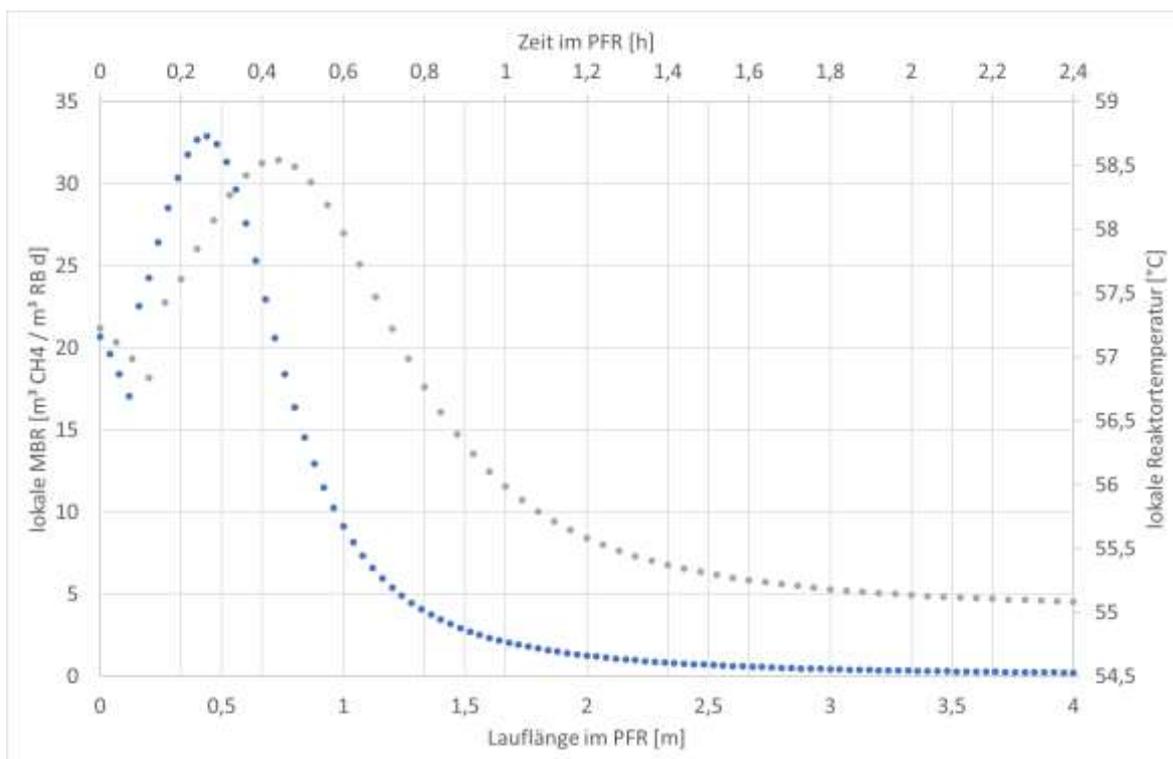
**Abbildung 43: Hochrechnung Hot-Spot-Ausfälle für ungekühlte Rieselbettmethanisierung**

In der obenstehenden Abbildung wurde die Raumbeladung für die entwickelten Modelle nach derzeitigem Kenntnisstand variiert. Dieser quasi-kontinuierliche Ansatz berücksichtigt nicht, dass zeitliche Verschiebungen durch axiale Vermischung auftreten können. Unter der Annahme der

Anwendbarkeit der Modelle wird die beginnende Temperaturlimitation bei einer Raumbeladung ab  $8,5 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ d}$  deutlich.

Aufgrund der Positionierung von Kühlelementen im Zellenmodell wurden die Anzahl sowie die axiale Position von Wärmeübertragern für den Intensivreaktor grob ausgelegt. Hier wurden Kompromisse hinsichtlich der verfügbaren Baugrößen und Reduzierung des aktiven Reaktorvolumens durch Einbauten geschlossen. Die Erprobung dieses Auslegungswerkzeuges und Verifikation der Ergebnisse erfolgt in der zweiten Versuchsphase mit dem Intensivreaktor. Die neu errichtete Testapparatur (Intensivstufe + Up-Scaling-Reaktor) soll im Zusammenhang betrieben werden, wobei eine erhebliche Verbesserung der quantitativen Systembeschreibung erwartet wird. Der Modellierungsansatz ist erweiterbar für verschiedene Reaktordimensionen.

