

# Abschlussbericht

zum

## Projekt BioMeth - Biologische Methanisierung mit Membranbegasung in einer Molke- Pilotbiogasanlage

vorgelegt vom Bewilligungsempfänger

**Hochschule Offenburg**  
**Fakultät Maschinenbau + Verfahrenstechnik**  
**Badstraße 24**  
**77652 Offenburg**

und den Kooperationspartnern

**Ecobel GmbH**  
**Biotechnik und Umweltsysteme**  
**Bahnhofsstraße 30**  
**8803 Rüslikon, Schweiz**

**WEHRLE-WERK AG**  
**Bismarckstraße 1-11**  
**79312 Emmendingen**

Projektlaufzeit: 01.09.2018 – 31.12.2021

AZ: 34179

Offenburg, den 31.03.2022

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grafische Zusammenfassung zum BioMeth-Entwicklungsprozess</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Anlass des Vorhabens und Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
	3.1 Ausgangssituation .....	1
	3.2 Zielsetzung .....	3
<b>4</b>	<b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</b> .....	<b>4</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion zum Vergleich der biologischen in-situ und ex-situ Methanisierung im Mehrfachreaktor-Teststand mit Silikonhohlmembranen (AP2 - AP5, AP9)</b> .....	<b>8</b>
	5.1 Mehrfachreaktor-Teststand zur parallelen Untersuchung der in-situ und ex-situ Methanisierung – Aufbau und Betriebsweise .....	8
	5.2 Untersuchungen zur Bestimmung der benötigten Membranfläche am Mehrfachreaktor-Teststand mit Silikonhohlmembranen (AP1) .....	11
	5.3 Klassisches Biogas-Verfahren .....	13
	5.3.1 Auswirkung unterschiedlicher organischer Beladungsraten (OLR) auf die Biogasbildungsrate, den pH-Wert und den FOS/TAC-Wert .....	13
	5.3.2 Veränderung in der Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft während des klassischen Biogasprozesses .....	18
	5.4 In-situ Methanisierung .....	19
	5.4.1 Auswirkung des H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> -Verhältnisses auf die Produktgaszusammensetzung und den pH-Wert .....	21
	5.4.2 Einfluss des Wechsels der Prozessart von der klassischen Biogasbildung zur in-situ-Methanisierung auf die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft .....	29
	5.5 Ex-situ-Methanisierung .....	32
	5.5.1 Umstellung von in-situ Methanisierung auf teilweise ex-situ-Methanisierung durch parallele Zugabe von Glucose und CO <sub>2</sub> .....	32
	5.5.2 Umstellung auf vollständige ex-situ-Methanisierung .....	35
	5.5.3 Einfluss des Wechsels der Prozessvariante von der in-situ-Methanisierung zur ex-situ-Methanisierung auf die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft .....	37
	5.6 Vergleich der in-situ und ex-situ Methanisierung und Fazit .....	40
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion zum neuentwickelten Invers-Membranreaktor (<i>Inverse Membrane Reactor IMR</i>) zur ex-situ Methanisierung (AP2 – AP6)</b> .....	<b>42</b>
	6.1 Invers-Membranreaktor zur biologischen ex-situ Methanisierung – Aufbau und Betriebsweise .....	42
	6.2 Vergleich des Gaseintrages an unterschiedlichen kommerziellen Membranmodulen (AP1, AP3 und AP4) .....	47
	6.3 Kurzzeit-Tests zur Bewertung des Invers-Membranreaktors für die biologische ex-situ Methanisierung .....	47
	6.4 Optimierung des Invers-Membranreaktors (IMR) unter Einsatz eines Berghof-Membranmoduls und Testung unter Realbedingungen (AP4 – AP6) .....	50
	6.4.1 Hydrodynamische Charakterisierung des Invers-Membranreaktors hinsichtlich Flüssigkeitsvolumenstrom und hydraulischem Druck .....	50

6.4.2	Kontinuierliche ex-situ Methanisierung im Invers-Membranreaktor (IMR) - Übersicht über den Prozessverlauf .....	54
6.4.3	Einfluss von Flüssigkeitsvolumenstrom und hydraulischem Druck auf die Umsetzung von H <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub> im Invers-Membranreaktor (IMR).....	64
6.4.4	Weitere Einflussfaktoren auf die Umsetzung von H <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub> im Invers-Membranreaktor ..	67
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion zur Biomethanisierung im Kreislauf mit Gegenstromblasensäule (AP4 – AP6).....</b>	<b>72</b>
7.1	Biomethanisierung im Kreislauf mit Gegenstromblasensäule – Aufbau und Betriebsweise	72
7.1.1	Grundlagen zu Blasensäulenreaktoren und wesentliche Betriebsparameter .....	76
7.1.2	Untersuchung des neuentwickelten Verfahrenskonzeptes zur Biomethanisierung im Kreislauf mit Gegenstromblasensäule am Beispiel des Lufteintrages .....	76
<b>8</b>	<b>Techno-ökonomische Bewertung des Invers-Membranreaktors (<i>Inverse Membrane Reactor IMR</i>) (AP10) .....</b>	<b>81</b>
8.1	Vorteile biokatalytischer Verfahren bei der Methanisierung.....	81
8.2	Anspruch und Leistung der methanogenen Mikroben.....	81
8.3	Die Eigenheiten und das Potential des IMR unter Einsatz industriell gefertigter Membranmodule .....	81
8.4	Extrapolation der erzielten Labordaten auf die industrielle Anwendung für die Biogasanlage der Firma Monte Ziego GmbH und für Großprojekte (AP6 – AP8).....	82
8.5	Mögliche Bedeutung des IMR im Rahmen der Klima - und Energiewende.....	82
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse und Fazit.....</b>	<b>85</b>
<b>10</b>	<b>Öffentlichkeitsarbeit und Präsentationen .....</b>	<b>87</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>89</b>
<b>12</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>91</b>
<b>13</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>94</b>
<b>14</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>95</b>
14.1	Technische Informationen zu den Silikonholmembranen am Mehrfachreaktor-Teststand	95
14.2	Technische Datenblätter des Berghof-Membranmoduls .....	96
14.3	Pumpenkennlinien – Renner RM 2 und RM 2D .....	100
14.4	Gerätschaften, Hardware und Software.....	101
14.4.1	Auflistung der Gerätschaften und Hardware .....	101
14.4.2	Auflistung der genutzten Software .....	102
14.4.3	Auflistung der Verbrauchsmaterialien .....	102
14.5	Allgemeine Methoden und exemplarische Rechnungen.....	103
14.5.1	Bestimmung der Gaszusammensetzung mittels Gaschromatographie .....	103
14.5.2	Externe Kontrolle des pH-Wertes und Bestimmung des FOS/TAC-Wertes.....	104
14.5.3	Monitoring der Mikrobiologie mittels PCR .....	105
14.5.4	Beispielhafte Berechnung der theoretischen CO <sub>2</sub> -Freisetzung aus Glucose als Kohlenstoffquelle .....	108

14.5.5	Stoffbilanzinformationen .....	109
14.6	Zwei Fallbeispiele zur Methanisierung von Groß-CO <sub>2</sub> -Emitenten in der Schweiz, sowie erste Kostenschätzungen zur Methanisierung anhand vorläufiger Labordaten .....	110
14.6.1	KVA-Linth (Niederurnen).....	110
14.6.2	Zementwerk Untervaz.....	110
14.6.3	Produktionskostenschätzung pro 1 kWh Methan und Anlagekosten pro kW .....	111



# 1 Zusammenfassung

Im Zuge des Projekts BioMeth wurden verschiedene Versuchsstände zur biologischen in-situ und ex-situ Methanisierung neu- bzw. weiterentwickelt. Insgesamt wurden zwei Versuchsstände konzipiert und weiterentwickelt, in denen der Wasserstoffeintrag mit verschiedenen Membrantypen (Hohlmembranen) aus unterschiedlichen Materialien mit unterschiedlichen Porengrößen durchgeführt wurde. Ein weiterer Versuchsstand wurde im Pilot-Maßstab mit 1 m<sup>3</sup> Reaktionsvolumen geplant und gebaut. Der Pilot-Reaktor basiert auf einer **gepackten Gegenstromblasensäule mit separatem Entgasungs-Reaktor**.

Während der Entwicklung der Membran-basierten Reaktorsysteme wurde ein innovatives bislang noch nicht beschriebenes Anlagenkonzept basierend auf einem Membranmodul mit innenliegender Flüssigkeitsführung und außenliegendem Gasraum realisiert. Dieses Verfahrenskonzept wurde als **Invers-Membranreaktor** bezeichnet. Als herausragendes Ergebnis erwies sich, dass mit **Invers-Membranreaktor** Methan-Konzentrationen von > 90 Vol.-% über eine mehr als einjährige Versuchsreihe kontinuierlich und mit flexiblem Gaseintrag erzielt werden konnten. Nach Inbetriebnahme war dabei außer der Zugabe von Wasserstoff H<sub>2</sub> und Kohlendioxid CO<sub>2</sub> als Energie- bzw. Kohlenstoff-Quelle lediglich eine zweimalige Ergänzung von Supplementen erforderlich. Die maximal erreichte membranflächen-spezifische Methanbildungsrate ohne Gaszirkulation lag bei 83 L<sub>N</sub> Methan pro m<sup>2</sup> Membranfläche und Tag bei einer Produktgaszusammensetzung von 94 Vol.% Methan, 2 Vol.% H<sub>2</sub> und 4 Vol.% CO<sub>2</sub>. Hierbei wurde deutlich, dass neben der Membranoberfläche vor allem der Flüssigkeitsvolumenstrom und der hydraulische Druck maßgeblichen Einfluss auf die Menge des blasenfreien Eduktgaseintrages nehmen. Über die biologische Methanisierung hinaus eignet sich der Invers-Membranreaktor der Einschätzung der Autoren nach auch generell zur biotechnologischen Herstellung nicht-flüchtiger Wertstoffe ausgehend von gasförmigen Substraten. Im Invers-Membranreaktor kann ein Membranmodul zum Eintrag der Eduktgase verwendet werden, während ein weiteres Hohlmembranmodul zur kontinuierlichen Abtrennung der wertstoffhaltigen Flüssigkeit unter Rückhaltung der Mikrobiologie im Sinne eines *In-situ Product Recovery* (ISPR)-Konzeptes genutzt werden kann.

Auch die Prozessführungsvariante als biologische in-situ- bzw. ex-situ-Methanisierung hatte starken Einfluss auf die zu erzielenden Umsatzraten und speziell die Prozessstabilität. Die Erkenntnisse aus den experimentellen Versuchsreihen sowie die Datenerhebung an der Biogasanlage des Projektpartners Monte Ziego GmbH & Co. KG haben ergeben, dass, entgegen den Vermutungen basierend auf dem vorangegangenen Projekt, in einer industriellen Anwendung eine biologische ex-situ Methanisierung einer in-situ Methanisierung vorzuziehen ist. Bei einer ex-situ Methanisierung kann eine Biogasanlage oder Kläranlage als Kohlendioxidquelle völlig autark zur Methanisierungseinheit betrieben werden, wobei die biologischen Abbauprozesse innerhalb der Fermenter bzw. Faultürme nicht beeinträchtigt werden. Bei der biologischen in-situ Methanisierung wurden selbst bei niedrigen organischen Beladungsraten (OLR) von weniger als 0,8 kg m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> und einem moderaten Wasserstoffeintrag mit einem H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnissen unter 3,5 bereits nach weniger als vier Monaten Betrieb eine Destabilisierung der Gesamtbogasprozesskette beobachtet. Ein separater Methanisierungsreaktor ermöglichte im Gegenzug eine vom Fermenter losgelöste Entwicklung optimaler Verfahrensbedingungen. Da bei einer ex-situ Methanisierung der Biogasstrom oder ein alternativer CO<sub>2</sub>-reicher Gasvolumenstrom in einen separaten Methanisierungsreaktor geleitet wird, findet kein Wasserstoffeintrag direkt in den klassischen Biogasreaktor statt. So konnten in BioMeth unterschiedliche Verfahrenskonzepte zur biologischen ex-situ Methanisierung über Versuchszeiträume von 300 bis 400 Tagen ohne schwerwiegende Destabilisierung des biologischen Methanisierungsschrittes betrieben werden. Außerdem konnte auf Basis einer ausgewogenen Dosierung der Eduktgase

Wasserstoff und Kohlendioxid eine Stabilisierung des pH-Wertes bei der biologischen ex-situ Methanisierung und einer guten Produktgasqualität etabliert werden.

Die Pilot-Anlage bestehend aus einer gepackten Gegenstromblasensäule und einem separaten Entgasungs-Reaktor wurde an der Hochschule Offenburg geplant und gebaut. Die beiden Reaktor-Säulen haben jeweils eine Höhe von 10 m und ein Gesamtreaktionsvolumen von etwa 1 m<sup>3</sup>. Der Eintrag der Eduktgase erfolgte über Sinterplatten am Boden der gepackten Gegenstromblasensäule. In dieser Begasungssäule strömt die Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung zu den aufsteigenden Gasblasen und reichert sich durch den über die Säulenhöhe steigenden hydraulischen Druck zunehmend mit gelöstem Gas an. Untersuchungen am Gegenstromblasensäulenreaktor mit Lufteintrag bestätigten eine gute Anreicherung der im Kreislauf geführten Flüssigkeit bereits bei verhältnismäßig niedrigen Gasleerrohrgeschwindigkeiten. In der zweiten Säule des Reaktoraufbaus sollte am Kopf aufgrund der Druckentspannung ein Ausgasen der mit Gas übersättigten Flüssigkeit erfolgen. Das Ausgasen der Flüssigkeit konnte ebenfalls am Beispiel des Lufteintrages bestätigt werden, wobei eine weitere Optimierung des Entgasungssystems zur Verbesserung des Gasaustrages erforderlich ist. Untersuchungen zur biologischen Methanisierung stehen noch aus.

Die experimentellen Versuche mit den verschiedenen Membranmodulen und Verfahrensführungen haben gezeigt, dass in dem separaten Gaseintrag von Wasserstoff und Kohlendioxid mit Membranmodulen im ex-situ-Verfahren ein großes Potential liegt. Der Invers-Membranreaktor könnte bei Bedarf mit dem Gegenstromreaktor kombiniert werden, um den hydraulischen Druck der Reaktorsäulen zur Erhöhung der Gaslöslichkeit am Membranmodul zu nutzen und damit die im Labormaßstab erforderliche Pumpenenergie zur künstlichen Erzeugung des hydraulischen Druckes deutlich zu reduzieren.

Vorteilhaft bei der ex-situ Methanisierung erscheint des Weiteren, dass das Verfahren der biologischen ex-situ Methanisierung grundsätzlich die Nutzung unterschiedlicher CO<sub>2</sub>-haltiger Gasvolumenströme als Kohlenstoffquelle erlaubt. Aus diesem Grund sollte das Verfahren der biologischen ex-situ Methanisierung nicht ausschließlich aus der Sicht eines Power-to-Gas Konzeptes betrachtet werden, sondern zusätzlich das Potenzial zur Kreislaufführung und damit Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emission in die Umwelt berücksichtigt werden. Eine Diskussion des Verfahrens im Kontext der THG-Quote könnte daher aus Sicht von BioMeth einen wesentlichen Beitrag zur Wertschöpfung des Methanisierungsverfahrens besteuern.

## 2 Grafische Zusammenfassung zum BioMeth-Entwicklungsprozess

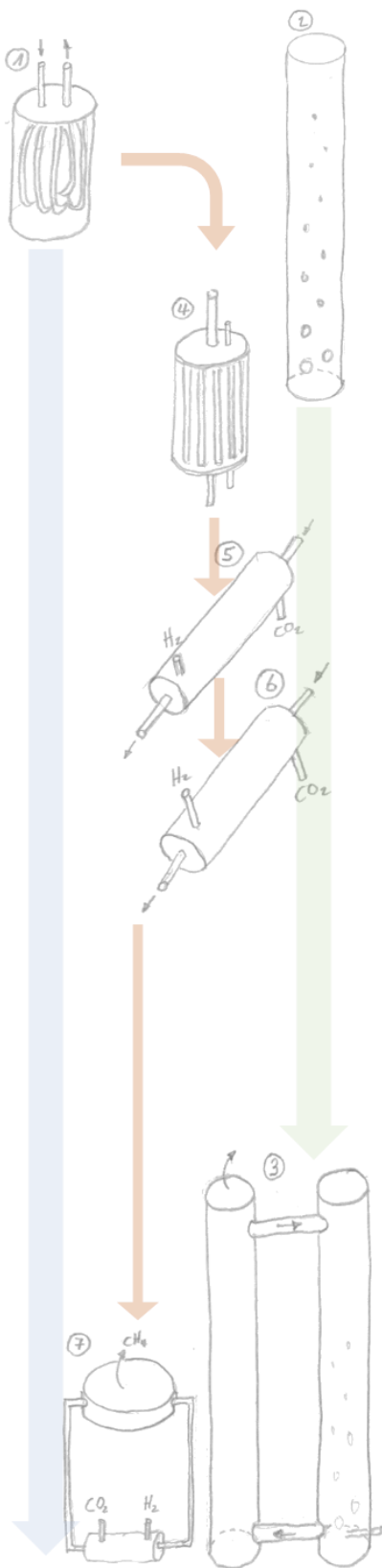


Abbildung 1: Skizze zum Entwicklungsablauf in BioMeth.

Das Ziel des Projektes BioMeth war die Biomethanisierung des  $\text{CO}_2$  in einer Molkevergärungsanlage durch  $\text{H}_2$ , als zusätzliche Form von Power to Gas.

Stand der Technik zum Zeitpunkt des Projektbeginns bei den BioMeth-Partnern war: <sup>1</sup>Mehrfachreaktor-Teststand, an dem Untersuchungen zur biologischen in-situ Methanisierung mit Rotilabo-Silikonmembranen für den Eintrag von Wasserstoff in eine wässrige Kultur mit Methanmikroben durchgeführt wurden.

Bald wurde erkannt, dass sich das <sup>1</sup>Rotilabo-Verfahren kaum zu Pilotanlagen aufskalieren lässt (zu lange Schläuche, zu große Leckagegefahr, die Ortung von Leckagen war praktisch unmöglich). Versuche mit <sup>4</sup>parallelen Schlauchanordnungen für die Gaszufuhr erwiesen sich als zu aufwendig und unkontrollierbare Gasaustritte ließen sich nicht verhindern.

Das veranlasste uns die Führung der flüssigen und gasförmigen Phase zu vertauschen. Die Kulturlösung sollte in Membranen durch einen mit Synthesegasen gefüllten Raum geführt werden, durch den sie in die Kulturlösung diffundieren. Alle Modelle «Eigenbau» erwiesen sich als störungsanfällig.

Daraufhin verhalf uns einer der Projektpartner zu standardisierten Industrieprodukten in Form von Filtermembranen von <sup>5</sup>Memos (30 und 100 kDalton). Das Fluidum mit den Mikroben wird somit durch Hohlmembran-Bündel geleitet und der Mantelraum mit Synthesegas geflutet. Das Verfahrenskonzept wird nachfolgend als Invers-Membranreaktor bezeichnet. Erste Versuche zur ex-situ Methanisierung waren ermutigend, doch wurde bald vermutet, dass die Porenweite der Membran limitierend ist.

Die Suche führte zum <sup>6</sup>Berghofmodul mit einer größeren mittleren Membran-Porengröße von ca. 30 nm.

Unabhängig von der neuen Membran, traten unvorhersehbare Schwierigkeiten auf: Pannen mit Pumpen, die entweder verbrannten oder Luft über undichte Wellen ins anaerobe Medium saugten und die Biologie zum Erliegen brachten.

Und natürlich Corona... Der Versuchsbetrieb musste zeitweilig ganz eingestellt werden. Dennoch war das eine sehr fruchtbare Zeit um Modellvorstellungen und Konzepte zu entwickeln.

Gleichzeitig wurden in einer 5 m hohen <sup>2</sup>Blasensäule ( $\varnothing$  0,3 m) die Blasenbildung und der Lösungsvorgang von Gas in Wasser untersucht.

Das <sup>2</sup>Blasenrohr wurde auf 10 m Höhe erweitert, mit Füllkörpern gepackt und mit einer zweiten 10 m hohen Reaktionssäule zum <sup>3</sup>Kreislauf erweitert. So entstand das Verfahrenskonzept der <sup>3</sup>gepackten Gegenstromblasensäulen mit separatem Entgasungs-Reaktor. Unten am Begasungs-Reaktor wurde bei einem hydrostatischen Überdruck von 1 bar Gas über Sinterplatten in die Lösung eingetragen und im Parallelrohr wird die gasübersättigte Flüssigkeit oben zum Ausgasen entspannt. Referenzuntersuchungen mit Luft als repräsentatives Gas

haben gezeigt, dass in der Gegenstromblasensäule bereits bei niedrigen Gasleerrohrgeschwindigkeiten eine signifikante Übersättigung der Flüssigkeit mit Sauerstoff erreicht werden kann und die Ausgasung am Kopf des Entgasungs-Reaktors funktioniert. Die Untersuchungen mit entsprechender Mikrobiologie an der Gegenstromblasensäule befinden sich derzeit in der Planung. Das Verfahrenskonzept soll zuerst in der Prozessvariante der in-situ Methanisierung bewertet werden, obwohl sich das ex-situ Verfahren im Rahmen des Prozesses als das deutlich stabilere Verfahren erwiesen hat.

Ausgehend von den bisherigen Erfahrungen wurde der Invers-Membranreaktor mit den <sup>7</sup>Hohlmembranen mit einer stärkeren Pumpe und Reduktionsventilen versehen, um den hydrostatischen Druck im Bereich der Hohlmembranen zu erhöhen. Der Ausgasungstank steht nach wie vor unter lokalem Luftdruck. Der Umbau der Hohlmembrananlage hat gleichsam den Durchbruch gebracht. Als herausragendes Ergebnis erwies sich, dass CH<sub>4</sub>-Konzentrationen von > 90 Vol.-% über eine mehr als einjährige Versuchsreihe kontinuierlich und mit flexiblem Gaseintrag erzielt werden konnten. Nach Inbetriebnahme war dabei außer der Zugabe von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> als Energie- bzw. Kohlenstoff-Quelle lediglich eine zweimalige Ergänzung von Supplementen erforderlich. Die maximal erreichte membranflächen-spezifische Methanbildungsrate ohne Gaszirkulation lag bei 83 L<sub>N</sub> Methan pro m<sup>2</sup> Membranfläche und Tag bei einer Produktgas-zusammensetzung von 94 Vol.% Methan, 2 Vol.% H<sub>2</sub> und 4 Vol.% CO<sub>2</sub>. Hierbei wurde deutlich, dass neben der Membranoberfläche vor allem der Flüssigkeitsvolumenstrom und der hydraulische Druck maßgeblichen Einfluss auf die Menge des blasenfreien Eduktgaseintrages nehmen. Nebenher lief die ganze Zeit die <sup>1</sup>Rotilabo-Anlage gewissermaßen als Referenzanlage sowohl in der Prozessvariante der in-situ als auch speziell der ex-situ Methanisierung weiter.

Trotz der vielen noch ungelösten Fragen steht fest - mit dieser <sup>7</sup>Anlage wurde ein neuer Ansatz für ein generelles Bio-Methanverfahren gefunden, mit dem sich kontinuierlich und kontrollierbar Methan von hoher Qualität produzieren lässt. Zudem kann die Anlage modular gebaut und problemspezifisch skaliert werden. Es ist eine Novität, dass mit unserer Anlage die biologischen Prozesse kontrollierbar in einen linearen Ablauf gebracht wurden.

### **3 Anlass des Vorhabens und Zielsetzung**

#### **3.1 Ausgangssituation**

Vor dem Hintergrund des Ausbaus erneuerbarer Energien im Zuge der Energiewende ist die Implementierung geeigneter Energiespeicherkonzepte für eine stabile ganzheitliche Stromversorgung in Deutschland zukünftig unabdingbar. Das Energiespeicherkonzept Power-to-Gas (PtG) basiert auf der Umwandlung von elektrischer Energie in chemisch gebundene Energieträger. Dabei wird durch Nutzung von elektrischem Strom Wasserstoff erzeugt, der in einem weiteren Prozessschritt zu Methan umgewandelt werden kann. Dieser Prozessschritt, auch als Methanisierung bekannt, basiert auf der (bio)-chemischen Reaktion von Wasserstoff mit Kohlendioxid und kann durch metallbasierte Katalysatoren sowie durch Stoffwechselprozesse spezieller Mikroorganismen realisiert werden. Die biokatalytische Erzeugung von Methan wird als biologische Methanisierung bezeichnet und wird aktuell als eine kosten- und energieeffiziente Alternative zur gängigen Methanisierung mittels Metallkatalysatoren erforscht.

Für die praktische Umsetzung der biologischen Methanisierung in einer Power-to-Gas-Anwendung wird neben einer Elektrolyseeinheit zur Erzeugung des benötigten Wasserstoffs eine Kohlendioxidquelle vorausgesetzt. Soll diese Kohlendioxidquelle vor dem Hintergrund der Energie- und Rohstoffwende biogenen Ursprungs sein, bietet sich aus verfahrenstechnischer Sicht eine Kombination der biologischen Methanisierung mit Biogas- oder Kläranlagen an. Alternativ können auch Kohlendioxidquellen fossilen Ursprungs oder aus Industrieprozessen herangezogen werden. Durch den hier stattfindenden Biomasseabbau werden größere Mengen Kohlendioxid biogenen Ursprungs freigesetzt. Der Anteil im Biogas bzw. Klärgas beträgt in Abhängigkeit der eingesetzten Biomasse und der Betriebsführung 45 bis 70 Vol.-%. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die methanogenen Mikroorganismen bereits in den Biogasfermentern und Faultürmen zur Verfügung stehen. Verfügt die Biogasanlage zudem über eine Biogasaufbereitungs- sowie Einspeiseeinheit, kann die Methankonzentration im Biogas durch Abtrennung des Kohlendioxids oder durch Methanisierung mit additivem Wasserstoff so gesteigert werden, dass eine einspeisefähige Gasqualität gewährleistet werden kann. Die Implementierung der biologischen Methanisierung in den Biogasprozess kann dabei nach unterschiedlichen Konzepten gestaltet werden.

#### **In-situ-Verfahren**

Beim in-situ-Verfahren wird der durch die Elektrolyse erzeugte Wasserstoff direkt in einen Biogasfermenter oder Faulturm eingebracht. Auf diese Weise findet die biologische Methanisierung parallel zum Biomasseabbau im Fermenter bzw. Faulturm statt, wobei durch die Umwandlung des eingebrachten Wasserstoffs mit dem beim Biomasseabbau entstehenden Kohlendioxid zu Methan der Gesamtanteil des Methans im Biogas gesteigert werden kann. Das anfallende Kohlendioxid kann bei dieser Verfahrensführung unter der Voraussetzung eines stabilen Betriebs in allen Teilprozessen der mikrobiellen anaeroben Umwandlung direkt am Entstehungsort im Biogasfermenter bzw. Faulturm zu Methan umgewandelt werden, was zusätzliche Anlagenerweiterungen minimiert. Auf diese Weise können Biogasaufbereitungsanlagen sinnvoll ergänzt werden.

Der in-situ-Prozess ist bezüglich der verfahrenstechnischen Parameter wie Integration des Gaseintragssystems, Reaktordruck und Temperatur an die Betriebsparameter des bestehenden Fermenters bzw. Faulturms gebunden. Die Integration eines Membransystems für die Eduktgas-einbringung müsste an die vorliegenden Bedingungen angepasst werden.

## Ex-situ-Verfahren

Alternativ zur direkten Wasserstoffeinspeisung in den Fermenter bzw. Faulturm kann die biologische Methanisierung in einem separaten, dem CO<sub>2</sub>-Emittenten (Biogasanlage, Kläranlage etc.) angegliederten Reaktor stattfinden. Der externe Bioreaktor kann somit unabhängig von den Betriebsbedingungen im Biogasfermenter bzw. Faulturm oder einer anderen CO<sub>2</sub>-Quelle auf ein maximales Gaslöslichkeitsverhalten ausgelegt werden. Die Biomasseabbauprozesse im Biogasfermenter werden nicht beeinflusst. In Abbildung 2 ist eine beispielhafte Schemazeichnung des Power-to-Gas-Konzepts mit ex-situ Methanisierung in Kombination mit einer Biogasanlage mit Aufbereitungseinheit dargestellt

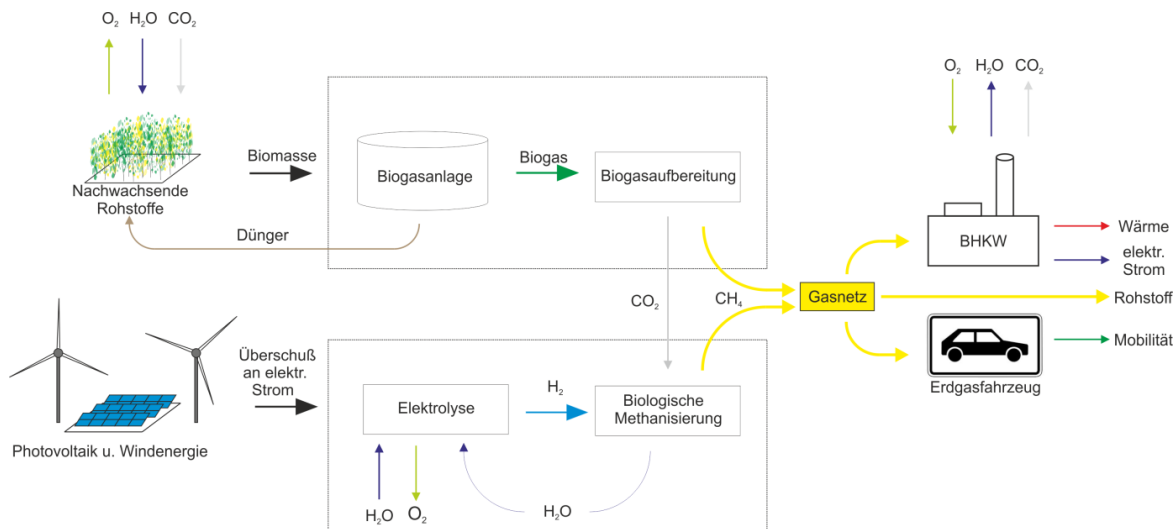


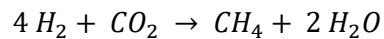
Abbildung 2: Beispielhafte Darstellung eines Power-to-Gas-Konzepts mit ex-situ Methanisierung in Kombination mit einer Biogasanlage mit Aufbereitungseinheit

Wie schematisch dargestellt, kann in diesem Konzept überschüssige elektrische Energie mittels einer Elektrolyseeinheit in den Energieträger Wasserstoff umgewandelt werden und dieser in der Methanisierungsstufe mit Kohlendioxid zu Methan reagieren. Das Erdgasnetz dient dabei als Energiespeicher für den Energieträger Methan. Die beispielhafte dargestellte Kombination mit einer Biogasanlage mit Biogasaufbereitung ermöglicht die Nutzung des abgetrennten Kohlendioxidvolumenstroms aus dem Biogas. Eventuell kann bei der biologischen Methanisierung im Vergleich zur chemischen Methanisierung sogar auf eine Abtrennung des Kohlendioxids aus dem Biogasvolumenstrom verzichtet werden.

Ein weiterer Vorteil des ex-situ-Verfahrens ist, dass als Kohlendioxidquelle nicht ausschließlich auf Kohlendioxid aus Biogas- oder Klärprozessen zurückgegriffen werden muss. Somit ergibt sich ein weiteres Einsatzfeld und eine höhere Anzahl von Betriebsmöglichkeiten. Als Kohlendioxidquelle kommen somit auch Kraftwerksprozesse (Braun- bzw. Steinkohlekraftwerke, Gaskraftwerke), Industrieprozesse (Zementindustrie, Stahlindustrie und Abfallverbrennungsanlagen) oder nach der Entwicklung effizienter Abtrennungsverfahren sogar die Bereitstellung des Kohlendioxids aus der Umgebungsluft in Betracht.

Unabhängig von der detaillierten Verfahrensführung basiert die biologische Methanisierung stets auf den Stoffwechselprozessen spezieller Mikroorganismen, den sogenannten methanogenen Archaeen. Die hierbei ablaufende Reaktion der Methanbildung lässt sich zusammenfassend analog zur Sabatier-Reaktion nach Gleichung 1 beschreiben:

*Gleichung 1: Sabatier-Reaktion.*



Da die an der biologischen Methanisierung beteiligten Mikroorganismen ausschließlich in einem wässrigen Milieu existieren, müssen die Stoffwechseledukte Wasserstoff und Kohlendioxid in physikalisch gelöster Form vorliegen. Zur großtechnischen Implementierung der biologischen Methanisierung in das PtG-Konzept müssen daher Konzepte entwickelt werden, die einen optimalen Stofftransport der gasförmigen Eduktgase Wasserstoff und Kohlendioxid in eine mit Mikroorganismen angereicherte Flüssigkeit ermöglichen. An dieser Herausforderung knüpft das Projekt BioMeth an.

### **3.2 Zielsetzung**

Aufbauend auf Vorversuchen und basierend auf eingehenden Literaturrecherchen hat sich der Stofftransport als maßgebliche Herausforderungen der technischen Umsetzung der biologischen Methanisierung herausgestellt. Membranverfahren bieten hierbei gegenüber anderen Gaseintragsverfahren entscheidende Vorteile und standen daher im Fokus dieses Projektes. Im vorangegangenen Projekt ARTHYMES haben sich Membransysteme im Labormaßstab als vielversprechendes Konzept für einen Stofftransport des gasförmigen Eduktgases Wasserstoff in eine mit Mikroorganismen angereicherte Flüssigkeit bei der in-situ Methanisierung dargestellt. Das Membransystem ermöglichte eine blasenfreie Begasung mit dem Eduktgas wodurch Umsatzraten größer 99 % erzielt werden konnten.

In dem Projekt BioMeth wurde daher der Ansatz der Membranbegasung weiterverfolgt. Zur detaillierteren Untersuchung des Stofftransports in verschiedenen Prozesskonzepten und Membraneinheiten bzw.-materialien wurden zusätzliche Versuchsteststände entwickelt, gebaut und in Betrieb genommen. Bei der Entwicklung der Verfahrenskonzepte sollte die Möglichkeit zur Skalierung stets berücksichtigt werden. Außerdem sollten zusätzliche Untersuchungen zum Vergleich der in-situ und ex-situ Methanisierung klären, welche Prozessfahrweise im Kontext eines PtG-Konzeptes vielversprechender erscheint.

Im ursprünglichen Projektplan sollte das vielversprechendste Konzept an der Biogasanlage des Projektpartners Monte Ziego GmbH & Co. KG in Teningen realisiert werden. Aufgrund der im Frühjahr 2020 weltweit auftretenden Corona-Pandemie und den daraus resultierenden Folgen musste von der Realisierung eines Feldversuchs an der realen Biogasanlage abgesehen werden. Stattdessen wurde an der Hochschule Offenburg neben den Membran-basierten Verfahrenskonzepten im Verlauf des Projektes ein weiterer Teststand auf Basis einer Gegenstromblasensäule im Maßstab von 1 m<sup>3</sup> Reaktionsvolumen geplant, gebaut und hinsichtlich der Eignung zum Gaseintrag in Wasser charakterisiert.

## 4 Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

In dem Projekt BioMeth wurde der Ansatz der Membranbegasung zur Erhöhung der Verfügbarkeit von gelöstem Wasserstoff für die biologische Methanisierung im Sinn der Etablierung eines Power-to-Gas-Konzeptes zur Energiespeicherung verfolgt. Übergeordnetes Ziel war die Entwicklung eines skalierbaren Verfahrenskonzeptes, das sich zur Nutzung CO<sub>2</sub>-haltiger Gasvolumenströme eignet. Geplant war es, das Verfahren am Beispiel der Biogasanlage der Biokäserei Monte-Ziego in Teningen zu demonstrieren und dort das bestehende Konzept der parallelen Abwasseraufbereitung und Energieerzeugung zu erweitern. Die ursprüngliche Struktur des Arbeitspaketplanes ist in Abbildung 3 gezeigt.

Arbeitspaket	Aufgabe	2018				2019				2020	
		Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2
		1	Bestimmung der benötigten Membranfläche	■	■						
2	Etablierung der pH-Regelung		■	■							
3	Etablierung der Regelung der Wasserstoffzufuhr		■	■	■						
4	Umbau/Optimierung der Reaktorteststände der Hochschule Offenburg	■	■	■	■						
5	Testbetrieb der Laboranlage unter Realbedingungen			■	■	■	■				
6	Planungen/Vorbereitungen zur Umrüstung der Monteziogo-Anlage		■	■	■	■	■				
7	Umrüstung der Monteziogo-Anlage				■	■	■				
8	Pilotbetrieb der Monteziogo-Anlage							■	■	■	■
9	Monitoring Mikrobiologie, v. a. Archaeen und Subpopulationen	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
10	Techno-ökonomische Bewertung									■	■

Abbildung 3: Ursprüngliches Gantt-Diagramm zum Forschungsprojekt BioMeth.

Ergebnisse zu den einzelnen Arbeitspaketen wurden nicht in separat dazu durchgeführten Versuchsreihen erzielt, sondern aus den Gesamtprozessverläufen zur Untersuchung der biologischen in-situ und ex-situ Methanisierung abgeleitet. Die Ergebnisse zu den einzelnen in Abbildung 3 aufgeführten Aufgabenstellungen werden daher gemeinsam in den Ergebniskapiteln 5 bis 7 dargestellt und diskutiert. Die Relevanz der in den Kapiteln 5 bis 8 beschriebenen Ergebnisse wurde in den jeweiligen Überschriften den in Abbildung 3 genannten Arbeitspaketen zugeordnet.

In Abstimmung mit der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) wurden Anpassungen im Arbeitsplan vorgenommen. Diese betreffen speziell die Umsetzung einer Pilot-Anlage direkt an der Biogasanlage des Kooperationspartners Monte Ziego GmbH & Co. KG. Im ursprünglichen Projektplan sollte die Pilot-Anlage an der Biogasanlage des Projektpartners Monte Ziego GmbH & Co. KG in Teningen realisiert werden. Aufgrund der im Frühjahr 2020 weltweit auftretenden Corona-Pandemie und den daraus resultierenden Folgen musste von der Realisierung eines Feldversuchs an der realen Biogasanlage abgesehen werden. Stattdessen wurde an der Hochschule Offenburg neben den Membran-basierten Verfahrenskonzepten im Verlauf des Projektes ein weiterer Teststand auf Basis einer gepackten Gegenstromblasensäule im Maßstab von 1 m<sup>3</sup> Reaktionsvolumen realisiert.



Aus den in Abbildung 3 formulierten Arbeitspaketen und Aufgabenstellungen wurden die nachfolgend beschriebenen wesentlichen Arbeitsschritte in BioMeth durchgeführt:

1. Der **Vergleich der biologischen in-situ und ex-situ Methanisierung in einem Mehrfachreaktor-Teststand** im Labormaßstab mit einem Gaseintrag auf Basis langer Silikonhohlmembranen (Ergebnisse vgl. Kapitel 5)
  - a. Bestimmung der erforderlichen Membranoberfläche
  - b. Bewertung des Einflusses verschiedener organischer Beladungsraten auf die Biogasbildungsrate während der in-situ Methanisierung
  - c. Bewertung des Einflusses des Wasserstoffeintrages und speziell des eingebrachten  $H_2:CO_2$ -Verhältnisses während der in-situ bzw. der ex-situ Methanisierung auf die Methanbildungsrate, die Prozessstabilität und die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft
  - d. Bewertung des Einflusses des  $H_2:CO_2$ -Verhältnisse auf den pH-Wert
  
2. **Entwicklung und Bau eines skalierbaren Verfahrenskonzeptes im kleinen technischen Maßstab von 12 L auf Basis der Membranbegasung zur effizienten biologischen ex-situ Methanisierung von  $CO_2$  und  $H_2$**  (Ergebnisse vgl. Kapitel 6)
  - a. Planung und Auslegung des Verfahrenskonzeptes
  - b. Bewertung unterschiedlicher Membranmaterialien, Bau von Membranmodulen und Auswahl des finalen Membranmoduls
  - c. Bau und Inbetriebnahme des neuen Invers-Membranreaktors für die kontinuierliche biologische ex-situ Methanisierung
  - d. Untersuchung des Einflusses des Flüssigkeitsvolumenstroms auf der Innenseite des Membranmoduls, des hydraulischen Drucks, der hydraulischen Verweilzeit und der Durchmischung der Flüssigkeit mit statischen Mischern auf die Umsetzung von  $CO_2$  und  $H_2$  zu Methan
  - e. Etablierung einer effizienten Strategie zur Kontrolle des pH-Wertes auf Basis des eingetragenen Volumenverhältnisses von  $H_2$  und  $CO_2$ .
  
3. **Entwicklung und Bau einer Anlage im Pilot-Maßstab von etwa  $1\text{ m}^3$  als gepackter Gegenstromblasensäulenreaktor mit separatem Entgasungs-Reaktor** (Ergebnisse vgl. Kapitel 7)
  - a. Planung und Auslegung des Verfahrenskonzeptes
  - b. Bau und Inbetriebnahme des Reaktorsystems mit zwei 10 m hohen Säulen mit einem Durchmesser von 0,3 m und Betrieb als gepackte Gegenstromblasensäulenreaktor
  - c. Bewertung des Stoffübergangs aus der Gasphase in die zirkulierende wässrige Phase in Abhängigkeit der Gasleerrohrgeschwindigkeit am Beispiel von Luft
  - d. Planung des Betriebs mit dem biologischen System in Kombination mit der Bereitstellung von Wasserstoff und Glucose als Kohlenstoffquelle in der Prozessvariante der in-situ Methanisierung

Als Verfahren stand zuerst die **biologische in-situ Methanisierung** im Fokus, bei der der für die Methanisierung erforderliche Wasserstoff direkt in den Biogasfermenter eingebracht wird und damit als weitere Reaktionskomponente auf den komplexen anaeroben Abbauprozess einwirkte. Das Konzept der in-situ Methanisierung wurde zuerst in einem Mehrfachreaktor-Teststand hinsichtlich der Methanbildungsrate und der Prozessstabilität im Labormaßstab untersucht. Parallel zur in-situ Methanisierung wurde im gleichen Reaktorteststand zum Vergleich die Variante der **biologischen ex-**

**situ Methanisierung** bewertet, die als Kohlendioxid-Quelle einen extern zugeführten Gasvolumenstrom nutzt, ohne dass parallel im gleichen Reaktor der anaerobe Abbau von Biomasse erfolgen muss. Aus diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Prozessvariante der **biologischen ex-situ Methanisierung** eine deutlich höhere Prozessstabilität aufwies und eine vom anaeroben Abbauprozess unabhängige Prozessentwicklung ermöglichte. Die Membranbegasung am Mehrfachreaktor-Teststand erfolgte durch lange dünnwandige Silikonhohlmembranen. Während der Untersuchungen in BioMeth hat sich herausgestellt, dass das System mit dünnen Silikonmembranen nicht für eine Skalierung in den technischen Maßstab geeignet war.

Ausgehend von diesem Ergebnis wurde **ein neuartiges Verfahrenskonzept mit Membranmodulen** zum Gaseintrag in eine zirkulierende Flüssigkeit entwickelt. Ein wesentlicher Teil dieser Entwicklung beschäftigte sich mit dem Bau von Prototyp-Membranmodulen und deren Testung in Bezug auf den Gaseintrag. Letztendlich fiel die Wahl auf kommerziell gefertigte Ultrafiltrationsmembranmodule, durch die eine Faulschlammlösung gefördert wurde und der Gaseintrag von der Filtratseite aus erfolgte. Diese Verfahrenskonzept wurde als **Invers-Membranreaktor (*Inverse Membrane Reactor IMR*) zur ex-situ Methanisierung** bezeichnet. Das Verfahrenskonzept wurde über einen Versuchszeitraum von über 400 Tagen ohne wesentlichen Eintrag frischer Biologie zur ex-situ Methanisierung eingesetzt und hinsichtlich des optimalen Betriebspunktes charakterisiert.

Parallel zur Untersuchung und Optimierung des Invers-Membranreaktors wurde ein weiteres Verfahrenskonzept auf Basis einer **gepackten Gegenstromblasensäule mit separater Entgasungseinheit** im Pilot-Maßstab von 1 m<sup>3</sup> Reaktionsvolumen geplant, gebaut und untersucht. Dazu wurden zwei 10 m hohe Säulen verbunden und eine Flüssigkeitszirkulation entgegen des Gaseintrages erzeugt. Die Wassersäule sollte den Gaseintrag in die Flüssigkeit durch den erhöhten hydrostatischen Druck kombiniert mit einem gegenläufigen Flüssigkeitsvolumenstrom verbessern. Erste Untersuchungen erfolgten mit Luft als Referenzgas.

Die drei eingesetzten Versuchsaufbauten unterscheiden sich wesentlich in ihrer Verfahrensführung.

- Beim Mehrfachreaktor-Testsystem wurde der Faulschlamm in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und mittels Rührer durchmischt. Der Gaseintrag erfolgte aus dem Inneren einer Hohlmembran direkt in das Reaktionsgefäß. Der Gasaustrag aus der Flüssigkeit erfolgt am Ort des Gaseintrages.
- Der Invers-Membranreaktor ist charakterisiert durch einen zirkulierenden Flüssigkeitsvolumenstrom. Der Gaseintrag erfolgt örtlich getrennt von dem Punkt an dem das hergestellte Methan die Flüssigkeit durch Ausgasen verlässt. Zum Gaseintrag wird eine Grenzschicht zwischen Membran und Flüssigkeit genutzt, wobei die Bildung von Gasblasen vermieden werden sollte. Der Gaseintrag und der Ausgasungsprozess erfolge auf unterschiedlichen Druckniveaus.
- Die Gegenstromblasensäule ist ebenfalls durch eine zirkulierende Flüssigkeit charakterisiert. Gaseintrag und Ausgasung des Produktgases sind örtlich getrennt und durch verschiedene Druckniveaus geprägt.

Zur Untersuchung und Bewertung der Prozessverläufe wurden folgende Methoden angewendet:

- Volumetrische Bereitstellung von Wasserstoff und Kohlendioxid mittels Massendurchflussregler (Vögtlin Instruments)
- Volumetrische Bestimmung der Produktgasvolumenströme mittels Milligascounter oder Trommelgaszähler (Firma Ritter)
- Bestimmung der Gaszusammensetzung mittels Agilent 490 MicroGC (Firma Agilent)
- Online-Messung des Wasserstoff-Produktgasanteils am Invers-Membranreaktor mittels BlueSens H2-BCP-Sensor (Firma BlueSens)
- Online-Messung des pH-Wert am Invers-Membranreaktor mittels pH-Elektrode (Firma SI Instruments)
- Offline-pH-Kontrolle und Bestimmung des FOS/TAC-Wertes mittels SI Analytic Titrator TitroLine 6000 (SI Instruments)
- Untersuchung der Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft mittels Real-time (q)-PCR

Details zu den wesentlichen Methoden finden sich im Anhang Kapitel 14.5.

## **5 Ergebnisse und Diskussion zum Vergleich der biologischen in-situ und ex-situ Methanisierung im Mehrfachreaktor-Teststand mit Silikonhohlmembranen (AP2 - AP5, AP9)**

In den nachfolgenden Abschnitten 5.1 bis 5.5 sind die Ergebnisse zu den Untersuchungen der in-situ und ex-situ Methanisierung in Vergleich zu einem Biogasprozess unter Verwendung von Glucose als Kohlenstoffquelle zusammengefasst. Zusätzlich werden Ergebnisse zur Untersuchung der Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft mittel real-time PCR aufgeführt und der Einfluss des Wechsels zwischen den unterschiedlichen Prozessvarianten diskutiert.

Nach dem Animpfen der sechs parallel betriebenen Bioreaktoren wurden alle Reaktoren zuerst für sieben Tage einer Ausgasungs- und Stabilisierungsphase unterzogen und anschließend in der Prozessvariante des standardisierten Biogasprozesses unter Zufütterung von Glucose betrieben. Die Reaktoren 5 und 6 wurden bis zum Ende der Versuche in diesem Modus als Referenzreaktoren betrieben, während für die Reaktoren 1, 2, 3 und 4 ab Tag 39 eine Anpassung hin zum in-situ-Methanisierungsprozess erfolgte. Darüber hinaus wurden die Reaktoren 3 und 4 ab Tag 61 auf eine partielle ex-situ-Methanisierung unter Zugabe von Glukoselösung, Wasserstoff und Kohlendioxid umgestellt. Ab Tag 81 wurden Reaktor 3 und 4 auf die ex-situ-Methanisierung umgestellt. Die Zugabe von Glucose wurde eingestellt und ausschließlich Wasserstoff und Kohlendioxid als Edukte zugeführt. Die Übergänge zwischen den einzelnen Prozessvarianten sind grafisch in Abbildung 6 dargestellt.