Im Projektzeitraum sind neue Veröffentlichungen von Open-Source-Werkzeugen für die verfahrenstechnische Prozessmodellierung bekannt geworden (Mendeiros, 2021). Die Versuche der ersten Phase können mit numerischen Methoden vergleichsweise unaufwändig modelliert werden. Der kinetische Ansatz entspricht der vorab erläuterten Reaktionsordnung n-ter Ordnung, wobei die Detailtiefe der Modellierung durch die Software vorgegeben ist. Daher ist das Modell nicht in der Lage die axiale Vermischung des Rieselwassers zu berücksichtigen.



**Abbildung 44: Modellierungsergebnisse zum Temperaturprofil (grau), lokaler Methanbildungsrate (MBR, blau) im Up-Scaling-Reaktor bei Raumbeladung  $8 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ d}$**

Durch die Modellierung können die Messergebnisse tendenziell qualitativ und quantitativ bestätigt werden. Das berechnete Temperaturmaximum liegt etwa in der Höhe des einzigen Temperatursensors am Up-Scaling-Reaktor und die berechnete Temperatur weicht um ca. 2 K ab. Das Berechnungsmodell zeigt aber auch Bilanzfehler (siehe Knick zwischen Zeit 0 und 0,2). Durch die

Verbesserung des Modells und Verifikation durch Versuche mit dem Intensivreaktor kann die verfahrenstechnische Systembeschreibung für eine die Skalierung erreicht werden.

### **2.4.3 Konzeption und Aufbau eines Intensivreaktors**

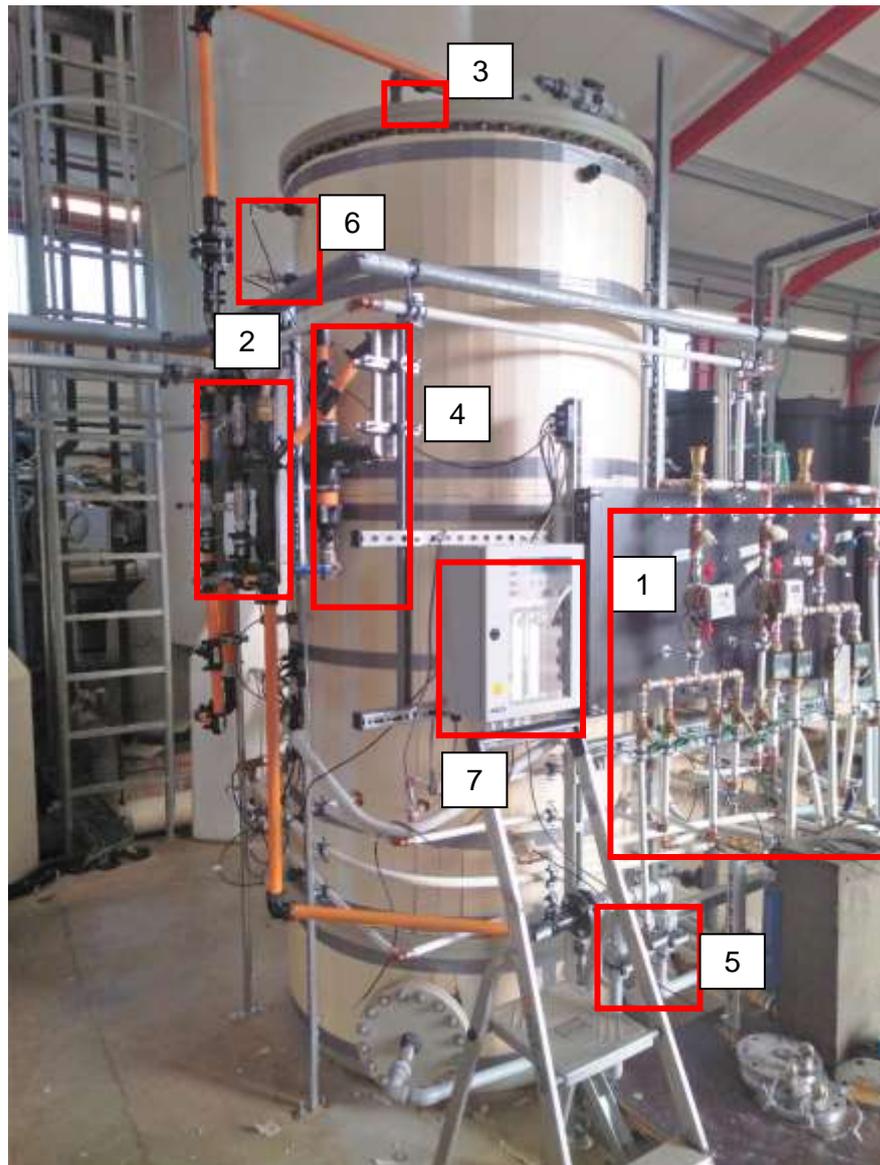
Im Laufe der Projektbearbeitung hat sich gezeigt, dass mit dem bestehenden Reaktorsystem Limitierungen bezüglich der Temperierung bestehen und für ein weiteres Up-Scaling der Technologie weitere Fragestellungen bezüglich der Prozesskinetik untersucht werden müssen. Für diese Aufgabe wurde eine neue Testapparatur (Intensivreaktor) entwickelt und ab 2021 aufgebaut (Abbildung 45). Diese bietet zahlreiche Möglichkeiten der Probennahme, die Aufzeichnung des Temperaturprofils sowie der Temperaturkontrolle (Wärmeauskopplung), mit dem Ziel eine hinreichend genaue verfahrenstechnische Systembeschreibung zu ermöglichen.