### **5.1 Mehrfachreaktor-Teststand zur parallelen Untersuchung der in-situ und ex-situ Methanisierung – Aufbau und Betriebsweise**

Im nachfolgenden Abschnitt wird der Versuchsaufbau zur vergleichenden Untersuchung der klassischen Biogasgewinnung und der biologischen Methanisierungsprozess im Labormaßstab vorgestellt. Ein Bild des parallelen Reaktorsystems ist in Abbildung 4 dargestellt.

Für die Einleitung von Wasserstoff und Kohlendioxid in die flüssige Phase der Bioreaktoren wurden Silikonhohlmembranen verwendet. In Reaktor 1 und 2 wurden je eine Membran mit einer Länge von 17 Meter für den Eintrag von  $H_2$  integriert (vergleiche Abbildung 4 C). In die Reaktoren 3 und 4 wurden zwei separate Silikonmembranen mit einer Länge von 17 Metern für den  $H_2$ -Eintrag und 8 Metern für die  $CO_2$ -Injektion integriert. Die Silikonhohlmembranen wurden gleichmäßig zwischen zwei Kunststoffplatten gewickelt, um eine möglichst homogene Verteilung der Membranfläche über den gesamten Reaktorinhalt zu erhalten. Genauere Informationen zu den Membranmodulen im Mehrfachreaktor-Testsystem finden sich in Anhang 14.1 in Tabelle 11.

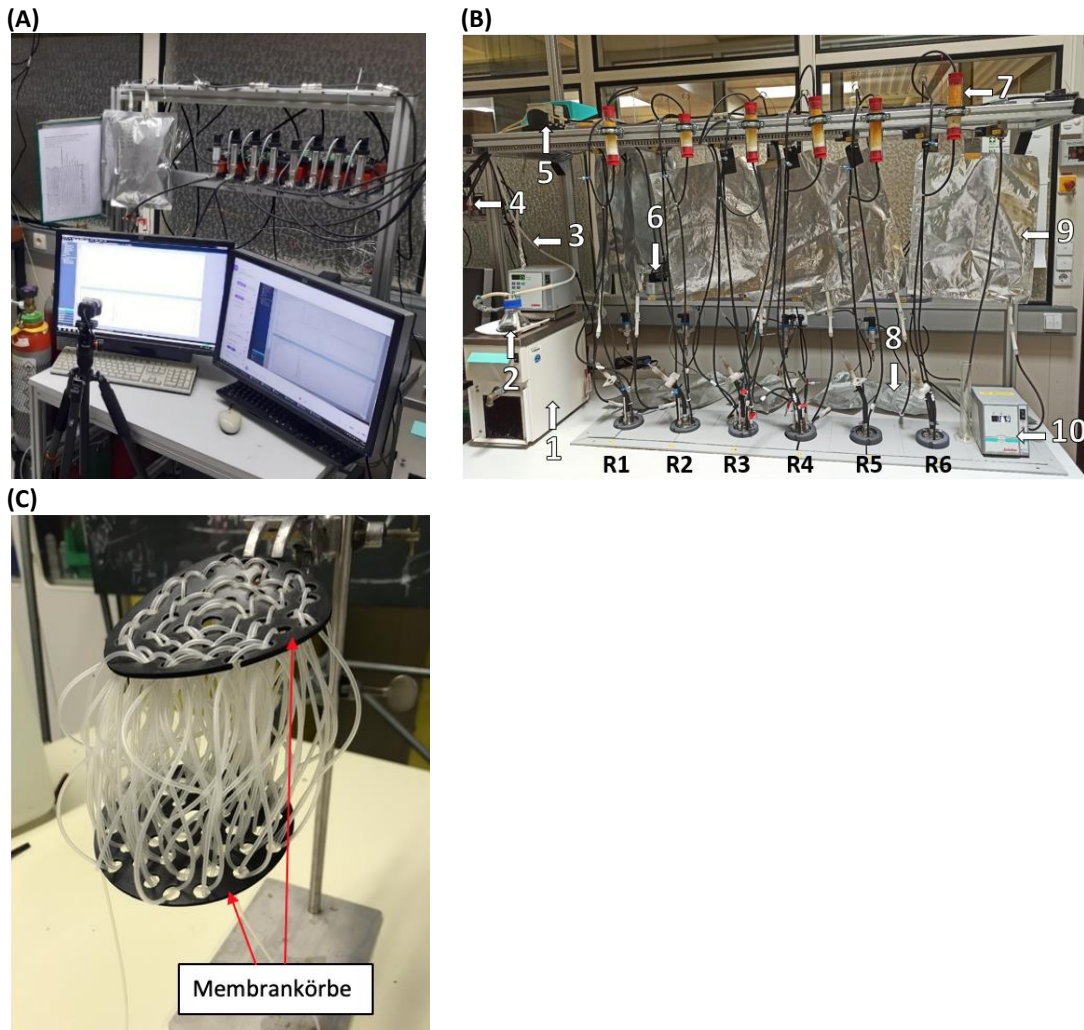


Abbildung 4: Mehrfachreaktor-Teststand zur parallelen Untersuchung der in-situ und ex-situ Methanisierung sowie eines klassischen Biogasprozesses als Referenzverfahren. (A) Steuereinheit mit mehreren Massendurchflussreglern, (B) Reaktoreinheit mit Kreislaufpumpe zur Substratbereitstellung, (C) Membranmodul. R1-R6– Bioreaktoren, 1– Thermostat zur Kühlung der Substratvorlage, 2– Substratvorlageflasche, 3– Schlauch für die Substratzirkulation, 4– Massendurchflussregler zur Bereitstellung von  $H_2$  und  $CO_2$ , 5– Schlauchpumpe für die Zirkulation der Substratlösung, 6– Milligascounter, 7– Silica Gel als Trocknungsmittel für das Produktgas, 8– kleiner Gassack als Zwischenspeicher, 9– Gassack zur Produktgasspeicherung, 10– Thermostat zur Temperierung der Bioreaktoren.

### Betrieb der Bioreaktoren im Mehrfachreaktor-Teststand

Um verschiedene Verfahren zur Methanproduktion (klassische Biogasproduktion, in-situ- und ex-situ-Methanisierung) zu vergleichen, wurde der oben gezeigte Teststand mit sechs Bioreaktoren eingesetzt. So konnten die einzelnen Prozessvarianten jeweils in einem biologischen Duplikat untersucht werden. Die bei den einzelnen Prozessvariante zugeführten Edukte sind nachfolgend aufgeführt:

- *Klassischer Biogasprozess:* Abwechselnde Zufuhr einer im Kreislauf geführten Glucoselösung durch programmierbares Öffnen von Magnetventilen. Durch die Glucosemenge ließ sich eine spezifischen organischen Beladungsrate (OLR) einstellen.
- *In-situ Methanisierung:* Bei der in-situ Methanisierung wird zusätzlich zur Glucoselösung gasförmiger Wasserstoff über die Silikonhohlmembran blasenfrei in den Bioreaktor eingetragen. Die Zuführung von Wasserstoff wird über Massendurchflussregler (Vögtlin instruments) exakt geregelt Das zugegebene Wasserstoffvolumen orientiert sich an der

jeweiligen organischen Beladungsrate (OLR) bzw. an der Menge des entstehenden Kohlendioxids.

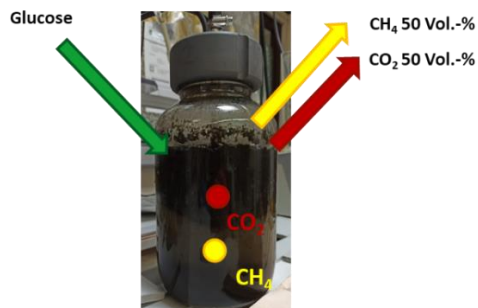
- *Ex-situ Methanisierung*: Bei der ex-situ Methanisierung werden als Edukte nur noch Wasserstoff und Kohlendioxid über separate Silikonmembranen in den Bioreaktor eingebracht. Über die beiden Massendurchflussregler (Vögtlin instruments) können beide Eduktgase exakt dosiert und deren Verhältnis eingestellt werden.

Die Bioreaktoren werden zur Temperierung in einem Wasserbad mit einer Temperatur von 37 °C platziert. Die Durchmischung erfolgte mittels Magnetrührstab bei einer Drehzahl von 600 Upm. Jeder der sechs Bioreaktoren wurde mit etwa 1900 ml Faulschlamm aus einem Faulturm der Kläranlage Griesheim bei Offenburg beimpft.

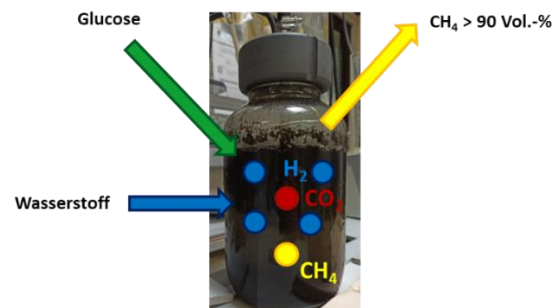
### Übersicht über die Betriebsweise der einzelnen Prozessvarianten

Sechs parallel arbeitende Bioreaktoren wurden mit derselben Mikrobiologie angeimpft und nach einer Stabilisierungs- und Vergleichsphase durch Anpassung der Betriebsweise vom klassischen Biogasprozess in den in-situ bzw. ex-situ Methanisierungsprozess überführt. So wurde eine möglichst gute Vergleichbarkeit der einzelnen Prozessvarianten erreicht. In Abbildung 5 ist ein Überblick über die drei Prozessvarianten gezeigt. Es wurden aus der flüssigen Phase der Reaktoren in regelmäßigen Abständen Proben entnommen, um extern den pH-Wert, den FOS/TAC-Wert und die Zusammensetzung der Mikrobiologie mittels RT-PCR zu bestimmen. Außerdem wurde das Volumen des produzierten Produktgases über die Zeit mittels Milligascounter (Dr.-Ing. RITTER Apparatebau GmbH & Co. KG) und dessen Zusammensetzung mittels Agilent 490 Micro Gaschromatograph (Agilent Technologies, Inc.) bestimmt. Die angewendeten Methoden sind im Anhang in Kapitel 14.5 beschrieben.

**(A) Referenz-Biogasprozess mit Glucose-Zufütterung**



**(B) in-situ Methanisierung mit Glucose-Zufütterung und Wasserstoff-Eintrag über Membran-Module**



**(C) ex-situ Methanisierung mit Wasserstoff- und Kohlendioxid-Eintrag über Membran-Module**

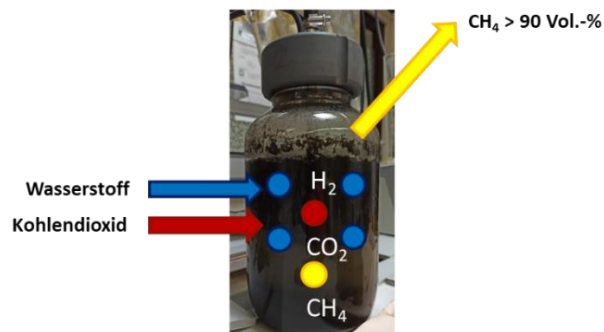


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Prozessfahrweise am Mehrfach-Testreaktor.

Abbildung 6 zeigt eine schematische Übersicht über den Prozessverlauf und die Übergänge zwischen den einzelnen Prozessvarianten. Nach einer siebentägigen Stabilisierungsphase folgte eine Vergleichsphase mit verschiedenen organischen Beladungsraten (Tag 1 bis 39). Im Anschluss an die Phase zum Vergleich unterschiedlicher OLRs wurden die Reaktoren 1 bis 4 durch Wasserstoffeintrag

auf die in-situ Methanisierung erweitert, um das bei der anaeroben Gärung entstehende Kohlendioxid mit zusätzlich verfügbarem Wasserstoff ebenfalls in Methan umzuwandeln (Tag 39 bis 61). Die Dosierung von Wasserstoff über die Membranmodule basierte auf der theoretisch zu erwartenden CO<sub>2</sub>-Bildung aus der Vergärung von Glucose. Die Reaktoren 5 und 6 wurden als Referenzreaktoren weiterhin lediglich mit Glucose als Kohlenstoffquelle gefüttert und in dieser Prozessfahrweise bis zum Erliegen der Methanbildung weiterbetrieben. Nach 61 Tagen Betrieb wurde damit begonnen die Reaktoren 3 und 4 auf die ex-situ Methanisierung umzustellen. Im ersten Schritt wurde die Glucosezufütterung reduziert und ein Teil des Kohlenstoffs in Form von Kohlendioxid über die zweite eingebaute Silikonmembran eingetragen (Tag 61 bis 81). Nach 81 Tagen wurde an Reaktor 3 und 4 die Glucosezufütterung vollständig eingestellt und nur noch Kohlendioxid und Wasserstoff als Energiequellen über die Membranmodule eingetragen.



Abbildung 6: Übersicht zur Prozessfahrweise am Mehrfach-Testreaktor für die Referenzreaktoren R5 und R6 im klassischen Biogasbetrieb (grün), den Übergang vom klassischen Biogasbetrieb auf die in-situ Methanisierung (grün auf blau) in R1 und R2 und den Übergang vom klassischen Biogasbetrieb grün über die in-situ Methanisierung (blau) auf die ex-situ Methanisierung (gelb) in R3 und R4.

## 5.2 Untersuchungen zur Bestimmung der benötigten Membranfläche am Mehrfachreaktor-Teststand mit Silikonhohlmembranen (AP1)

In BioMeth wurde ein halbautomatischer Mehrfachreaktor-Teststand zur biologischen Methanisierung in parallelen 2-Liter Bioreaktoren weiterentwickelt, der es ermöglicht eine in-situ bzw. ex-situ Methanisierung mit Membranen auf Silikonbasis (Hersteller: Rotilabo) durchzuführen. Die in-situ Methanisierung beschreibt die Einbringung von Wasserstoff in einen laufenden Biomasseabbauprozess direkt in den Bioreaktor, um das dort erzeugte Kohlendioxid zu Methan umzuwandeln. Bei der ex-situ Methanisierung wird Kohlendioxid aus einer externen Bezugsquelle in den Bioreaktor eingetragen und mit dem ebenfalls extern zugeführten Wasserstoff zu Methan umgesetzt. Der Mehrfachreaktor-Teststand wurde unter Abschnitt 5.1 vorgestellt.

Für den exakt definierten Wasserstoff- und Kohlendioxideintrag wurde die Versuchsanlage mit Massendurchflussreglern (MFC) mit integrierter Druckregelung erweitert. Diese Apparatur ermöglicht einen volumenstromgesteuerten als auch einen druckgesteuerten Gaseintrag.

Als limitierender Prozessschritt bei der biologischen Methanisierung wird die Bereitstellung von Wasserstoff in gelöster Form gesehen. Im Mehrfachreaktor-Teststand sollte der Wasserstoff über

Membranen auf Silikonbasis blasenfrei in den Bioreaktor eingebracht und in der Flüssigkeit gelöst werden.

Ziel der ersten Versuchsreihen war die Bestimmung des Membraninnendrucks der notwendig ist, um die benötigte Menge Wasserstoff blasenfrei in den Reaktor einzubringen. Auf diese Weise sollte sichergestellt werden, dass sämtlicher eingebrachter Wasserstoff in der Flüssigkeit gelöst und somit von den Mikroorganismen zu Methan umgewandelt werden kann, ohne dass Wasserstoff blasenförmig im Reaktor aufsteigt und im Produktgas detektiert wird. Der benötigte Wasserstoffvolumenstrom wurde auf Grundlage des zugeführten Substrats berechnet. Als Substrat wurde eine Glukoselösung verwendet, die eine exakte Berechnung der zu erwartenden Biogasmenge und somit auch der zu erwartenden Kohlendioxidmenge ermöglicht. Die Länge und der Durchmesser der Silikonmembran spielten ebenfalls eine wesentliche Rolle, weil darüber die Membranoberfläche definiert ist. Die final verwendete Rotilabo-Membran für den Wasserstoffeintrag wies eine Länge von 17 Metern auf und wurde wie in Abbildung 4 dargestellt in den Bioreaktoren platziert. Weitere technische Angaben zu den verwendeten Membranmodulen finden sich in Tabelle 11 in Kapitel 14.1.

Durch mehrere Versuchsreihen konnte gezeigt werden, dass der Membraninnendruck maßgeblichen Einfluss auf den Wasserstoffvolumenstrom hat, der durch die Membran in die Flüssigkeitsphase eingebracht werden kann. Eine Regelung des Wasserstoffvolumenstroms über die Einstellung eines konstanten Membraninnendruckes hat sich als weniger stabil herausgestellt als die direkte Regelung des Wasserstoffvolumenstromes. Bei der Regelung über die Einstellung eines konstanten Druckes kam es zu einem häufigen Wechsel im Gasvolumenstrom, da der MFC versuchte den Druck entsprechend der Regelvariante stabil zu halten. Das hatte zur Folge, dass der Gasvolumenstrom bei einem minimalen Überschreiten des Solldruckes direkt auf null reguliert wurde und ein erneuter Gasvolumenstrom erst bei Unterschreiten des Solldruckes wieder gestartet wurde. Die direkte Regelung des Gasvolumenstromes führte zu einem sehr stabilen Gasvolumenstrom mit einer Varianz kleiner 1 %. Für den Membraninnendruck wurde für kurze Versuchszeiten ebenfalls stabile Werte bestimmt. Im Verlauf längerer Versuchszeiträume wurde ein zunehmender Membraninnendruck bei gleichbleibendem Gasvolumenstrom beobachtet, der auf zunehmende Wasservolumina im Inneren der Membran und eine damit reduzierte Gaseintragsfläche zurückgeführt werden konnte. Das in die Membran diffundierte Wasser wurde anschließend in regelmäßigen Abständen durch Öffnen des Membranendes am Reaktordeckel aus der Membran entfernt. Nach dem Öffnen der Membran stabilisierte sich der gleiche Gasvolumenstrom wieder bei einem deutlich geringeren Membraninnendruck. Bei höheren Wasserstoffvolumenströmen von  $>2 \text{ mL min}^{-1}$  wurden beispielsweise bei konstantem Volumenstrom Membraninnendrucke im Bereich von 1,05 bar,ü bis über 1,8 bar,ü beobachtet.

Durch eine 17 m lange Silikonmembran konnte bei einem Wasserstoffeintrag von mehr als 2 mL/min ausreichend Wasserstoff eingetragen werden, um das freigesetzte Kohlendioxid aus organischen Beladungsrate von bis zu  $1,1 \text{ kg}_{\text{OTM}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  in den verwendeten 2 L-Bioreaktoren vollständig zu methanisieren.



### 5.3 Klassisches Biogas-Verfahren

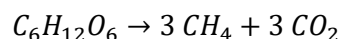
In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zum Betrieb der Reaktoren im standardmäßigen Biogasbetrieb dargestellt. Zu Beginn wurden alle sechs Reaktoren im gleichen Betriebsmodus gestartet und deren Vergleichbarkeit überprüft. Es wurden verschiedenen organische Beladungsraten eingestellt und die Menge des produzierten Biogases aufgezeichnet. Zudem wurden Proben aus den einzelnen Reaktoren zur Kontrolle des pH-Wertes, der Bestimmung des FOS/TAC-Werte und der Untersuchung der Zusammensetzung der Mikrobiologie mittels PCR entnommen.

#### 5.3.1 Auswirkung unterschiedlicher organischer Beladungsraten (OLR) auf die Biogasbildungsrate, den pH-Wert und den FOS/TAC-Wert

Nach dem Animpfen der Bioreaktoren folgte eine Stabilisierungsphase, in der das aus der Biogasanlage eingetragene Restsubstrat zuerst weitestgehend verbraucht werden sollte. In Abbildung 7 ist zu erkennen, dass die spezifische Biogasbildungsrate für alle Reaktor während dieser Phase aufgrund des Abbaus der im Inokulum vorhandenen organischen Substanzen abnahm. Im Anschluss an die Stabilisierungsphase wurde die regelmäßige Zufütterung einer Glucoselösung mit einer organischen Beladungsrate von  $0,17 \pm 0,02 \text{ kg Glucose m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  gestartet, die Bildung von Biogas volumetrisch erfasst und die Zusammensetzung des Produktgases regelmäßig gemessen. Bis zum Versuchstag 39 wurden alle sechs Reaktoren im gleichen Betriebsmodus betrieben und der Prozessverlauf damit in einem technisch-biologischen 6-fachen Replikat aufgezeichnet. Reaktor 5 und 6 wurden ab Tag 39 weiter als Referenzreaktoren im Biogasbetrieb unter Zufütterung von Glucose betrieben.

Im Laufe des Versuchs wurde die Genauigkeit der Dosierung der Glucoselösung für jeden Reaktor separat überprüft, so dass eine genaue Angabe der OLR möglich war. In den Diagrammen sind die untersuchten OLRs unterschiedlich farblich gekennzeichnet und ihr Mittelwert sowie die Standardabweichung für die sechs separaten Reaktoren angegeben. Der Variationskoeffizient für die Glucosezufütterung der sechs parallelen Reaktoren lag durchschnittlich unter 10 %. Die Umsetzung von Glucose zu Methan und Kohlendioxid erfolgt im anaeroben Abbau stöchiometrisch nach Gleichung 2.

*Gleichung 2: Stöchiometrische Gleichung zur anaeroben Umsetzung von Glucose zu Methan  $\text{CH}_4$  und Kohlendioxid  $\text{CO}_2$ .*



Auf Basis dieser stöchiometrischen Gleichung lässt sich für einen gegebene organische Beladungsrate die zu erwartende Biogasmenge berechnen. Aus einem Mol Glucose (180,16 g) entstehen gemäß Gleichung 2 sechs Mol Gas, drei Mol Methan und drei Mol Kohlendioxid. Bei einer näherungsweisen Umrechnung mit einem Normvolumen von  $22,414 \text{ L mol}^{-1}$  entstehen somit aus einem Mol Glucose etwa 134,5 L Biogas. In Abbildung 7 sind die theoretisch zu erwartenden Biogasvolumenströme entsprechend der jeweils zugeführten organischen Beladungsrate als schwarze horizontale Linien dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die theoretischen Biogasbildungsraten nach einer Anpassung der OLR und einer kurzen Anpassungsphase erreicht wurden.

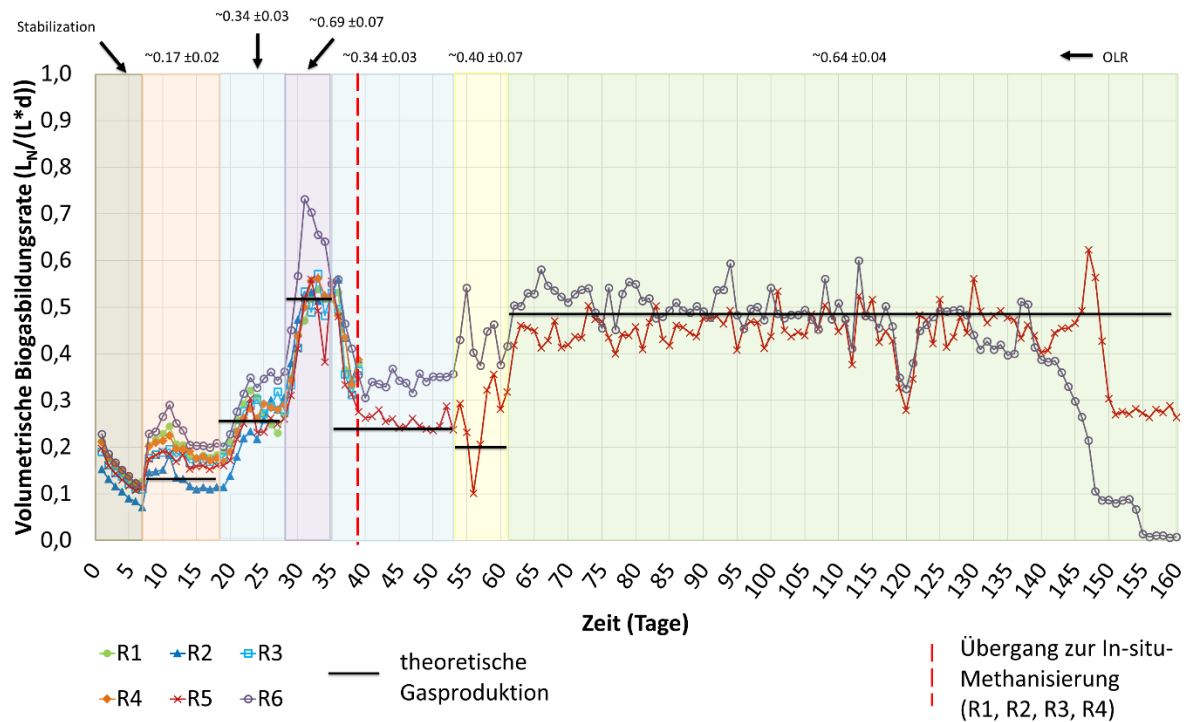


Abbildung 7: Volumetrische Biogasbildungsrate für das klassische Biogas-Verfahren.

Die schwarze gepunktete Linie zeigt den Wechsel von mGC 1 und 2 an, die rote gepunktete Linie zeigt den Wechsel zur In-situ-Methanisierung für die Reaktoren 1, 2, 3 und 4 an, die horizontalen durchgezogenen Linien zeigen die durchschnittliche theoretische volumetrische Biogasproduktionsrate basierend auf der stöchiometrischen Umsetzung von Glucose bei verschiedenen organischen Beladungsraten an.

Wie erwartet, war die Biogasproduktionsrate umso höher, je höher die OLR eingestellt wurde. Alle Reaktoren produzierten eine vergleichbare Menge an Biogas, was eine hohe Reproduzierbarkeit der Untersuchungen in einem 6-fachen technischen Replikat belegte (vgl. Abbildung 8).

Für einen Untersuchungszeitraum von 39 Tagen, in dem verschiedene OLRs eingestellt wurden, wurde die durchschnittliche spezifische volumetrische Biogasproduktion für die sechs parallelen Bioreaktoren berechnet und in Abbildung 8 zum Vergleich dargestellt. Nach jeder Änderung der OLR wurde eine Stabilisierungsphase von drei Tagen berücksichtigt, die nicht in die Mittelwertbildung einbezogen wurde. Bei vergleichbaren OLRs wurden in allen sechs Reaktoren vergleichbare volumetrische Biogasbildungsraten gemessen. Die durchschnittlichen volumetrischen Biogaserträge für alle Reaktoren für OLR  $\sim 0,17$ ,  $\sim 0,34$  und  $\sim 0,69$  g/(L·d) waren  $0,18 \pm 0,03$ ,  $0,29 \pm 0,03$  beziehungsweise  $0,54 \pm 0,05$  L/(L·d).

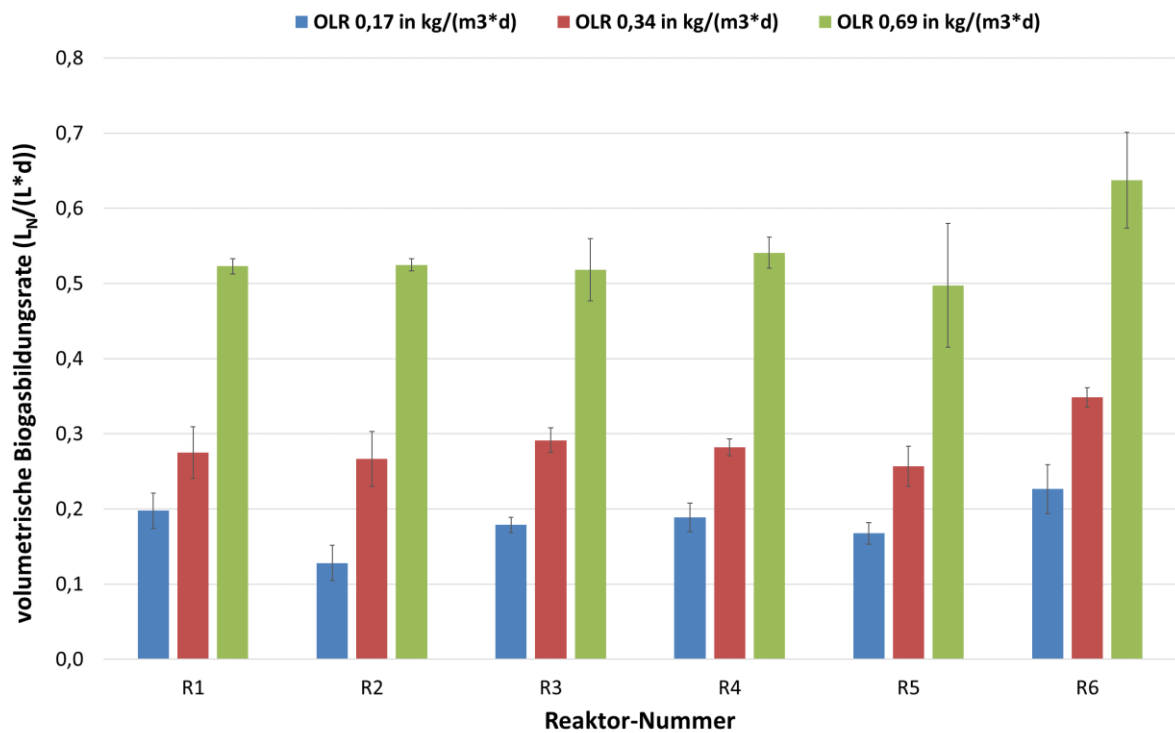


Abbildung 8: Durchschnittliche volumetrische Biogasproduktion für verschiedene OLRs an den sechs parallel betriebenen Bioreaktoren.

In Abbildung 9 ist die Biogaszusammensetzung bei unterschiedlicher Glucosezufütterung gezeigt. Bis zum Versuchstag 39 wurden alle sechs Reaktoren unter vergleichbaren Bedingungen betrieben. Die Biogaszusammensetzung wurde als Mittelwert für die Messung an allen sechs Reaktoren zusammen mit der Standardabweichung aufgetragen. Ab Versuchstag 39 wurden die Reaktoren 1 bis 4 auf die Prozessvariante der in-situ Methanisierung umgestellt. Daher werden in Abbildung 9 ab Untersuchungstag 39 die Biogaszusammensetzungen für die Referenzreaktoren 5 und 6 jeweils separat gezeigt. Selbiges gilt für den ebenfalls in Abbildung 9 gezeigten Verlauf des pH-Wertes. Der Anteil von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in den Produktgasen lag während des gesamten Zeitraums des standardmäßigen Biogasbetriebes unter etwa 1 %.



## Kontrolle des FOS/TAC-Verhältnisses

Abbildung 10 zeigt das FOS/TAC-Verhältnis (A) sowie die FOS- (B) und TAC-Werte (C), die während des gesamten Zeitraums des klassischen Biogasprozesses ermittelt wurden. Das FOS/TAC-Verhältnis lag zwischen 0,20 und 0,85, während der Mittelwert für die Referenzreaktoren bei  $0,45 \pm 0,14$  lag. Ein Anstieg des FOS/TAC-Verhältnisses wurde verstärkt durch einen stark sinkenden TAC-Wert verursacht, der die alkalische Pufferkapazität des Systems repräsentiert.

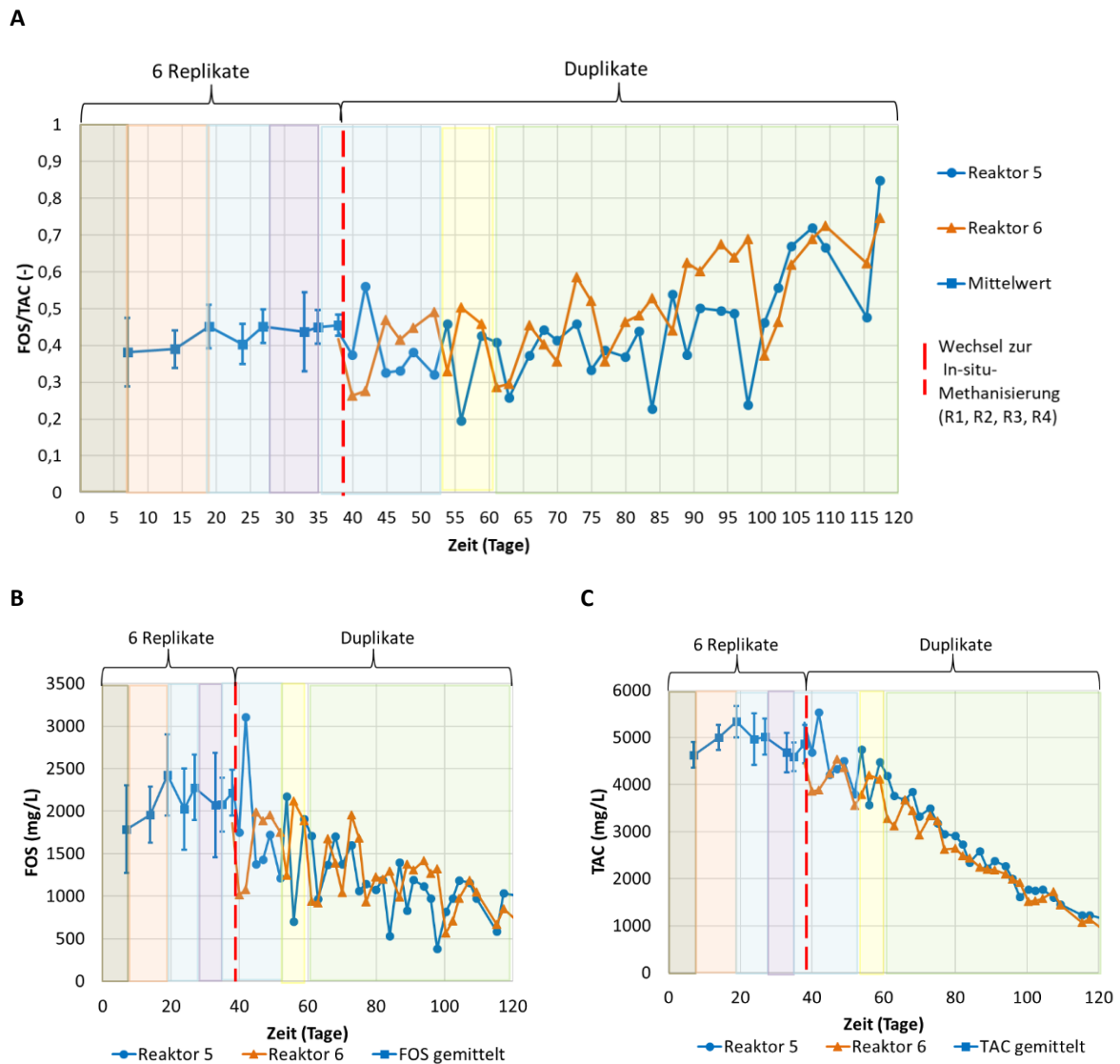


Abbildung 10: FOS/TAC-Verhältnis (A), FOS- (B) und TAC-Werte (C) für das klassische Biogas-Verfahren. Farbige Hintergründe kennzeichnen die einzelnen OLR vergleichbar zu Abbildung 9.

Bis zum Tag 70 lag das mittlere FOS/TAC-Verhältnis für die beiden Referenzreaktoren auf einem Niveau von  $0,38 \pm 0,08$ , was nach den Erfahrungswerten von DEULA-Nienburg (Tabelle 1) auf ein stabiles System und ein Maximum an Biogasproduktion hindeutet (Mezes et al. 2011). Ab Tag 89 in Reaktor 6 sowie Tag 102 in Reaktor 5 ( $\text{FOS/TAC} \sim 0,65$ ) könnte es jedoch zu einer übermäßigen Anreicherung von organischen Säuren gekommen sein (Voß et al. 2009). Voß *et al.* nennt noch eine weitere mögliche Betriebsstörung, die eine Fütterung von zu viel leicht abbaubarem Inputmaterial, z.B. von Kohlenhydraten, beinhalten könnte. Da in der vorliegenden Arbeit nur Glukoselösung gefüttert wurde, könnte dies die Werte beeinflussen. Darüber hinaus könnte auch ein Mangel an Spurenelementen zu einer Instabilität des Betriebs führen [Voß et al. 2009], da die Reaktoren während des gesamten

Versuchs nicht mit Nährstoffen angereichert wurden. Amare D. E. *et al.* untersuchten die Verbesserung der Methanausbeute bei der anaeroben Vergärung von Deinking-Schlamm aus dem Altpapierrecycling. Sie beobachteten eine stark positive Auswirkung auf die CH<sub>4</sub>-Ausbeute nach Zugabe von Spurenelementen (42 % Anstieg). Spurenelemente wie Co, Ni, Mo, Se sind für das Wachstum der methanogenen Bakterien und für die Prozessstabilität erforderlich (Amare et al. 2020).

Tabelle 1: Bewertung der FOS/TAC-Verhältnisse nach den empirischen Erfahrungen von DEULA-Nienburg (Mezes et al. 2011).

FOS/TAC-Verhältnisse	Hintergrund	Vorschlag/Gegenvorschlag
>0,6	Stark überhöhter Substrateinsatz	Kein Substrat mehr hinzufügen
0,5-0,6	Übermäßiger Substrateintrag	Weniger Substrat hinzufügen
0,4-0,5	Die Anlage läuft über	Genauere Überwachung der Anlage
<b>0,3-0,4</b>	<b>Maximale Biogasproduktion</b>	<b>Substrateinsatz konstant halten</b>
0,2-0,3	Der Substrateingang ist zu niedrig	Langsame Erhöhung des Substrateinsatzes
<0,2	Der Substrateingang ist viel zu niedrig	Rascher Anstieg des Substrateinsatzes

### 5.3.2 Veränderung in der Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft während des klassischen Biogasprozesses

Mit der Real-Time (q)-PCR-Methode wurde die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft in 20 während des gesamten Versuchs entnommenen Proben ermittelt. Die Gesamthäufigkeit von Archaeen sowie Methanobacteriales (MBT) und Methanosaetaceae (Mst) wurde bestimmt. In Abbildung 11 ist die relative Kopienzahl bezogen auf ein ng Gesamt-DNA dargestellt. Wie erwartet war die Gesamtmenge der im System vorhandenen Archaeen (blaue Balken in Abbildung 11) relativ stabil, wobei zwischen Tage 19 und Tag 49 eine steigende Tendenz zu beobachten war. Die mittlere Anzahl der Kopien in einem Nanogramm genomischer DNA betrug etwa  $5,53 \cdot 10^5$ .

Methanobacteriales, eine Ordnung der Klasse der Methanobakterien, sind hydrogenotroph und reduzieren CO<sub>2</sub> unter Verwendung von H<sub>2</sub> als Elektronendonator zu Methan (Sarmiento et al. 2011). Da der Referenzbiogasreaktor nur mit einer Glukoselösung gefüttert wurde und kein externer Wasserstoff zugeführt wurde, wurden diese hydrogenotrophen Archaeen in sehr geringen Mengen nachgewiesen. Die Population der Methanobacteriales (MBT, dunkelrote Balken in Abbildung 11) wuchs im Laufe der Zeit nicht an und trug zu etwa 0,7 % der gesamten quantifizierten Archaeen bei.

Methanosaetaceae (Mst) können ausschließlich Acetat zur Methanbildung nutzen. Sie sind eine Familie innerhalb der Ordnung Methanosarcinales, die die einzige ist, in der ausschließlich acetogene Methanogene vorkommen (Angelidaki et al. 2011). Diese Mikroben waren während des gesamten Experiments im System vorhanden und wiesen eine relativ stabile Abundanz auf. Die mittlere Kopienzahl dieser Familie lag bei etwa  $1,06 \cdot 10^5$  in einem Nanogramm DNA, was durchschnittlich 19,2 % der Kopienzahlen der gesamten Archaeen-Gene entsprach.

Änderungen in der organischen Belastungsrate hatten keine wesentlichen Auswirkungen auf die Häufigkeit von Archaea im System. Allerdings war die Anzahl der Kopien am Ende der Untersuchung der mikrobiellen Gemeinschaft in den Referenzbiogasreaktoren mehr als doppelt so hoch wie bei der ersten untersuchten Probe (ab Tag 19). In einer anderen Studie, in der die Strukturen der

methanogenen Biozönose in landwirtschaftlichen Biogasanlagen analysiert wurden, wurde ebenfalls kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen OLR und Archaea-Biozönose festgestellt (Nettmann 2010).

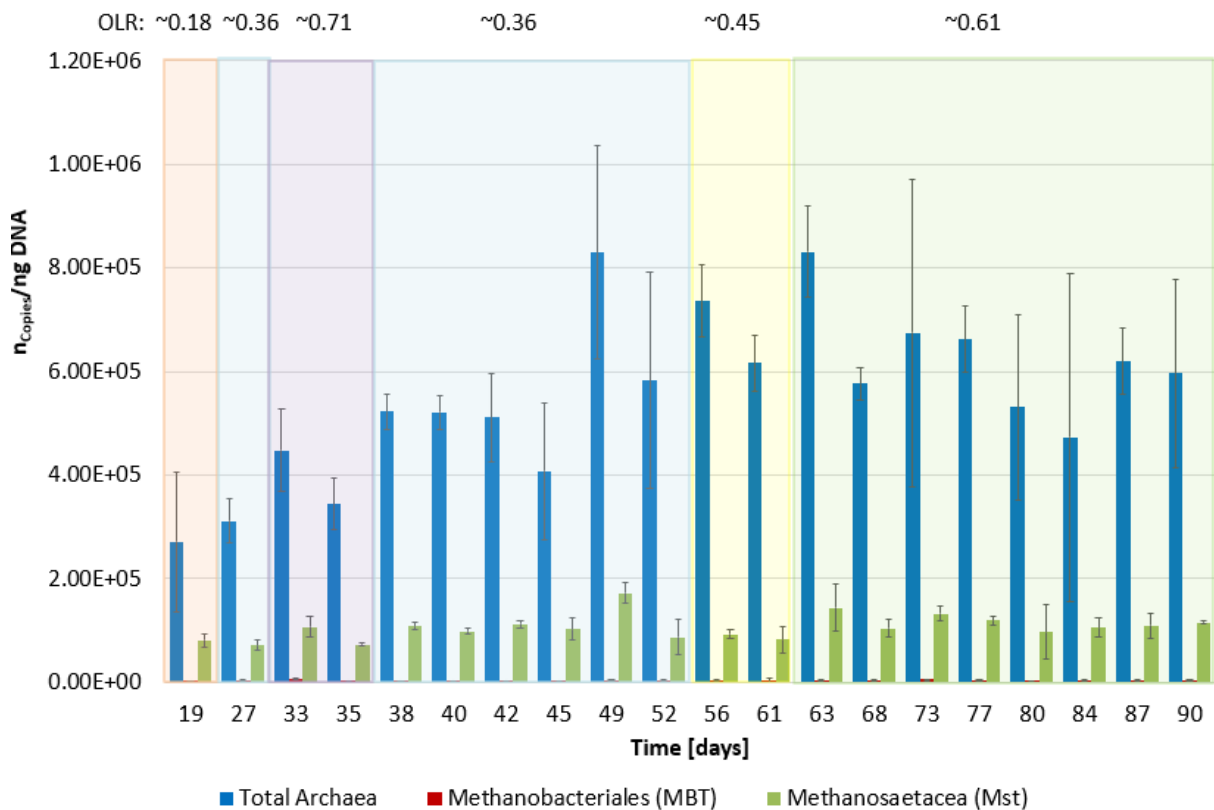


Abbildung 11: Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, einschließlich aller Archaeen, Methanobacteriales und Methanosaetaceae, während des klassischen Biogasbildungsprozesses (Reaktor 6). Die Standardabweichung ist ein Wert aus 4 Einzelmessungen (2 pro doppelter DNA-Extraktion).

## 5.4 In-situ Methanisierung

Während des Zeitraums zwischen Tag 39 und Tag 61 wurden die Reaktoren 1 bis 4 mit Wasserstoff beschickt, was einem in-situ-Methanisierungsprozess entspricht. Die in-situ Methanisierung sollte zur Umsetzung von biogenem  $\text{CO}_2$  aus dem anaeroben Abbau mit  $\text{H}_2$  genutzt werden, um den Methananteil im Produktgas auf  $>90$  Vol.% zu steigern. Um auf der anderen Seite den pH-Wert zu kontrollieren und möglichst nicht in den alkalischen Bereich abzudriften, sollte der  $\text{H}_2$ -Eintrag jedoch so erfolgen, dass Rest- $\text{CO}_2$  zur Stabilisierung des pH-Wertes im System verbleibt.

Die Reaktoren 1 und 2 wurden bis zum Ende des Versuchs in diesem Modus betrieben, während die Reaktoren 3 und 4 nach 61 Betriebstagen in den Modus des ex-situ-Methanisierungsprozesses überführt wurden. In Abbildung 12 ist die Umstellungen der Bioreaktoren auf das in-situ-Methanisierungsverfahren mit einer roten vertikalen Linie und auf die ex-situ Methanisierung mit einer blauen Linie gekennzeichnet.

Nach der Umstellung vom standardmäßigen Biogasprozess auf die in-situ Methanisierung bleibt die zu erwartende Produktgasbildungsrate bei gleichbleibender OLR und vollständigem Wasserstoff ebenfalls gleich, weil nach Gleichung 3 aus einem Mol Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) unter Zugabe von vier Mol Wasserstoff ein Mol Methan ( $\text{CH}_4$ ) als gasförmiges Produkt entsteht. Als Nebenprodukt entsteht außerdem Wasser, das im Wesentlichen in der flüssigen Reaktionslösung verbleibt. In Abbildung 12



sind die Produktgasbildungsrate für die vier Biogasreaktoren vor und nach der Umstellung auf die in-situ Methanisierung gezeigt. Die horizontalen schwarzen Linien zeigen jeweils den theoretischen Produktgasvolumenstrom unter Annahme einer vollständigen Umsetzung von Glucose und der nachfolgenden Umsetzung von CO<sub>2</sub> zu Methan (vgl. Gleichung 2 und Gleichung 3). Der in den Reaktor eingespeiste Wasserstoffvolumenstrom erhöhte demnach bei vollständiger Umsetzung mit CO<sub>2</sub> den produzierten Gasvolumenstrom nicht, sondern veränderte die Gaszusammensetzung in Form eines erhöhten Methananteils.

Gleichung 3: Stöchiometrische Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan und Wasser (Sabatier-Reaktion)

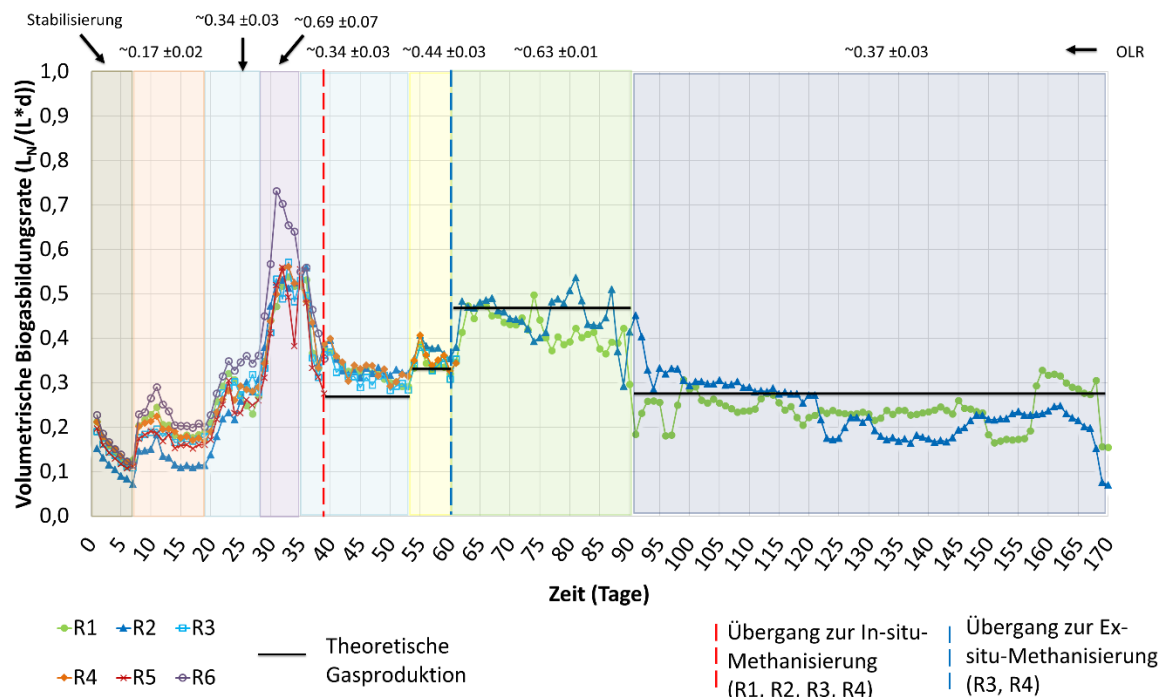
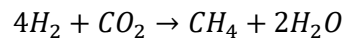


Abbildung 12: Spezifische volumetrische Biogasbildungsrate für das in-situ-Methanisierungsverfahren.