**Abbildung 45: Testapparatur zur Beobachtung und Beurteilung der Prozesskinetik im Rieselbett (im Bau)**

In der ersten Projektphase wurde die Kühlung der Reaktion ausschließlich durch die Variation des Volumenstroms, der im Kreislauf geführten Rieselflüssigkeit ausgeführt. Die Abkühlung des Prozesswassers erfolgte durch Temperierung im separaten Speicherbehälter, unter Beachtung der Grenze für die biologische Prozessführung bei 35°C.





**Abbildung 47: Peripherie am Intensivreaktor für zweistufige Prozessführung**

Die grundlegende Betriebsweise, mit Kreislaufführung des Prozesswassers durch eine Pumpe, bleibt erhalten. Die Ausrüstung des Intensivreaktors ist das Ergebnis der Defizitanalyse des Up-Scaling-Reaktors aus der ersten Projektphase. Dabei ist zu unterscheiden zwischen der verfahrenstechnischen Notwendigkeit zusätzlicher Kühlung innerhalb des Reaktors und der Ausstattung mit zusätzlichen Anlagenteilen für eine verbesserte Systemanalyse.

Dresden, 29.10.2021

GICON<sup>®</sup>  
Großmann Ingenieur Consult GmbH

---

i. A. Michael Tietze  
Projektleiter

### 3 Quellenverzeichnis

- Anaya Argüello, L. M. (2019). *Optimization of anaerobic trickle bed process via element supplementation and stabilization of pH conditions*. Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg: Masterarbeit am FG Abfallwirtschaft.
- Axel, D. W. (2019). *Introduction to Oxidation Reduction Potential Measurement*.
- BE(T)HG-Entwurf. (2021). Entwurf eines Gesetzes zur Weiterentwicklung der Treibhausgasminderungs-Quote.
- Bete, F. (März 2021). Von [https://www.bete.com/PDFs/BETE\\_P-metric.pdf](https://www.bete.com/PDFs/BETE_P-metric.pdf) abgerufen
- Brandenburg, L. (30. 09 2021). Von [https://fu.brandenburg.de/cms/media.php/lbm1.a.3310.de/emissionsfaktoren\\_co2\\_2017.pdf](https://fu.brandenburg.de/cms/media.php/lbm1.a.3310.de/emissionsfaktoren_co2_2017.pdf) abgerufen
- Bund, D. (2021). BioSt-NachV, Anlage 1, Teil 2.
- Burkhardt, J. B. (2017). *Bedarfsorientierte Methansynthese auf Basis der Integration weiterer erneuerbarer Energieträger*. <http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/berichte/22407112.pdf>: Abschlussbericht Projekt: 224-071-12.
- Burkhardt, J. H. (2019). Long term and demand-oriented biocatalytic synthesis of highly concentrated methane in a trickle bed reactor. *Applied Energy*, S. S. 818-826.
- Burkhardt, K. B. (2015). Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system. *Bioresource Technology*, S. S. 330–333.