Nach 61 Untersuchungstage wurde die OLR auf 0,63 kg Glucose m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> unter entsprechender Erhöhung des Wasserstoffeintrags erhöht. Die spezifische Biogasbildungsrate erhöhte sich entsprechend bis zum theoretisch zu erwartenden Wert (schwarze horizontale Linie in Abbildung 12). Ab Versuchstag 67 tritt ein Trend zu niedrigeren spezifischen Biogasbildungsrate in R1 und R2 ein. In der Folge war ab Tag 87 in R2 beziehungsweise Tag 89 in R1 eine zunehmende Biogasbildungsrate zu beobachten. Während dieses Zeitraums wurde ein Anstieg des Wasserstoffgehalts im Produktgas festgestellt. Genauere Erläuterungen dazu finden sich in Abschnitt 5.4.1. Ähnliche Beobachtungen wurden von Deschamps *et al.* gemacht, welche die in-situ-Biogasaufbereitung mit einem Membranbioreaktor unter Kombination von Schlammfiltration und H<sub>2</sub>-Injektion untersuchte (Deschamps *et al.* 2021). Während einer Phase, in der das System mit einer organischen Substanz mit einer OLR bei 7,3 g/(L\*d) und einer stöchiometrischen Wasserstoffzugabe überladen war, beobachteten Deschamps *et al.* eine zunehmende Verknappung der Biogasproduktion aufgrund von Versauerung. Aufgrund des deutlichen Rückgangs der Biogasproduktion stieg die Menge des eingebrachten Wasserstoffs im Vergleich zur Menge des erzeugten Kohlenstoffdioxids. Nach drei Tagen beobachteten Deschamps *et al.* eine



Stabilisierung der Durchflussmenge der Biogasproduktion, da der Mangel an produziertem Gas durch den nicht verbrauchten Wasserstoff in einem Kopfraum ausgeglichen wurde (Deschamps et al. 2021).

In der vorliegenden Arbeit wurde ein leichter Anstieg der Biogasproduktion in Reaktor 2 an Tag 87 und in Reaktor 1 an Tag 89 wahrscheinlich durch einen Überschuss an  $H_2$  verursacht, der sich im Kopfraum des Bioreaktors ansammelte und auch in der Gaszusammensetzung nachgewiesen wurde (vgl. Abbildung 13, Abbildung 14). Als nächstes wurde ein starker Abfall der Biogasbildungsrate auf 0,29 L/(L·d) in R2 und 0,18 L/(L·d) in R1 beobachtet, was mit dem Stoppen der Wasserstoffzufuhr zusammenhing. Dies bestätigte, dass die Methangärung gehemmt wurde. Am Tag 94 wurde die erwartete Produktivität in beiden Reaktoren in Folge der Anpassung des  $H_2$ -Volumenstroms und der OLR wieder erreicht.

#### **5.4.1 Auswirkung des $H_2:CO_2$ -Verhältnisses auf die Produktgaszusammensetzung und den pH-Wert**

Das Ziel, einen hohen Methangehalt ( $\geq 90\%$ ) zu erreichen, kann mit einem  $H_2:CO_2$ -Verhältnis nahe dem stöchiometrischen Wert von 4,0 erreicht werden. Diese Bedingung kann jedoch den pH-Wert stark beeinflussen. In früheren Arbeiten an der Hochschule Offenburg wurde festgestellt, dass ein hohes  $H_2:CO_2$ -Verhältnis zu einer  $CO_2$ -Abreicherung und in Folge dessen zu einem pH-Anstieg führen kann. Andererseits kann auch ein Versagen der anaeroben Vergärung und ein Absinken des pH-Werts beobachtet werden, unter anderem aufgrund einer Überfütterung mit organischem Material (Tezel et al. 2011; Pavlostathis 2011). Dies kann zu einer hohen Konzentration an flüchtigen Fettsäuren führen, was eine Hemmung der Methanogenese zur Folge hat (Mayer et al. 2010). Ein weiterer möglicher Grund für die Hemmung des VFA-Abbaus, der zu einer Prozessunterbrechung führt, ist der Anstieg des Wasserstoffpartialdrucks (Fukuzaki et al. 1990). Das Ziel dieser experimentellen Untersuchung war es, ein geeignetes Eduktgasverhältnis zusammen mit einem für die Mikroorganismen optimalen pH-Wert zu finden. Daher wurde der Wasserstoffgasvolumenstrom schrittweise ausgehend von einem unterstöchiometrischen Verhältnis zu theoretisch aus Glucose freigesetzten Kohlendioxid zugeführt und dessen Einfluss auf den Gasvolumenstrom und die Produktgaszusammensetzung verfolgt. Die  $H_2:CO_2$ -Verhältnisse sind in Abbildung 13 jeweils separat für R1 und R2 angegeben, um kleiner Differenzen in der OLR berücksichtigen zu können.

Abbildung 13 zeigt die erhaltene Gaszusammensetzung,  $CH_4$  und  $CO_2$  für Sechsfachbestimmung des standardmäßigen Biogasprozesses und  $CH_4$ ,  $CO_2$  mit  $H_2$  für das Duplikat zu in-situ Methanisierung an R1 und R2, sowie die Wasserstoffzufuhr und die pH-Werte für den in-situ-Methanisierungsprozess, der an Tag 39 begann.

Zu Beginn der in-situ Methanisierung, gekennzeichnet durch eine rote vertikale Linie an Tag 39, lag der Methangehalt im Produktgas noch unterhalb des theoretischen Wertes, der als schwarze horizontale Linie in Abbildung 13 gekennzeichnet ist und basierend auf der jeweiligen OLR und dem eingetragenen  $H_2$ -Volumenstroms berechnet wurden. Aufgrund früherer Beobachtungen von Julia Arent M.Sc. (2021 HS Offenburg) bezüglich der Haltbarkeit der Membran wurde die Wasserstoffinjektion mit einem relativ geringen Volumenstrom (0,42 ml/min = 25,2 ml/h) begonnen. Der beobachtete langsame Anstieg des Methanproduktgasanteils deutet auf eine erwartete Stabilisierungsphase des Prozesses hin, die sich im eingesetzten 2 L-Bioreaktor über etwa 14 Tage erstreckte. In dieser Stabilisierungsphase wurde ein paralleler Anstieg des pH-Wertes von anfänglich pH 7,4 auf pH 8,1 beobachtet. Im Allgemeinen waren drei bis vier Tage erforderlich, bis der Prozess stabilisiert und die erwarteten Methangehalte erreicht wurden. Der Gehalt an Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff im Produktgas lag größtenteils der Versuchszeit unter etwa 1 % (Daten nicht gezeigt).

An Tag 53 wurde die OLR bei gleichbleibendem Wasserstoffvolumenstrom auf 0,44 erhöht, um dem ansteigenden pH-Wert durch eine Reduktion des  $H_2:CO_2$ -Verhältnisse entgegen zu wirken. Durch die OLR-Erhöhung wurde das  $H_2:CO_2$ -Verhältnis von  $\sim 3,61$  auf  $\sim 2,89$  reduziert. Direkt nach der Erhöhung der OLR war eine Stabilisierung des pH-Wertes im Bereich von pH 8 bei erwarteter leichter Abnahme des Methananteils im Produktgas zu beobachten. Ab Tag 61 wurde die OLR bei gleichzeitiger Erhöhung des Wasserstoffvolumenstroms und einem  $H_2:CO_2$ -Verhältnis von  $\sim 2,84$  auf  $0,63 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  erhöht. Durch die Erhöhung der OLR kam es erwartungsgemäß zu erhöhten volumetrischen Biogasbildungsraten (vgl. Abbildung 12). In dem Versuchszeitraum mit einer OLR von 0,63 ist der erzielte Methanproduktgasanteil besonders auffällig, weil dieser bei unterstöchiometrischen Wasserstoffeinträgen stets über dem theoretisch errechneten Methananteil lag. Durch eine schrittweise Erhöhung des Wasserstoffeintrages von einem  $H_2:CO_2$ -Verhältnis von  $\sim 2,84$  auf  $\sim 3,45$  bei gleichbleibender OLR wurde der Methananteil im Produktgas weiter gesteigert, wobei der  $CO_2$ -Produktgasanteil entsprechend reduziert wurde. Bis zu Versuchstag 81 blieb der pH-Wert trotz abnehmender  $CO_2$ -Produktgasanteile stabil im Bereich von pH 7,8 bis pH 8,1.

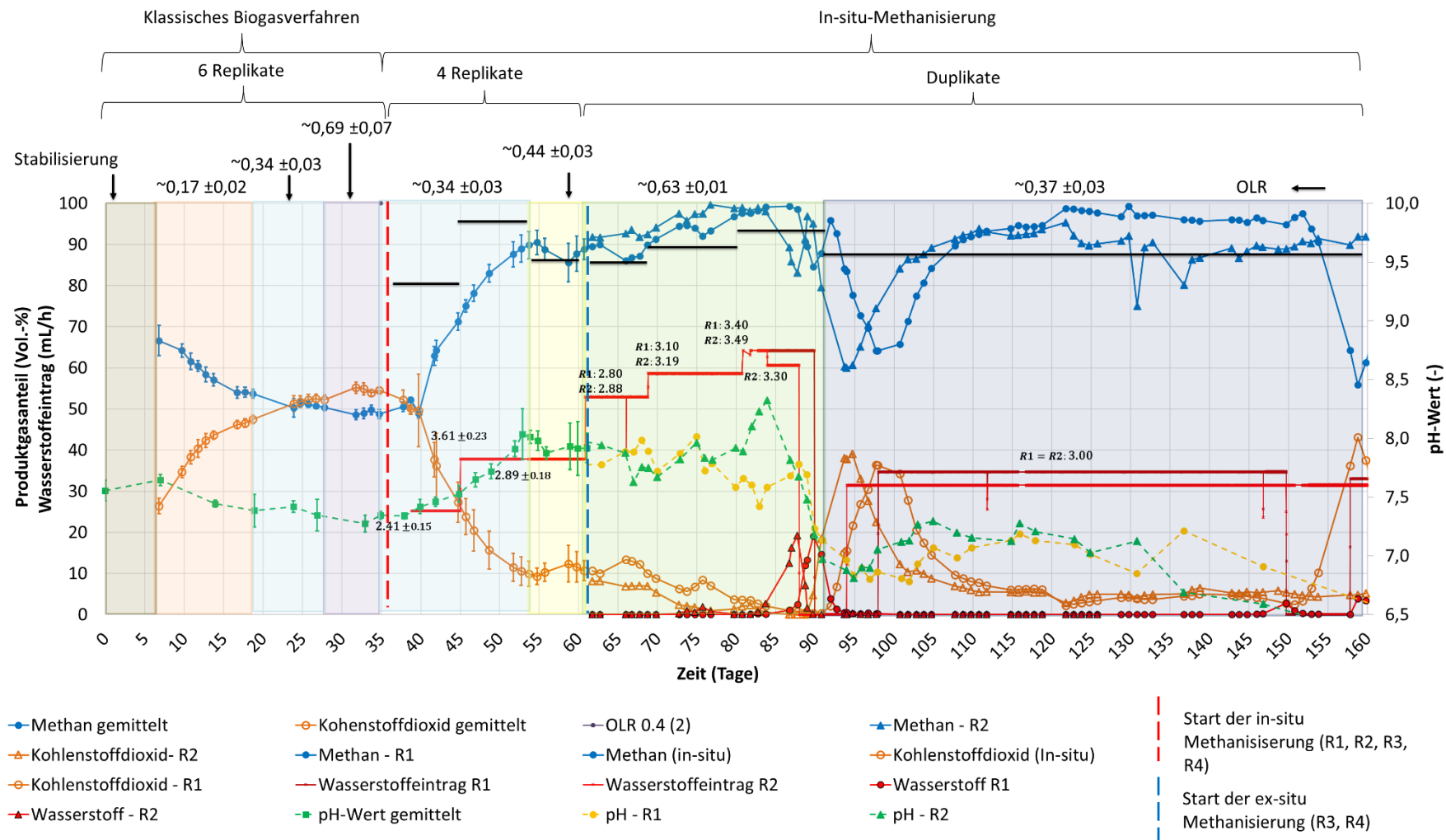


Abbildung 13: Produktgaszusammensetzung, Wasserstoffzugab, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis und pH-Werte für den In-situ-Methanisierungsprozess.

Abbildung 14 veranschaulicht im Detail den Teil mit den dynamischsten Veränderungen während des Prozesses (Tage 80 bis 110). Ab Tag 81 war in R2 ein kurzer Anstieg des pH-Wertes gefolgt von einem signifikanten pH-Abfall zu beobachten. Parallel wurde ein deutlich erhöhter H<sub>2</sub>-Produktgasanteil detektiert (vgl. Abbildung 13 und Abbildung 14). Ein ähnlicher Effekt wurde in R1 mit einer zeitlichen Verzögerung von etwa zwei Tagen beobachtet. Die zeitliche Verzögerung lässt sich durch ein geringfügig niedrigeres H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis in R1 aufgrund einer durch das Fütterungssystem bedingten höheren OLR in R1 zurückführen. Aufgrund der fallenden pH-Werte, des ansteigenden H<sub>2</sub>-Produktgasanteils und der tendenziell sinkenden volumetrischen Biogasbildungsraten (vgl. Abbildung 12) wurde ab Tag 87 in R1 und Tag 89 in R2 der Wasserstoffeintrag gestoppt und die OLR auf 0,37 reduziert. Aufgrund des fehlenden Wasserstoffeintrages änderte sich die Produktgaszusammensetzung in Richtung der für die Glucoseumsetzung typischen Zusammensetzung von ~50 Vol.% CH<sub>4</sub> und ~50 Vol.% CO<sub>2</sub>. Bei einem CO<sub>2</sub>-Produktgasanteil von ~40 Vol.% wurde der Wasserstoffeintrag mit einem H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von ~3 erneut gestartet. Der erneute Wasserstoffeintrag führte zu einer Erhöhung des Methanproduktgasanteiles auf etwa 95 Vol.%, während der berechnete theoretisch maximale Methananteil bei diesem H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis bei ungefähr 87 Vol.% lag.

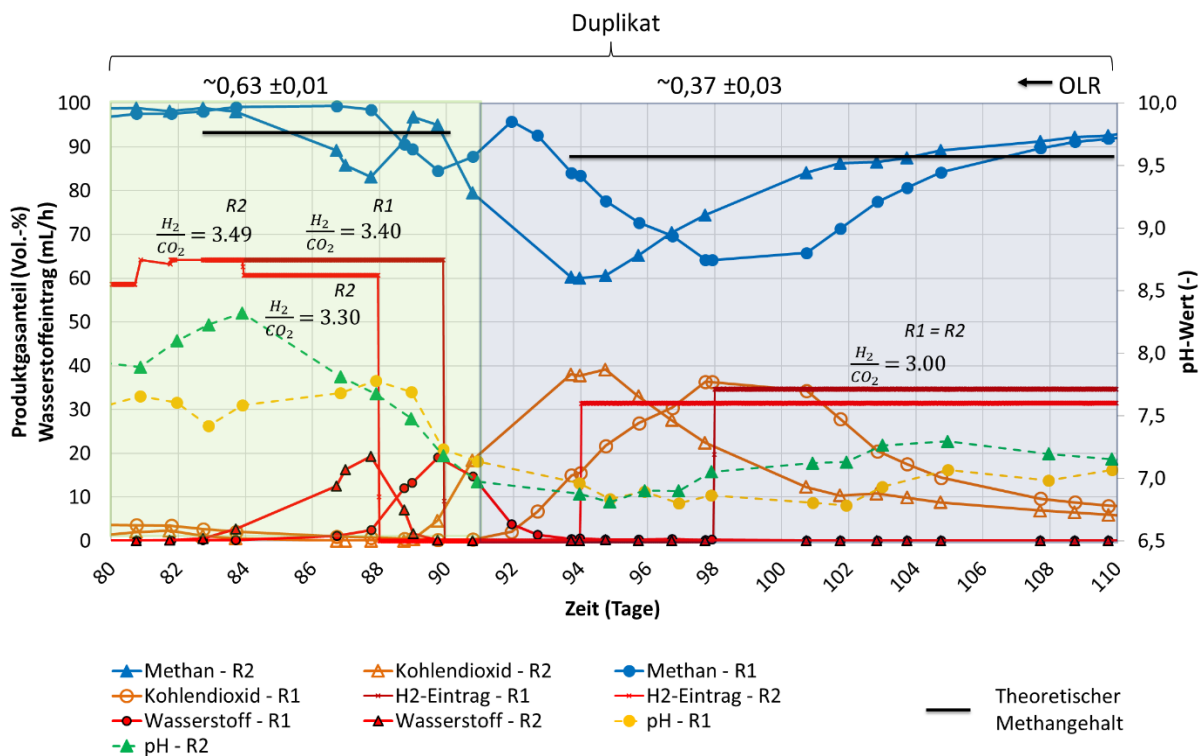


Abbildung 14: Produktgaszusammensetzung, Wasserstoffeintrag und pH-Werte für den in-situ Methanisierungsprozess - Nahaufnahme für den Zeitraum zwischen Tag 80 und 110 des Prozesses.

Die zuvor beschriebenen Beobachtungen einer tendenziell abnehmenden Biogasbildungsrate (vgl. Abbildung 12), eines erhöhten Methanproduktgasanteils über dem auf Basis der OLR berechneten theoretischen Maximum für ein gegebenes H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis und die Einbrüche im Wasserstoffumsatz (vgl. Abbildung 13 und Abbildung 14) führen zu der Schlussfolgerung, dass die in-situ Methanisierung unter Verwendung von Glucose als Substrat bereits ab einem H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von ~3 in Teilprozessen inhibiert ist. Diese Inhibierung scheint in einer reduzierten CO<sub>2</sub>-Freisetzung zu resultieren, wodurch im Vergleich zum theoretischen Maximum erhöhte Methanproduktgasanteile erzielt werden und ab einem CO<sub>2</sub>-Restproduktgasanteil von ~2 Vol.% ein Durchbruch des Wasserstoffs ins Produktgas zu beobachten ist. Damit deuten die hier beschriebenen Ergebnisse auf eine Inhibierung der Acetogenese

durch die erhöhte Wasserstoffverfügbarkeit bereits unterhalb eines  $H_2:CO_2$ -Verhältnisses von  $\sim 3$  hin, während sich der pH-Wert durch die Wahl von  $H_2:CO_2$ -Verhältnissen im Bereich von 3 bis 3,5 sehr gut stabilisieren lässt.

Ergänzend wurde daher die Konzentration an flüchtigen organischen Säuren zu verschiedenen Prozesszeitpunkten mittels Gaschromatographie bestimmt. Die Ergebnisse zur Bestimmung der organischen Säuren sind in Tabelle 2 aufgeführt und Abbildung 15 in den Prozessverlauf eingegliedert.

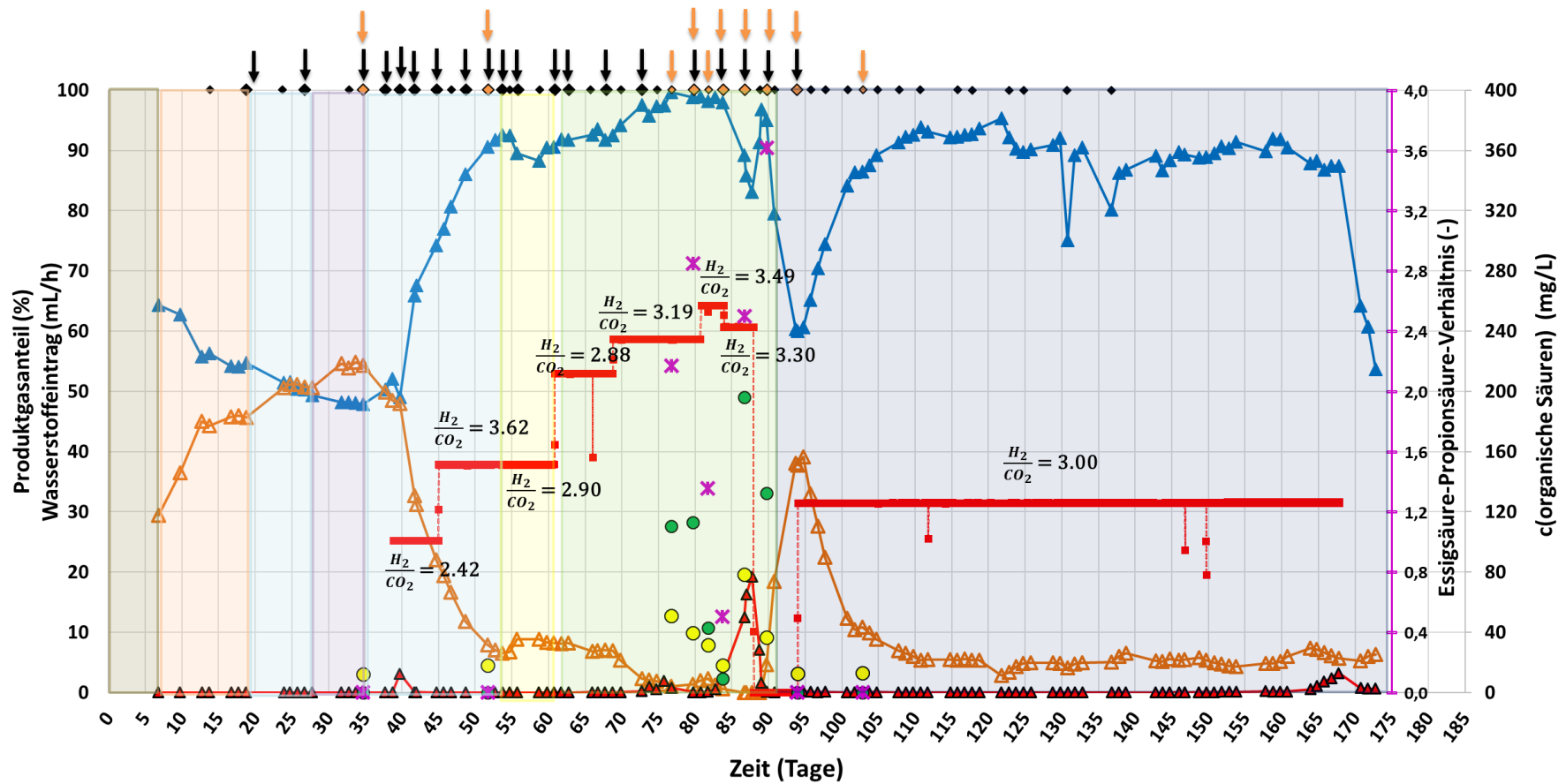
Tabelle 2: Konzentrationen der flüchtigen organischen Säuren für Reaktor 2 (In-situ-Methanisierung).

Proben-Zeitpunkt (Tag)	c(Essigsäure) (mg/L)	c(Propionsäure) (mg/L)	c(Iso-Buttersäure) (mg/L)	c(Buttersäure) (mg/L)	Verhältnis Propionsäure/ Essigsäure (-)
35	12,13	n.d.	n.d.	n.d.	0
52	18,23	n.d.	n.d.	n.d.	0
<b>77</b>	<b>50,93</b>	<b>110,53</b>	<b>&lt; 5,0</b>	<b>n.d.</b>	<b>2,17</b>
<b>80</b>	<b>39,73</b>	<b>113,21</b>	<b>&lt; 5,0</b>	<b>&lt; 5,0</b>	<b>2,85</b>
<b>82</b>	<b>31,63</b>	<b>42,82</b>	<b>&lt; 5,0</b>	<b>n.d.</b>	<b>1,35</b>
84	18,13	9,16	< 5,0	n.d.	0,51
<b>87</b>	<b>78,54</b>	<b>196,30</b>	<b>6,9</b>	<b>n.d.</b>	<b>2,50</b>
<b>90</b>	<b>36,63</b>	<b>132,53</b>	<b>7,5</b>	<b>11,1</b>	<b>3,62</b>
94	12,73	<5,0	n.d.	< 5,0	<<1,0
103	12,83	<5,0	n.d.	n.d.	<<1,0

n.d. – nicht detektiert

Sowohl Iso-Buttersäure als auch Buttersäure wurden nur in sehr geringen Mengen oder gar nicht nachgewiesen. Dies kann als positives Zeichen gewertet werden, da eine Akkumulation von Buttersäure oder Valeriansäure (hier nicht gemessen), insbesondere ihrer verzweigten Isomere, ein Zeichen für eine schwere Prozessinstabilität ist (Drosg 2013).

Das Verhältnis von Propionsäure zu Essigsäure ist ein Frühindikator für Prozessstörungen. Typischerweise kann der Prozess als instabil angesehen werden, sobald das Säureverhältnis den Wert von 1,0 überschreitet und die Propionsäure-Konzentration den Grenzwert von 1000 mg/L überschreitet (Weiland 2008). In der vorliegenden Studie erreichte das Säureverhältnis in fünf von zehn der gemessenen Proben den Wert  $>1,0$  (fett markiert in Tabelle 2). Auffällig ist dabei, dass bereits an Tag 77 erhöhte Propionsäure-Konzentrationen bei einem Verhältnis von Propionsäure zu Essigsäure größer 2,1 gemessen wurde, ohne dass aus den anderen Prozessmessgrößen in Abbildung 13 eine deutliche Prozessinstabilität zu vermuten gewesen wäre. Lediglich der erhöhte Methanproduktanteil scheint die nahende Prozessinstabilität in Abbildung 13 anzudeuten. Die Propionsäure-Konzentration überschritt jedoch in keiner der Proben den genannten Grenzwert von 1000 mg/L. Die höchste gemessene Propionsäure-Konzentration betrug 196,30 mg/L an Tag 87. An diesem Tag erreichte auch die Konzentration der Essigsäure ihren höchsten Wert von 78,54 mg/L.



▲ Methan ▲ Kohlendioxid ▲ Wasserstoff ■ H<sub>2</sub>-Eintrag - R2 ◆ Probenahme ● c(Essigsäure) ● c(Propionsäure) × Propionsäure/Essigsäure-Verhältnis

Abbildung 15: Essig- und Propionsäurekonzentrationen, Säureverhältnisse, Produktgaszusammensetzung und Wasserstoffeintrag während des gesamten Versuchszeitraums für Reaktor 2 (In-situ-Methanisierung). Schwarze Pfeile kennzeichnen die für die RT-PCR ausgewählten Proben und orangefarbene Pfeile die für GC-Messungen ausgewählten Proben.

Eine weitere Studie von Marchaim und Krause, in der das Verhältnis von Propionsäure zu Essigsäure in überlasteten anaeroben Fermentern untersucht wurde, zeigte, dass Schwankungen dieses Verhältnisses einen zuverlässigen Indikator für ein bevorstehendes Prozessversagen darstellen. Die geschwindigkeitsbegrenzende Phase der Methanisierung umfasst den Abbau von VFA während der Methanogenese, da sich diese Säuren in solchen Fermentern ansammeln, die durch hohe organische Belastungsraten, kurze Verweilzeiten und/oder Inhibitoren belastet sind. Stabile, kontinuierlich arbeitende Systeme weisen unterschiedliche Konzentrationen an Essigsäure auf, während die Propionsäure-Konzentrationen typischerweise sehr niedrig sind (Marchaim und Krause 1993). In der vorliegenden Studie wurde die Akkumulation von Propionsäure erstmals in einer Probe vom Tag 77 festgestellt, was ein frühes Anzeichen für eine Prozessinstabilität hätte sein können. Die Säurekonzentration erreichte ihren Höhepunkt an Tag 87, als die Methanogenese gehemmt erschien (Rückgang des CH<sub>4</sub>-Gehalts) und ein relativ hoher Wasserstoffgehalt von 19,3 Vol.% im Produktgas festgestellt wurde. Während der Hemmung steigt der Propionsäuregehalt an, was auf eine Verschiebung der mikrobiellen Aktivität oder eine Hemmung der methanogenen Organismen hinweist, die zu einer Anreicherung von Wasserstoff führt (Marchaim und Krause 1993).

Marchaim und Krause verwendeten, ähnlich wie in der vorliegenden Studie, als Substrat Glukosemonohydratlösung (zusammen mit Nährstoffen) bei OLRs von 0,5, 1,0 und 2,0 g/(L·d). Sie stellten fest, dass die Gaszusammensetzung sowie das Verhältnis von Propionsäure zu Essigsäure empfindlich auf Änderungen in der Substratzufuhr reagieren. Darüber hinaus zeigten auch Referenzreaktoren, die bei konstanter OLR gehalten wurden, eine langsame organische Überladung (kumulativ nach 45 Tagen) (Marchaim und Krause 1993). In der vorliegenden Arbeit gab es jedoch zwischen dem 61. und 91. Tag keine Veränderung der OLR, so dass eine Anreicherung von Glukose im Bioreaktor unwahrscheinlich ist. Ein Absinken des pH-Wertes in Verbindung mit einem Anstieg der Konzentration an organischen Säuren (Probe von Tag 87) stimmt mit den Ergebnissen von Marchaim und Krause überein, die nach zwei Tagen schneller Überladung erzielt wurden. Sie wiesen darauf hin, dass das Verhältnis von Propionsäure zu Essigsäure vor den Veränderungen der Biogaszusammensetzung erfolgt und ein zufriedenstellender Indikator für Systemstörungen ist (Marchaim und Krause 1993). In ähnlicher Weise wurde in der vorliegenden Studie ein Anstieg des Säureverhältnisses festgestellt, bevor der Methangehalt sank und der Wasserstoffgehalt anstieg.

Nach der Stabilisierung des Prozesses nahe der klassischen Biogasbildung ohne H<sub>2</sub>-Zufuhr (ab Tag 94) nahm die Konzentration von Essigsäure und Propionsäure deutlich ab und erreichte ein vergleichbares Niveau wie zu Beginn des Prozesses.

### **Kontrolle des FOS/TAC-Verhältnisses während der in-situ Methanisierung**

Abbildung 16 zeigt das FOS/TAC-Verhältnis (A) sowie die FOS- (B) und TAC-Werte (C), die während des in-situ-Methanisierungsprozesses ermittelt wurden. Die geringen Standardabweichungen für die Vierfachbestimmung im Zeitraum von Tag 39 bis 61 zeigen, dass die FOS/TAC-Verhältnisse in den untersuchten Reaktoren mit einem Mittelwert von  $0,45 \pm 0,04$  vergleichbar sind. Darüber hinaus ist dies ein ähnlicher Wert wie bei jenen Reaktoren, die bis zu diesem Zeitraum in einem klassischen Biogasverfahren betrieben wurden ( $0,42 \pm 0,08$ ). Das ermittelte Verhältnis liegt in dem Bereich für einen stabilen Prozess, der von Voß *et al.* mit 0,15 bis 0,45 angegeben wird (Voß *et al.* 2009).

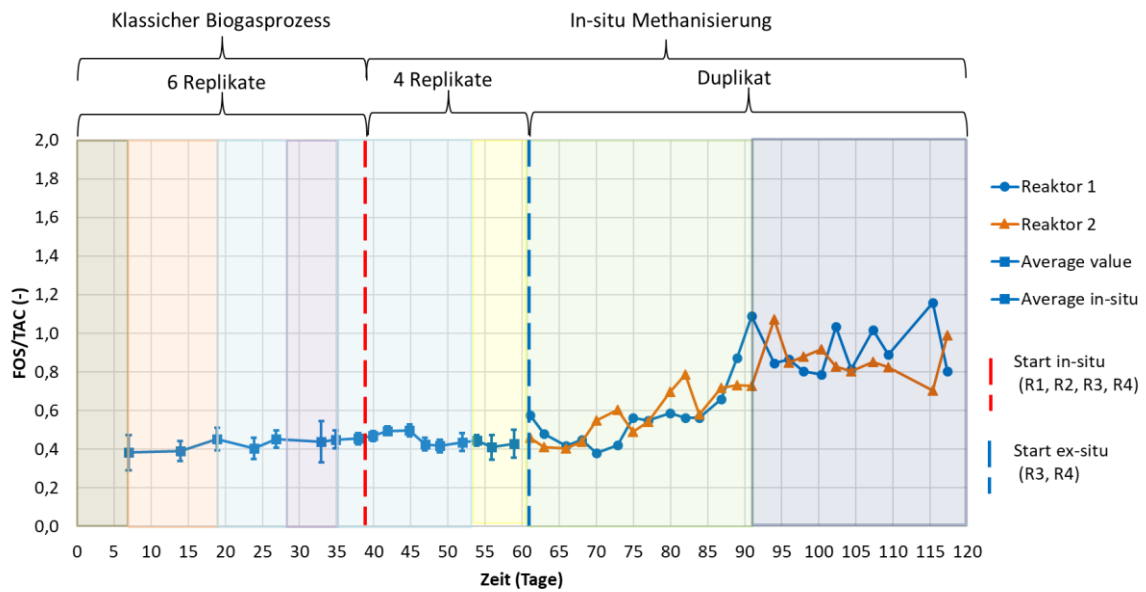
Ein Anstieg des FOS/TAC-Verhältnisses trat etwa ab dem 75. Tag ein und erreichte am 91. Tag bei R1 (1,09) und am 94. Tag bei R2 (1,07) seinen Höhepunkt. Dieser starke Anstieg stand im Zusammenhang mit der Akkumulation organischer Säuren (wie im obigen Abschnitt beschrieben) und zusätzlich mit der deutlichen Abnahme des TAC-Wertes durch eine zunehmende Umsetzung des freigesetzten CO<sub>2</sub>-Anteils. Ermittelte FOS/TAC-Verhältnisse von mehr als 0,6 deuten entsprechend den empirischen

Werten der DEULA-Nienburg auf eine stark überhöhte Substratzufuhr im Biogasprozess hin. Eine abnehmende alkalische Pufferkapazität wurde auch in einer anderen Studie beobachtet, die die in-situ-Biogasaufbereitung untersuchte. Deschamps *et al.* beobachteten einen Rückgang der TAC-Werte nach Beginn der H<sub>2</sub>-Injektion mit einer Flussrate, die stöchiometrisch zum erzeugten CO<sub>2</sub> im Verhältnis 4:1 zugegeben wurde (Deschamps et al. 2021).

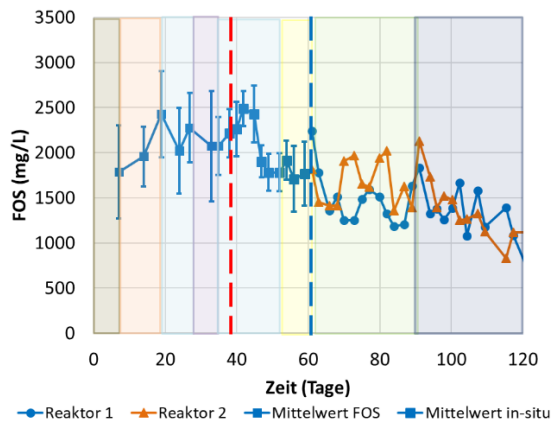
Eine andere Studie zur H<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Konvertierung in Fed-Batch-Biogasreaktoren untersuchte unter anderem die optimale Wasserstoffdosierung sowie die Auswirkungen der CO<sub>2</sub>-Zugabe (Szuhaj et al. 2016). Sie beobachteten eine Akkumulation von H<sub>2</sub> im Kopfraum, gefolgt von einer Hemmung der CH<sub>4</sub>-Produktion bei einer täglichen Zugabe von 1,43 mmol Wasserstoff (0,3 g  $\alpha$ -Zellulose wurde zu Beginn als Substrat in 40 mL Inokulum zugegeben). Bei der nächsten Versuchsreihe wurde auf die Zugabe von Substrat verzichtet und die optimale Tagesdosis an Wasserstoff (0,81 mmol) verwendet. Der erneute Nachweis von Restwasserstoff im Kopfraum zeigte eine Warnung vor einem Systemausfall an. Es wurde festgestellt, dass die begrenzte Pufferkapazität des Systems der Hauptfaktor für die Hemmung der Methanbildung war. Als Schocktherapie wurde eine erhöhte CO<sub>2</sub>-Menge in die Reaktoren injiziert. Ein schneller Anstieg des CO<sub>2</sub>-Verbrauchs und der CH<sub>4</sub>-Produktion deutete darauf hin, dass das System stark an Kohlenstoffdioxid/Bikarbonat erschöpft war (Szuhaj et al. 2016). Die intermittierende Zugabe von CO<sub>2</sub> zum Auffüllen der alkalischen Pufferkapazität könnte ein Lösungsansatz für die in der vorliegenden Studie festgestellte Erschöpfung der Pufferkapazität sein.



A



B



C

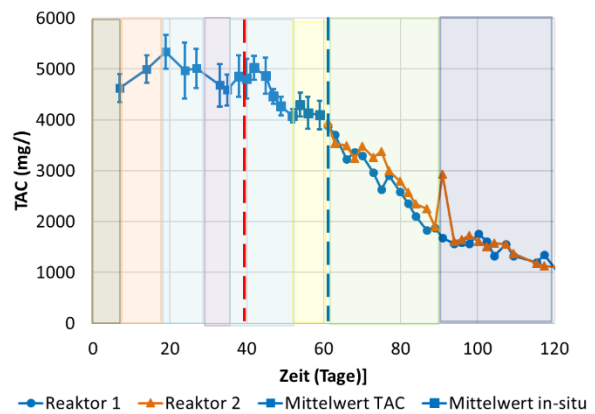


Abbildung 16: FOS/TAC-Verhältnis (A), FOS- (B) und TAC-Werte (C) für den In-situ-Methanisierungsprozess. Farbige Hintergründe kennzeichnen die einzelnen OLR (wie in Abbildung 13).

#### 5.4.2 Einfluss des Wechsels der Prozessart von der klassischen Biogasbildung zur in-situ-Methanisierung auf die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft

Die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft wurde anhand von 20 Proben aus verschiedenen Phasen des Versuchs ermittelt, wobei der Schwerpunkt auf dem Übergang von der klassischen Biogasbildung zum in-situ-Methanisierungsprozess lag. Abbildung 17 zeigt die Kopienzahl der gesamten Archaeen, Methanobacteriales (MBT) sowie Methanosaetaceae (Mst). Die rote durchgezogene Linie zeigt an, wann mit der Einspeisung von Wasserstoff die in-situ-Methanisierung in den Reaktor begonnen wurde, während die rot gestrichelte Linie anzeigt, wann der  $H_2$ -Volumenstrom aufgrund der beobachteten Prozessinhibierung gestoppt wurde. Zur genaueren Betrachtung der Archaeenpopulation wird in Abbildung 18 nur die Anzahl an MBT und Mst gezeigt.

Methanosaetaceae, die in den vorangegangenen Schritten der anaeroben Vergärung gebildetes Acetat in Glukose umwandeln, waren während des gesamten Experiments im System vorhanden. Die Anzahl ihrer Kopien in einem Nanogramm DNA schwankte für den In-situ-Methanisierungsprozess um  $2,11 \cdot 10^5$ , was durchschnittlich 18.5 % der Kopienzahl aller Archaeen entsprach. Zwischen den Tagen

63 und 73 wurde ein leichter Abfall beobachtet, der mit dem im Reaktor gemessenen hohen pH-Wert ( $\sim 7,8$ ) zusammenhängen könnte. Darüber hinaus wurde in diesem Zeitraum der Beginn der Verarmung an anorganischem Kohlenstoff und die Anhäufung von organischen Säuren, hauptsächlich Propionsäure, beobachtet. Ähnliche Prozessinstabilitäten wurden in der Studie von Voelklein et al. (2019) beobachtet, die biologische Methanisierungsstrategien für die Biogasaufbereitung untersuchten. Während eines der durchgeführten In-situ-Upgrades stellten sie einen Rückgang der Methanproduktion fest, der mit einem signifikanten Rückgang und einer Verarmung an  $\text{CO}_2$  einherging. Dies hing mit der Akkumulation flüchtiger Fettsäuren zusammen, die den Substratabbau und die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid hemmten. Darüber hinaus stellten sie fest, dass die Acetogenese aufgrund des hohen Wasserstoffpartialdrucks, der die Oxidation längerkettiger Fettsäuren beeinträchtigte, eingeschränkt war (Voelklein et al. 2019). In der vorliegenden Studie wurde der Höhepunkt der Propion- und Essigsäurekonzentration an Tag 87 beobachtet, zusammen mit einem hohen Restwasserstoffgehalt im Produktgas (vgl. Abbildung 15). Dies führte dazu, dass die acetoklastischen methanogenen Archaeen inhibiert wurden. Darüber hinaus verringerte sich die Kohlendioxidverfügbarkeit für hydrogenotrophe Methanogene, was zusätzlich zu einem erhöhten Wasserstoffpartialdruck führte und sich negativ auf die Acetogenese auswirkte (Voelklein et al. 2019).

Die Verschiebung der Abundanz der mikrobiellen Gemeinschaft bei den Methanobacteriales (MBT) war eindeutiger zu beobachten als bei der Familie der Methanosaetaceae (Mst). Die Anzahl der Kopien der Hydrogenotrophen war in der ersten Hälfte des Versuchs sehr gering. Bis zum 56. Tag betrug der Mittelwert  $\sim 5,36 \cdot 10^3$ , was lediglich 0,55 % der Gesamtarchaeen entsprach. Obwohl die  $\text{H}_2$ -Zufuhr an Tag 39 begann, wurde bis Tag 61 kein größerer Anstieg der Abundanz der MBT beobachtet. In den folgenden Tagen stieg die Anzahl der Kopien stark an und erreichte am Tag 87 einen Wert von  $\sim 1,89 \cdot 10^5$ . Interessanterweise wurde die größte Veränderung in der Abundanz von Methanobacteriales kurz nach dem Abschalten der Wasserstoffzufuhr beobachtet. Die Anzahl der Kopien verdoppelte sich, was auf optimalere Bedingungen für die Aktivität der Mikroorganismen hindeutet. Nach dem 89. Tag stieg die  $\text{CO}_2$ -Konzentration bei gleichzeitigem pH-Abfall deutlich an und die Methanogenese wurde wieder gefördert. Nach der Wiederherstellung der Systemstabilität nahm die Abundanz der Methanobacteriales zu.

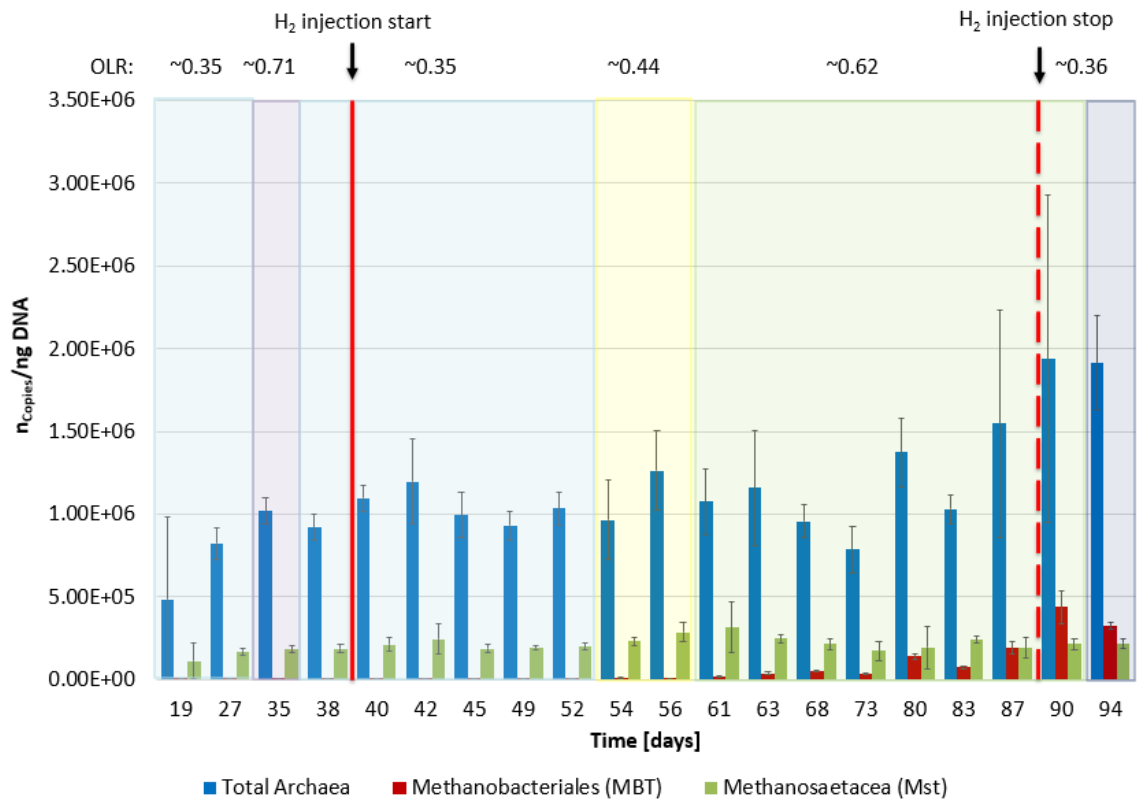


Abbildung 17: Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, einschließlich aller Archaeen, Methanobacteriales und Methanosaetaceae, während des In-situ-Methanisierungsprozesses (Reaktor 2). Die Standardabweichung ist ein Wert aus 4 Einzelmessungen (2 pro doppelter DNA-Extraktion).

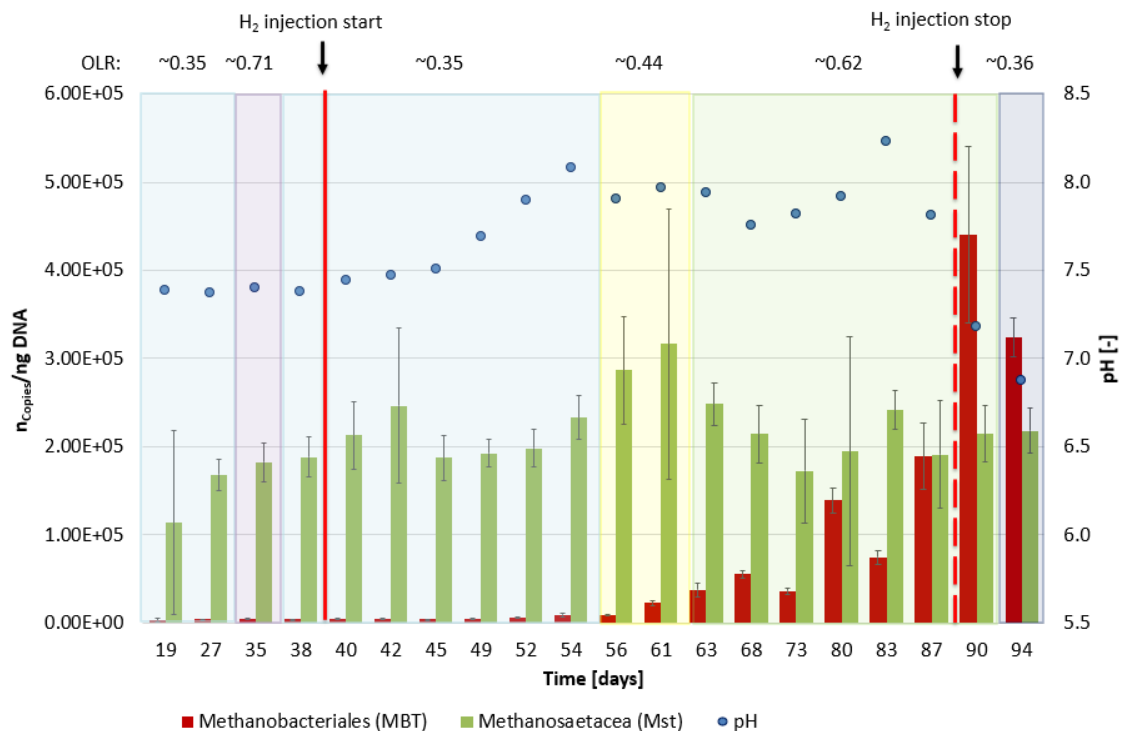


Abbildung 18: Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, einschließlich Methanobacteriales und Methanosaetaceae, und pH-Werte während des In-situ-Methanisierungsprozesses (Reaktor 2). Die Standardabweichung ist ein Wert aus 4 Einzelmessungen (2 pro doppelter DNA-Extraktion).