- DBFZ. (30. 09 2021). Von [https://www.dbfz.de/fileadmin/user\\_upload/Referenzen/DBFZ\\_Reports/DBFZ\\_Report\\_30.pdf](https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Referenzen/DBFZ_Reports/DBFZ_Report_30.pdf) abgerufen
- Dena. (30. 09 2021). Von [https://www.dena.de/fileadmin/dena/Dokumente/Pdf/607/9264\\_Power\\_to\\_X\\_Strombezug.pdf](https://www.dena.de/fileadmin/dena/Dokumente/Pdf/607/9264_Power_to_X_Strombezug.pdf) abgerufen
- Dena. (30. 09 2021). *Branchenbarometer*. Von [https://www.dena.de/fileadmin/dena/Publikationen/PDFs/2021/dena-ANALYSE\\_Branchenbarometer\\_Biomethan\\_2021.pdf](https://www.dena.de/fileadmin/dena/Publikationen/PDFs/2021/dena-ANALYSE_Branchenbarometer_Biomethan_2021.pdf) abgerufen
- Díaz, I. P.-P. (2015). A feasibility study on the bioconversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> to biomethane by gas sparging through polymeric membranes. *Bioresource Technology*, S. S. 246-253.
- Eisfeld, B., & Schnitzlein, K. (2005). A new pseudo-continuous model for the fluid flow in packed beds. *Chemical Engineering Science* 60, S. 4105 – 4117.
- eQuota. (30. 09 2021). Von <https://equota.de/thg-quote-treibhausgasminderungsquote/> abgerufen
- FNR. (2019). *FNR Mediathek (2018)*. Von <https://mediathek.fnr.de/broschuren/bioenergie/biogas.html>, abgerufen
- Horn, O. (2019). *Externe biokatalytische Methanisierung im anaeroben Rieselbettverfahren: Prozessstabilisierung und -optimierung*. Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg: Masterarbeit am FG Abfallwirtschaft.
- Info, W. (30. 09 2021). Von [https://www.wissen-info.de/energie/stadtwerke\\_deutschland.php](https://www.wissen-info.de/energie/stadtwerke_deutschland.php) abgerufen
- items. (30. 09 2021). Von <https://itemsnet.de/itemsblogging/post-eeg-anlagen-die-reglung-des-eeg-2021-im-detail/> abgerufen
- Lechler, F. (August 2018). Von [https://www.lechler.com/fileadmin/media/kataloge/pdfs/industrie/katalog/DE/03\\_vollkegel/lechler\\_vollkegelduesen\\_baureihe\\_460\\_461.pdf](https://www.lechler.com/fileadmin/media/kataloge/pdfs/industrie/katalog/DE/03_vollkegel/lechler_vollkegelduesen_baureihe_460_461.pdf) abgerufen
- Mendeiros, D. (2021). *DWSIM*. Von <https://dwsim.inforside.com.br/new/> abgerufen
- O., O. E. (2019). *Integration and Market Feasibility Possibilities of Biogas Methanation Process for „Power to Gas Technology*. Master Thesis, Brandenburg University of Technology.