## 5.5 Ex-situ-Methanisierung

Ab Tag 61 wurden die Substrate, die den Reaktoren 3 und 4 zugeführt wurden, so angepasst, dass sie den Prozessmodus der ex-situ-Methanisierung darstellen. Um einen Schock bei der Umstellung von Glukose auf Kohlendioxid als alleinige Kohlenstoffquelle zu vermeiden und die Anpassung zu erleichtern, wurde teilweise Glukoselösung und teilweise CO<sub>2</sub> zugeführt (Tage 61-81). Nach Tag 81 wurden ausschließlich Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid in Form von gasförmigen Substraten zugeführt.

Die Reaktoren welche im Modus der ex-situ-Methanisierung betrieben wurden, zeigten eine vergleichbare volumetrische Biogasproduktion. Die erzielten Ergebnisse waren auch während des gesamten Zeitraums (Tage 61-310) sehr stabil und lagen nahe an der berechneten theoretischen Gasproduktion. Die Ergebnisse zu den volumetrischen Biogasbildungsraten sind in Abbildung 19 gezeigt.

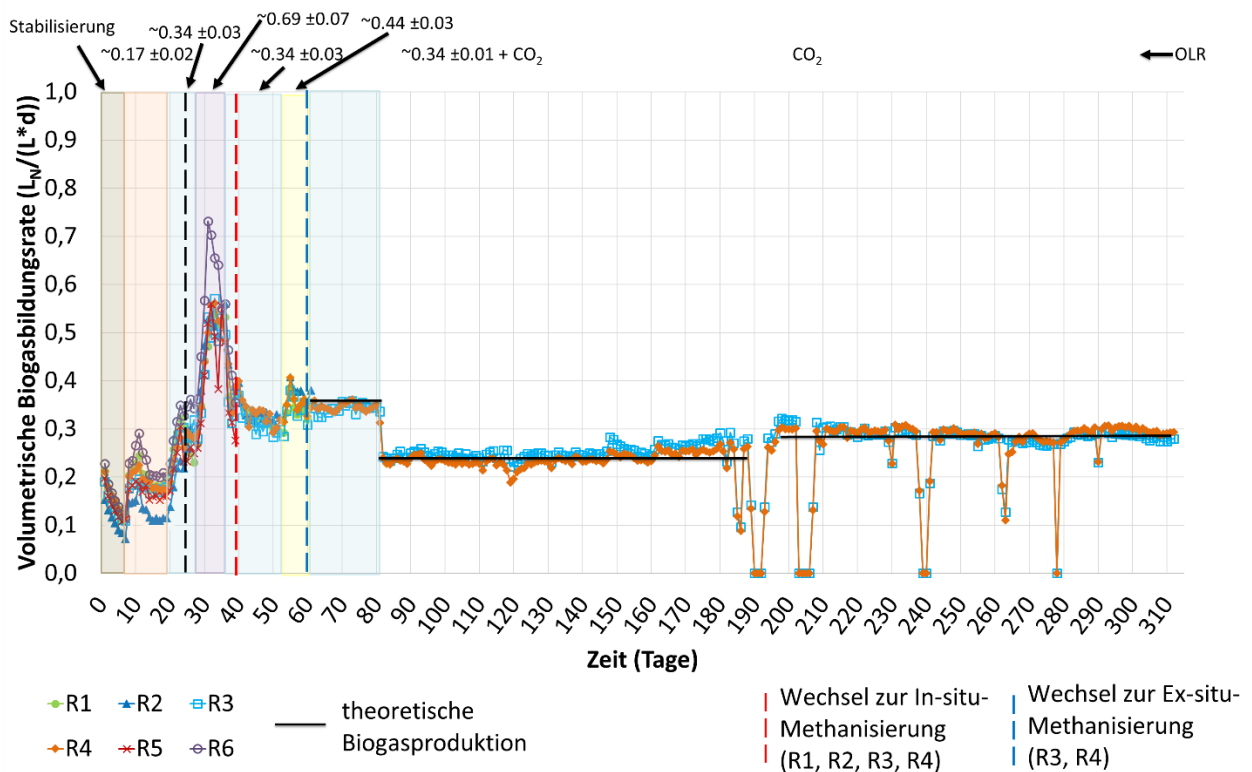


Abbildung 19: Spezifische volumetrische Biogasbildungsrate für das ex-situ-Methanisierungsverfahren.

### 5.5.1 Umstellung von in-situ Methanisierung auf teilweise ex-situ-Methanisierung durch parallele Zugabe von Glucose und CO<sub>2</sub>

Abbildung 20 zeigt die Produktgaszusammensetzung für CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>, den Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxideintrag sowie die pH-Werte für den partiellen und den vollständigen ex-situ-Methanisierungsprozess, der ab Tag 61 beginnt. Kurz nach der Umstellung auf partielle ex-situ-Methanisierung wurden zunehmende Unterschiede im Methan- und Kohlenstoffdioxidgehalt beobachtet. Am Tag 63 produzierte Reaktor 4 lediglich 1,5 % mehr Methan als Reaktor 3. Im weiteren Verlauf erhöhte sich der Unterschied im Methananteil jedoch auf 8,8 Vol.% (Tag 81). Ähnliche Unterschiede wurden beim CO<sub>2</sub>-Gehalt in diesen beiden Reaktoren festgestellt. Das Volumen der

Glukosezufuhr unterschied sich nur geringfügig, was auch im zugeführten  $H_2:CO_2$ -Verhältnis sichtbar ist. In Reaktor 3 wurde der berechnete theoretische Methangehalt für das eingesetzte  $H_2:CO_2$ -Verhältnis von 3,13 sehr gut erreicht. Der höhere Methananteil in Reaktor 4 ließ sich im weiteren Verlauf durch eine Überdosierung von Wasserstoff durch den Massendurchflussregler an Reaktor 4 (MFC-R4) zurückführen.

Die gemessenen pH-Werte waren für beide Reaktoren während der partiellen ex-situ-Methanisierung sehr vergleichbar, mit einem Mittelwert von  $7,78 \pm 0,14$  und  $7,78 \pm 0,08$  für R3 bzw. R4. Da ein Edukt-Gas-Verhältnis von 3,13 (wie bei Reaktor 3) zu einer guten Gasumwandlung ( $\sim 89\% CH_4$ ) sowie zu einem stabilen und für Mikroorganismen geeigneten pH-Wert führte, wurde dasselbe Verhältnis für den Ex-situ-Methanisierungsprozess (ab Tag 81) gewählt. Im weiteren Verlauf wurde das Verhältnis von  $H_2:CO_2$  auf bis zu 3,5 erhöht um den Methananteil im Produktgas zu steigern.

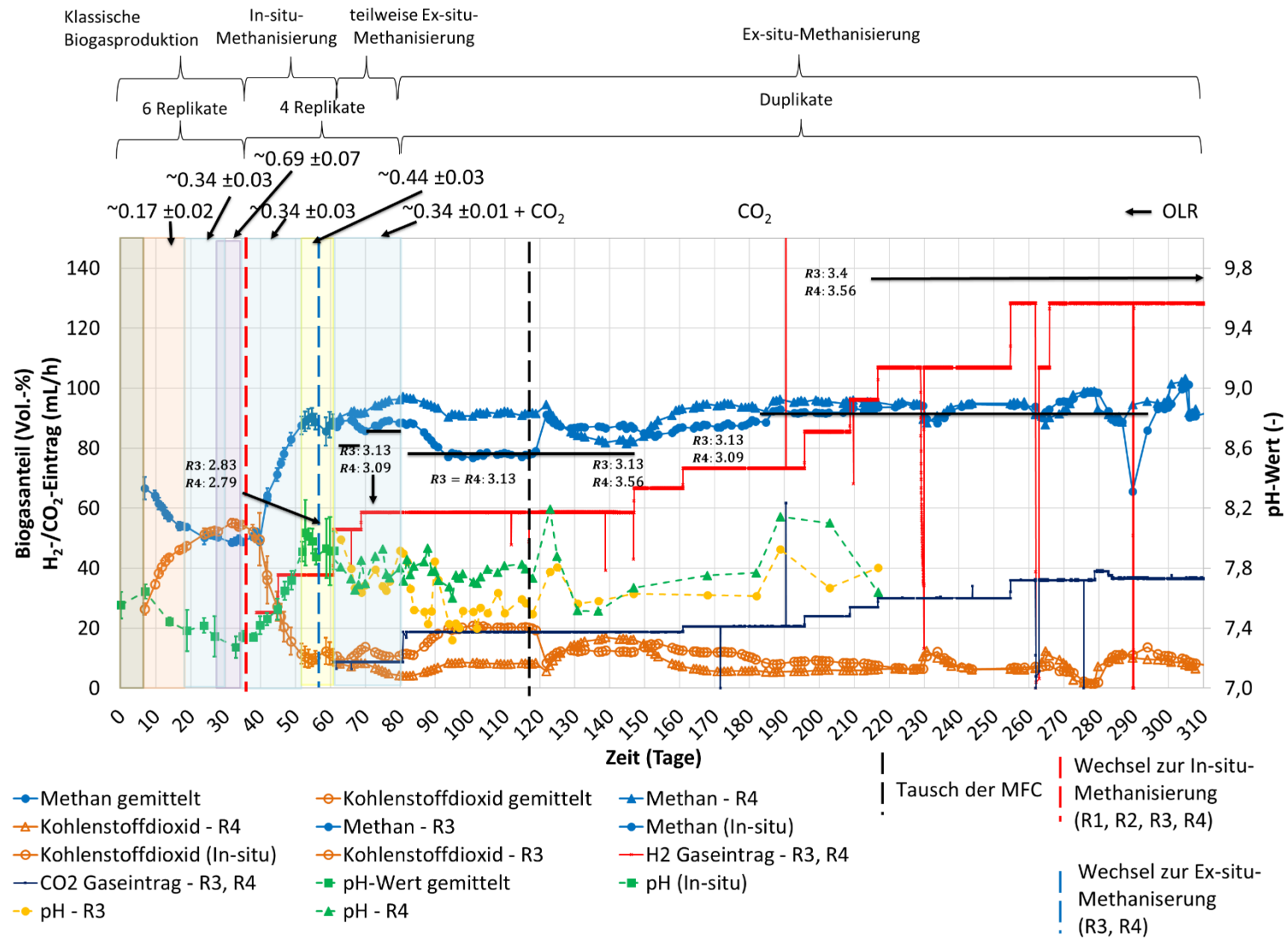


Abbildung 20: Produktgaszusammensetzung, Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxideintrag und pH-Werte für den Ex-situ-Methanisierungsprozess.

### 5.5.2 Umstellung auf vollständige ex-situ-Methanisierung

Die ex-situ-Methanisierung erfolgt ohne Glukosezufuhr unter ausschließlicher Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff. Daher wurde an Versuchstag 81 die Glucosezufütterung gestoppt und der CO<sub>2</sub>-Volumenstrom in der Form erhöht, dass ein H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis von 3,13 beibehalten wurde. 12 Tage nach der Umstellung auf eine ausschließliche Gaskonversion wurde für beide Reaktoren eine stabile Gaszusammensetzung erreicht. Der Methangehalt in Reaktor 3 entsprach genau dem theoretisch zu erwartenden Wert von 78,3 Vol.%. In Reaktor 4 lag der Methananteil mit etwa 93 Vol.% deutlich über dem theoretischen Gehalt. Da die volumetrischen Biogasbildungsrate in R3 und R4 sehr ähnlich waren (vgl. Abbildung 19), kann von einem vergleichbaren CO<sub>2</sub>-Eduktgasvolumenstrom in beiden Reaktoren ausgegangen werden. Der höhere Kohlenstoffdioxidgehalt in Reaktor 3 (~20 %) führte zu einem etwas niedrigeren pH-Wert im Vergleich zu Reaktor 4. Bei der Ex-situ-Methanisierung lag der mittlere pH-Wert für R3 und R4 bei 7,54 beziehungsweise 7,77.

Der Unterschied in der Gaszusammensetzung konnte auf eine Überdosierung von Wasserstoff durch den Massendurchflussregler an Reaktor 4 zurückgeführt werden. Zum Nachweis des Einflusses des Massendurchflussreglers wurden am Tag 117 die H<sub>2</sub>-Massendurchflussregler für Reaktor 3 und 4 getauscht (schwarz gestrichelte Linie in Abbildung 20), um in der Folge eine jeweilige Änderung der Produktgaszusammensetzung zu analysieren. Unter Berücksichtigung des erreichten Methangehalts im produzierten Gas aus Reaktor 4 (~91,5 %) wurde die geschätzte Abweichung von der Durchflussmenge des Wasserstoffeintrag an Reaktor 4 berechnet. Der tatsächlich zugeführte Wasserstoffvolumenstrom an Reaktor 4 müsste 1,142 mL min<sup>-1</sup> betragen, um bei einem vorgegebenen CO<sub>2</sub>-Volumenstrom von 0,312 mL min<sup>-1</sup> einen Methangehalt von etwa 91 Vol.% erreichen zu können. Das sind 0,165 mL H<sub>2</sub> min<sup>-1</sup> mehr als die 0,977 mL min<sup>-1</sup>, die am Massendurchflussregler eingestellt wurden. Das entspricht einer Abweichung des Massendurchflussregler an Reaktor 4 von +16,9 %.

Die Gaszusammensetzungen an Reaktor 3 und Reaktor 4 zeigten nach dem Umschalten der H<sub>2</sub>-Massendurchflussregler den vermuteten Effekt und der Methananteil im Produktgas von Reaktor 3 stieg innerhalb von drei Versuchstagen auf etwa 90 Vol.% an während der Methananteil im Produktgas an Reaktor 4 mit einer längeren Stabilisierungsphase von ungefähr 10 Versuchstagen entsprechend auf knapp über 80 Vol.% abnahm. Außerdem kam es durch den Wechsel der Massendurchflussregler zu deutlichen Änderungen im Membraninnendruck an beiden Reaktoren. Der bei Reaktor 3 gemessene Druck stieg um etwa 30 % auf 0,7 bar,ü an, während er bei Reaktor 4 um etwa 19 % auf 0,6 bar,ü sank. Somit konnte der Einfluss des Massendurchflussreglers nachgewiesen werden.

Vergleichbar zum in-situ-Methanisierungsprozess in Reaktor 2 wurden die Konzentration organischer Säuren in Proben aus den Reaktoren 3 und 4, welche die ex-situ-Methanisierung repräsentieren, gemessen. Es wurden Proben gewählt, die in den Untersuchungszeitraum der partiellen und vollständigen ex-situ-Methanisierung ab Tag 61 fallen. Die Ergebnisse zur Bestimmung der Konzentration organischer Säuren sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 dargestellt. In keiner der untersuchten Proben wurde Iso-Buttersäure oder Buttersäure nachgewiesen. Auch Propionsäure wurde in beiden Reaktoren nur in sehr geringen Mengen oder gar nicht nachgewiesen. Außerdem wurde nach der Umstellung auf die vollständige ex-situ Methanisierung eine Abnahme der Essigsäurekonzentration beobachtet. Die erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein stabiles Betriebssystem erreicht wurde (Marchaim und Krause 1993).

Tabelle 3: Fettsäurekonzentrationen für Reaktor 3 (Ex-situ-Methanisierung).

Proben-Zeitpunkt (Tage)	c(Essigsäure) (mg/L)	c(Propionsäure) (mg/L)	c(Iso-Buttersäure) (mg/L)	c(Buttersäure) (mg/L)
63	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
68	9	n.d.	n.d.	n.d.
77	6,8	n.d.	n.d.	n.d.
80	6,4	<5	n.d.	n.d.
84	7,4	n.d.	n.d.	n.d.
90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
103	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. – nicht detektiert

Tabelle 4: Fettsäurekonzentrationen für Reaktor 4 (Ex-situ-Methanisierung).

Proben-Zeitpunkt (Tage)	c(Essigsäure) (mg/L)	c(Propionsäure) (mg/L)	c(Iso-Buttersäure) (mg/L)	c(Buttersäure) (mg/L)
52	39	<5	n.d.	n.d.
63	39,1	<5	n.d.	n.d.
68	30,5	<5	n.d.	n.d.
77	35,6	<5	n.d.	n.d.
80	23	<5	n.d.	n.d.
84	32	<5	n.d.	n.d.
90	16,2	<5	n.d.	n.d.
103	14,6	<5	n.d.	n.d.

n.d. – nicht detektiert

### Kontrolle des FOS/TAC-Verhältnisses während der ex-situ Methanisierung

Abbildung 21 zeigt das FOS/TAC-Verhältnis (A) sowie die FOS- (B) und TAC-Werte (C), die während der teilweisen ex-situ-Methanisierung (ab Tag 61) und des ex-situ-Methanisierungsprozesses (ab Tag 81) ermittelt wurden. Ähnlich wie bei der in-situ-Methanisierung nahm die alkalische Pufferkapazität während der teilweisen ex-situ-Methanisierung leicht ab. Kurz nach dem Stoppen der Glukosezufuhr konnte jedoch eine Stabilisierung der TAC-Werte beobachtet werden. Die Gewährleistung einer kontinuierlichen CO<sub>2</sub>-Dosierung führte zur Aufrechterhaltung der optimalen Pufferkapazität des Systems. Der Mittelwert des FOS/TAC-Verhältnisses, der aus den Duplikaten während des vollständigen ex-situ-Methanisierungsprozesses ermittelt wurde, lag bei  $0,51 \pm 0,06$ .



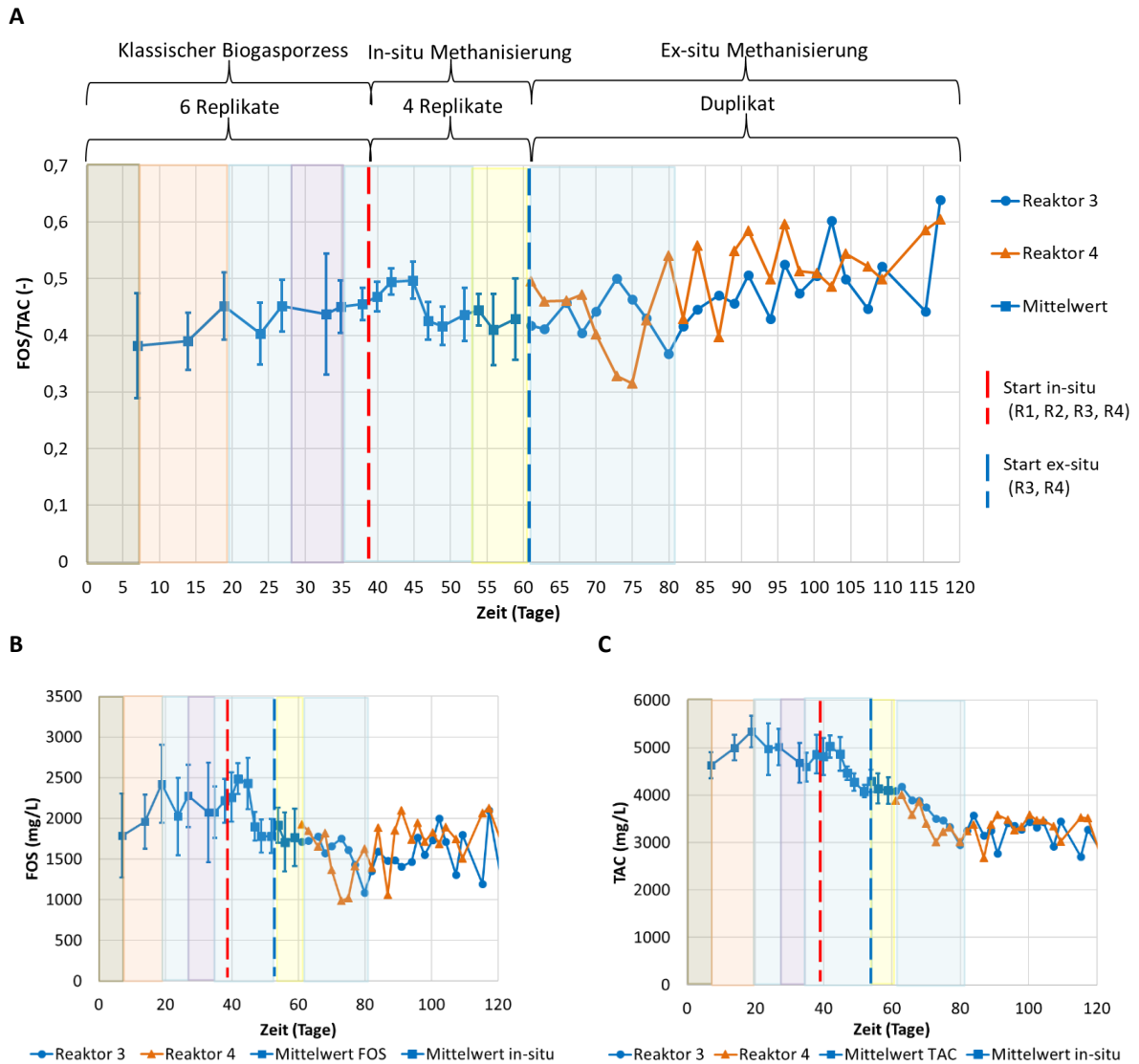


Abbildung 21: FOS/TAC-Verhältnis (A), FOS- (B) und TAC-Werte (C) für den Ex-situ-Methanisierungsprozess. Farbige Hintergründe kennzeichnen die einzelnen OLR (wie in den vorherigen Abbildungen in Kapitel 5.3)

### 5.5.3 Einfluss des Wechsels der Prozessvariante von der in-situ-Methanisierung zur ex-situ-Methanisierung auf die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft

Veränderungen in der Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft wurden anhand von 20 Proben ermittelt, die während der einzelnen Prozessmodi entnommen wurden. Die Probenanzahl teilt sich folgendermaßen auf:

- klassische Biogasbildung - 1 Probe
- in-situ-Methanisierung - 5 Proben
- teilweise ex-situ-Methanisierung - 6 Proben
- vollständige ex-situ-Methanisierung - 8 Proben

Abbildung 22 zeigt die Häufigkeit der gesamten Archaeen, Methanobacteriales (MBT) sowie Methanosaetaceae (Mst). Die rote Linie zeigt an, wann die Wasserstoffzufuhr für die in-situ-Methanisierung in den Reaktor begann, während die orangefarbene Linie anzeigt, wann die Zufuhr von Kohlenstoffdioxid für eine teilweisen ex-situ-Methanisierung startete. Der Versuchszeitraum ohne einen farbigen Hintergrund zeigt die vollständige ex-situ-Methanisierung ohne Glucoszufütterung an.

Für eine detailliertere Betrachtung der Archaeenpopulation wurde in Abbildung 23 nur die Anzahl an MBT und Mst dargestellt. Die Gesamtmenge der im System vorhandenen Archaeen war während des gesamten Versuchs relativ stabil, und Verschiebungen in den Prozessmodi oder OLRs hatten keinen Einfluss auf ihre Biozönose. Die mittlere Anzahl der Kopien in einem Nanogramm genomischer DNA für Reaktor 4 betrug etwa  $1,12 \cdot 10^6$ .

Acetoklastische Methanogene, die ausschließlich Acetat verstoffwechseln (Nettmann 2010), zeigten eine sehr stabile Abundanz während der in-situ- als auch der ex-situ-Methanisierung. Nach dem Stoppen der Glukosezufuhr wurden Methanosaetaceae immer noch im System nachgewiesen, da die Real-Time (q)-PCR-Methode es ermöglicht, nur die DNA der Mikroben zu quantifizieren, die für eine lange Zeit im Reaktor vorhanden sein können. Die Anzahl an Mst nahm jedoch nicht zu und trugen nicht zur Methanproduktion während der ex-situ-Methanisierung bei. Die Anzahl ihrer Kopien in einem Nanogramm DNA entsprach durchschnittlich 19.2 % der Gesamtarchaeen-Kopiezahl.