- Oxyflex, F. (September 2017). Von <https://www.oxyflex.de/en/produkte/tellerbeluefter/oxyflex-mt> abgerufen
- Rachbauer, V. B. (180 2016). Biological biogas up-grading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor. *Applied Energy*, S. S. 483–490.
- Riegler, P. (2018). *Mehrzweckbioreaktor für Gasfermentationen mit suspendierten oder immobilisierten acetogenen Mikroorganismen*. Dissertation TU-München.
- Rosenwinkel, K. D. (2015). *Anaerobtechnik – Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung*. S. 21-38: Springer Vieweg .
- S. Markthale, T. P. (2020). „Numerical simulation of trickle bed reactors for biological methanation“. *Chemical Engineering Science* 226 .
- Sanders, A. (no. 2. vol. 3 2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, S. pp. 117-129.
- Schattauer, A. W. (108 2011). Abundance of trace elements in demonstration biogas plants. *Biosystems Engineering* , S. S. 57-65.
- Schmidt, T. N. (168 2014). Trace element supplementation in the biogas production from wheat stillage – Optimization of metal dosing. *Tioresource Technology* , S. S. 80-85.
- Schwaben, I. (30. 09 2021). Von <https://www.schwaben.ihk.de/blueprint/servlet/resource/blob/4824742/d7146f8d3b7b6044c7bd2cd572695cc8/ihk-photovoltaik-post-eeg-16-9-data.pdf> abgerufen
- Schwidder, S. (2012). *Reaktionstechnische Modellierung von Rieselbettreaktoren auf der Basis der lokalen Packungsstruktur*. Dissertation BTU Cottbus.
- Seifert, A. R. (132 2014). Analysis of process related factors to in-crease volumetric productivity and quality of biomethane with Methanothermobacter marburgensis. *Applied Energy* , S. S. 155-162.
- Stegehage, C. (2018). *Modellierung des Wärmetransports in gasdruchströmten Festbetten auf Basis faseroptischer Temperaturmessungen*. Dissertation an Ruhr-Universität-Bochum.
- Stötzel, D. M. (2016). „Reduktion des Stromnetzausbaus durch abgestimmte Planung von Strom- und Gasnetzen mit Power-to-Gas“ . *Tagungsbeitrag OTTI-Fachforum*. Regensburg: Bergische Universität Wuppertal.
- Strübing, H. L. (vol. 245 2017). High performance biological methanation in a thermophilic anaerobic trickle bed reactor. *Bioresource Technology*, S. pp. 1176-1183.
- Sulzer, F. (Januar 2019). Von [https://www.sulzer.com/germany/-/media/files/products/separation-technology/distillation-and-absorption/brochures/internals\\_for\\_packed\\_columns.ashx?la=de-ch](https://www.sulzer.com/germany/-/media/files/products/separation-technology/distillation-and-absorption/brochures/internals_for_packed_columns.ashx?la=de-ch) abgerufen
- Thauer, R. K. (2012). The Wolfe cycle comes full circle. *PNAS* 109, S. 15084 - 15085. Von [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1213193109](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1213193109) abgerufen
- Wikipedia. (2021). *Anlagenbau*. Von <https://de.wikipedia.org/wiki/Anlagenbau> abgerufen
- Wikipedia. (2021). *Henry-Gesetz*. Von <https://de.wikipedia.org/wiki/Henry-Gesetz> abgerufen
- Wikipedia. (2021). *Reduktionsreaktionen*. Von [https://de.wikipedia.org/wiki/Reduktion\\_%28Chemie%29](https://de.wikipedia.org/wiki/Reduktion_%28Chemie%29) abgerufen
- Wikipedia. (2021). *Umsatzvariable*. Von <https://de.wikipedia.org/wiki/Umsatzvariable> abgerufen
- Zandvoort, H. F. (Nr.3. 6 2006). Trace Metals in Anaerobic Granular Sludge Reactors. *Engineering Life Science* , S. S. 293-301.