Die Methanobacteriales verzeichneten ein signifikantes Wachstum, nachdem zur teilweisen ex-situ-Methanisierung übergegangen wurde. Während bei der in-situ-Methanisierung die Anzahl ihrer Kopien nur etwa 0,7 % der gesamten Archaea-Kopien ausmachte, stieg die Anzahl bei der ex-situ-Methanisierung auf  $\sim 5,1$  % an. Kurz nach der CO<sub>2</sub>-Injektion ab Tag 61 stieg die Zahl der Methanobacteriales-Kopien um fast das 2,5-fache an. Zwischen den Tagen 80 und 84 wurde ein leichter Rückgang der Kopienzahl beobachtet, was auf eine Reaktion auf den in dieser Zeit festgestellten CO<sub>2</sub>-Gehalt von nur  $\sim 4$  % hindeutet. Voelklein *et al.* (2019) beobachteten einen deutlichen Rückgang der Gasumwandlungsrate, wenn der Kohlenstoffdioxidgehalt unter 9 % fiel. Die Wasserstoffaufnahme war aufgrund niedriger Konzentrationen von gelöstem CO<sub>2</sub> verlangsamt (Voelklein *et al.* 2019). Dies kann dazu beitragen, die in der vorliegenden Studie beobachteten Schwankungen in der Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft zu erklären. Eine stabilisierte Gaszusammensetzung (ab etwa Tag 94) entsprach einer relativ stabilen Abundanz von Hydrogenotrophen ( $\sim 7,0$  % der gesamten Archaeen).

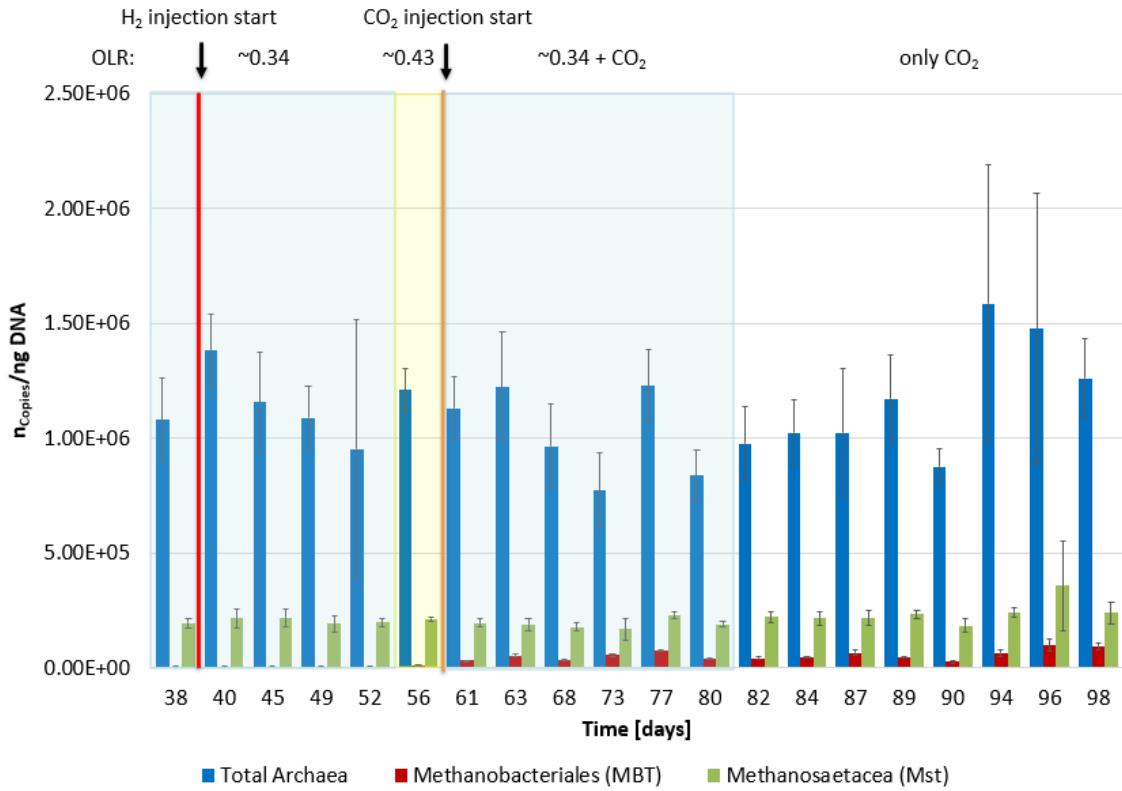


Abbildung 22: Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, einschließlich aller Archaea, Methanobacteriales und Methanosaetaceae, während des Ex-situ-Methanisierungsprozesses (Reaktor 4). Die Standardabweichung ist ein Wert aus 4 Einzelmessungen (2 pro doppelter DNA-Extraktion).

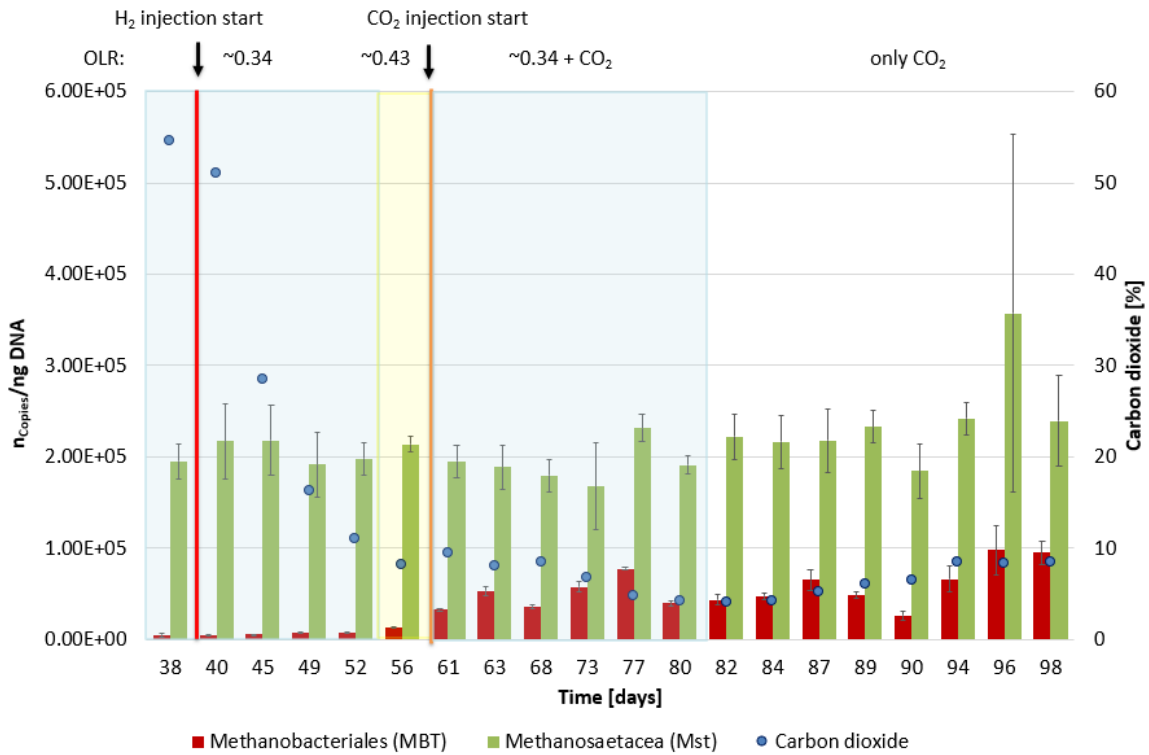


Abbildung 23: Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, einschließlich Methanobacteriales und Methanosaetaceae, und Kohlenstoffdioxidgehalt in einem Produktgas während des Ex-situ-Methanisierungsprozesses (Reaktor 4). Die Standardabweichung ist ein Wert aus 4 Einzelmessungen (2 pro doppelter DNA-Extraktion).

## 5.6 Vergleich der in-situ und ex-situ Methanisierung und Fazit

Tabelle 5 fasst die Ergebnisse der volumetrischen Biogasbildungsrate und der Methanbildungsraten zusammen, die mit dem in-situ- und ex-situ-Methanisierungsprozess am Mehrfachreaktor-Teststand erzielt wurden. Die Vergleichswerte wurden unter Berücksichtigung der stabilen Versuchszeiträume mit jeweils maximaler Biogas- bzw. Methanbildungsrate berechnet. Als Gleichgewichtszustand wurde bei der in-situ-Methanisierung der Versuchszeitraum zwischen 65 und 80 Tagen ausgewählt und bei der ex-situ-Methanisierung der Zeitraum zwischen 256 und 314 Tagen.

Tabelle 5: Vergleich der Ergebnisse zwischen In-situ- und Ex-situ-Methanisierung für den stabilen Prozessbetrieb mit der höchsten Methanbildungsrate.

Parameter	in-situ Methanisierung	ex-situ Methanisierung
Volumetrische Biogasbildungsrate in $L_N/(L*d)$	$0,44 \pm 0,04$	$0,47 \pm 0,03$
Methangehalt im Produktgas in Vol.%	$95 \pm 5$	$94 \pm 4$
Volumetrische Methanbildungsrate in $L_N/(L*d)$	$\sim 0,42$	$\sim 0,44$
Spezifische Membranoberfläche $cm^2/L$	$\sim 506$ für $H_2$	$\sim 506$ für $H_2$ $\sim 238$ für $CO_2$
Spezifische Methanbildungsrate* in $L_N/(m^2*d)$	$\sim 8,3$	$\sim 8,7$
$H_2:CO_2$ Verhältnis	$\sim 3,1$	$3,42 \pm 0,09$
Max. Wasserstoffeintrag in $L_N/(L*d)$	$0,73 \pm 0,04$	$1,58 \pm 0,04$
Kohlendioxidbelastung/-eintrag in $L_N/(L*d)$	$0,24 \pm 0,02^{**}$	$0,46 \pm 0,01$
pH-Wert	$7,7 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,4$

\*bezogen auf die Fläche der  $H_2$ -Membran

\*\* $CO_2$  -Beladung basierend auf der theoretischen Freisetzung ausgehend von Glucose (Anhang 14.5).

In der Phase des stabilen in-situ-Methanisierungsprozess wurde ein Produktgas mit einem Methangehalt von etwa  $\sim 95$  Vol.% bei einem  $H_2:CO_2$ -Verhältnis von nur 3,1 erzielt. Ein vergleichbarer Methangehalt im Produktgas wurde auch bei der ex-situ Methanisierung erzielt. Die bisher erzielten volumenspezifischen Methanbildungsraten waren bei der in-situ- bzw. ex-situ Methanisierung mit ungefähr 0,42 bzw. 0,44  $L_N CH_4 L^{-1} d^{-1}$  in beiden Prozessvarianten ähnlich.

Die in-situ Methanisierung konnte lediglich für  $\sim 35$  Tage stabil betrieben werden. Nach einer Gesamtbetriebszeit von  $\sim 85$  Tagen kam es zu einem Wasserstoffdurchbruch im Produktgas und in Folge dessen musste der Wasserstoffeintrag gestoppt werden. Nach einer Stabilisierungsphase in der Biogasprozessvariante konnte der  $H_2$ -Eintrag zwar erneut gestartet und Methanproduktgasanteile größer 90 Vol.% erzielt werden, allerdings konnte die OLR nicht wieder erhöht werden. An mehreren Prozesszeitpunkten wurde ein erneuter  $H_2$ -Durchbruch detektiert der eine Reduktion des  $H_2$ -Eintrages in der in-situ Methanisierung erforderlich machte.

Im Gegensatz dazu konnte die ex-situ Methanisierung über einen Zeitraum von über 315 Tagen ohne größere Instabilität betrieben werden. Der ex-situ Methanisierungsprozess war zum Ende des

Projektzeitraumes weiterhin in Betrieb. Eine weitere Erhöhung der Gaseinträge erscheint möglich. Aufgrund der deutlich besseren Kontrollierbarkeit der ex-situ Methanisierung und der damit verbundenen Flexibilität im Verfahrenseinsatz wurde der Fokus des Vorhabens auf der Weiterentwicklung eines Verfahrenskonzeptes zur ex-situ Methanisierung gelegt, das sich sowohl an Biogasanlagen zur weiteren Umsetzung des enthaltenen CO<sub>2</sub>-Biogasanteils angliedern lässt als auch die Nutzung alternativer CO<sub>2</sub>-reicher Eduktgasvolumenströme, beispielsweise aus der Zementindustrie erlaubt.

## 6 Ergebnisse und Diskussion zum neuentwickelten Invers-Membranreaktor (*Inverse Membrane Reactor IMR*) zur ex-situ Methanisierung (AP2 – AP6)

### 6.1 Invers-Membranreaktor zur biologischen ex-situ Methanisierung – Aufbau und Betriebsweise

In diesem Abschnitt wird der neue Versuchsaufbau zum innovativen Verfahrenskonzept unter Verwendung kommerzieller Membranmodule vorgestellt. In Abbildung 24 ist ein Bild des finalen Reaktoraufbaus mit Beschriftung der wesentlichen Anlagenteile gezeigt.

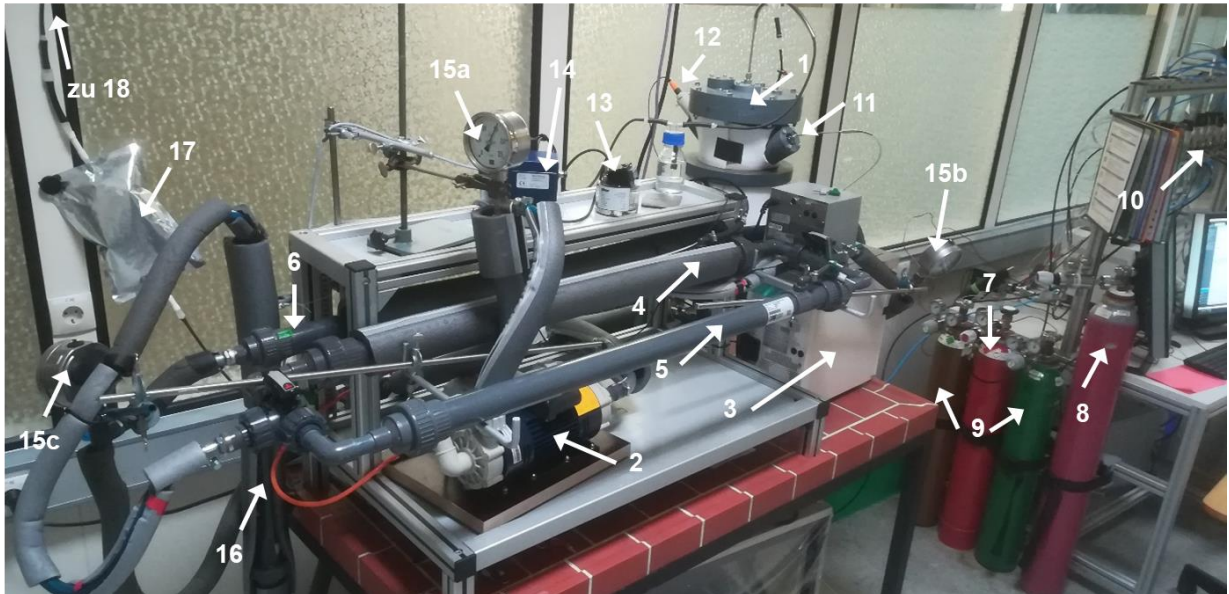
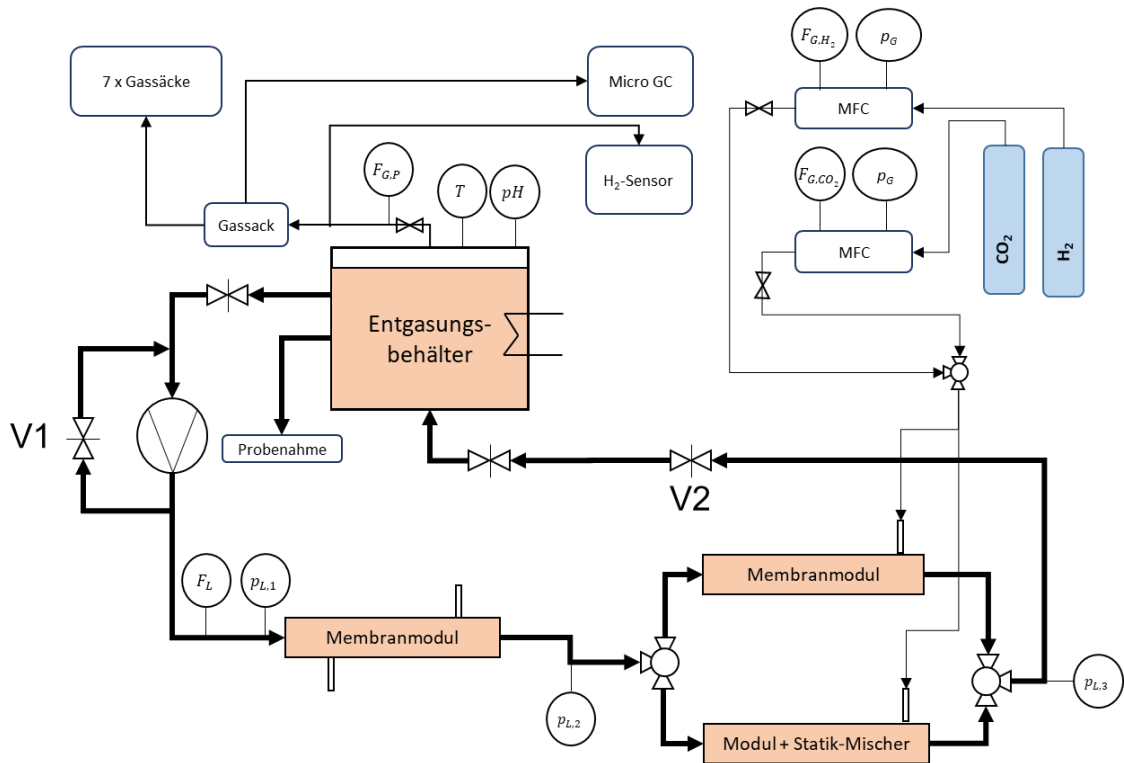


Abbildung 24: Bild des Reaktoraufbaus zum neuen Verfahrenskonzept unter Nutzung kommerzieller Ultrafiltrationsmodule zum Gaseintrag.

1 – Entgasungstank; 2 – Magnetkreiselpumpe; 3 – Thermostat; 4 – Membranmodul „leer“; 5 – Membranmodul + Statik-Mischer; 6 – Membranmodul zur Filtration; 7 – Wasserstoff-Druckgasflasche; 8 – Kohlendioxid-Druckgasflasche; 9 – Trägergasflaschen für MicroGC; 10 – Massendurchflussregler für Gaseintrag; 11 – PT100 zur Temperaturmessung; 12 – pH-Elektrode; 13 – Milligascounter zur Messung des Produktgasvolumens; 14 – BlueSens Wasserstoffdetektor zur Online-Bestimmung des Wasserstoff-Produktgasanteils; 15 a, 15 b, 15 c – Druckmanometer zur Anzeige des Flüssigkeitsdruckes an unterschiedlichen Messpunkten; 16 – Schwebekörperdurchflussmesser zur Bestimmung des Flüssigkeitsvolumenstrom, 17 – kleiner Gassack, 18 – Schlauchweg zum Produktgasspeicher in Form mehrerer großer Gassäcke

Abbildung 25 zeigt zwei schematische Darstellungen des Verfahrenskonzeptes. Die grundsätzliche Funktionsweise wird nachfolgend beschrieben.

**(A) Schematische Darstellung zum Invers-Membranreaktor – Gaseintrag im zweiten Membranmodul**



**(B) Schematische Darstellung zum Invers-Membranreaktor – Gaseintrag im ersten Membranmodul zur Verlängerung der hydraulischen Verweilzeit und Darstellung einer Membranrückspülung (Backwashing) am Gaseintragemodul**

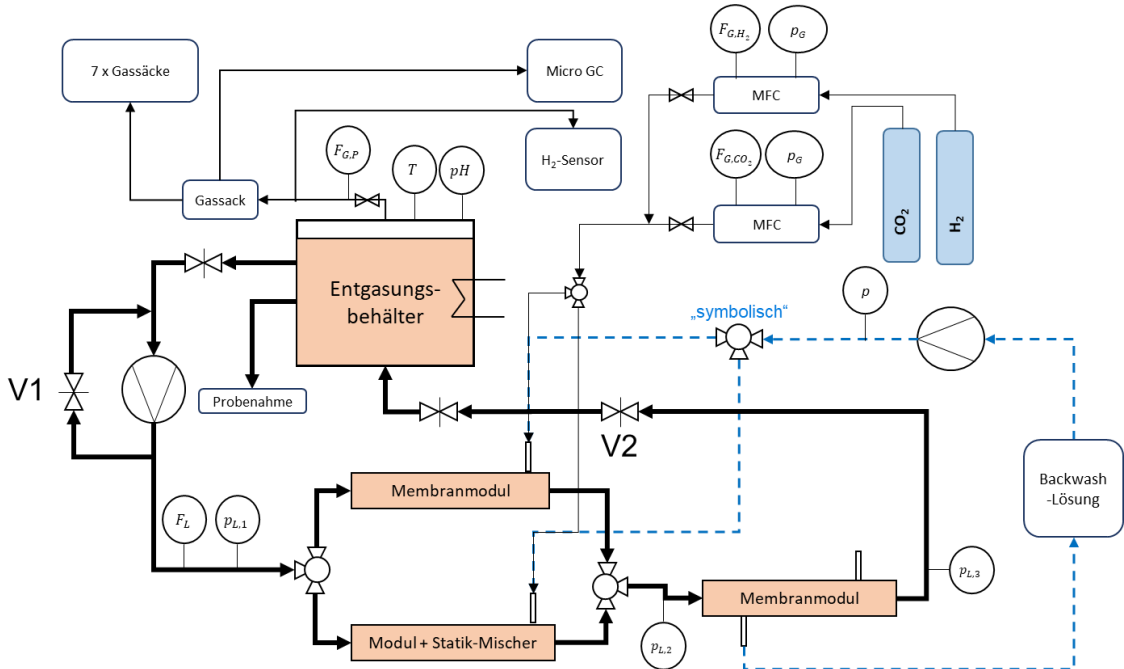


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Laboranlage des Invers-Membranreaktors zur biologischen ex-situ Methanisierung mit Gaseintrag über kommerzielle Membranmodule – (A) Gaseintrag am zweiten Membranmodul mit kurzer Verweilzeit bis zum Entgasungstank, (B) Gaseintrag am ersten Membranmodul mit Verlängerung der Verweilzeit bei gleichem Flüssigkeitsvolumenstrom.

In einem Vorlagebehälter, dem Entgasungsbehälter, wurde als Inokulum Faulschaum aus dem Faulturm einer regionalen Kläranlage oder der Biogasanlage der Monte Ziego GmbH & Co. KG vorgelegt. Das Volumen des Inokulums betrug 12 L. Die Temperierung des Reaktionsaufbaus auf etwa 37 °C erfolgte über einen Doppelmantel am Entgasungsbehälter durch den eine Temperierflüssigkeit mittels Thermostat (Fa. Julabo) gefördert wurde. Am Boden des Entgasungstankes sind zwei Kugelhähne angeschlossen. An einem der Kugelhähne ist eine Magnetkreislumpumpe angeschlossen, die den wässrigen Faulschlamm aus dem Entgasungsbehälter ansaugt und mit einem einstellbaren Flüssigkeitsvolumenstrom  $F_L$  durch nachgeschaltete Membranmodule fördert. Dabei wurden zwei Membranmodule in Reihe geschaltet und durchströmt.

Über eines der Membranmodule erfolgte der Eintrag von Wasserstoff  $H_2$  und Kohlendioxid  $CO_2$ . In Abbildung 26 ist der innere Aufbau des Membranmoduls und das Konzept der Flüssigkeit- und Gasführung schematisch dargestellt.  $H_2$  und  $CO_2$  wurden dabei in einem T-Verbindungsstück auf der Gasseite vorgemischt. Die Eduktgasvolumenströme werden über Massendurchflussregler geregelt und auf ein gewünschtes  $H_2:CO_2$ -Verhältnis eingestellt. Ausgehend von den vorgegebenen Volumenströmen für die Eduktgase ergibt sich der erforderliche Gasdruck, um den Volumenstrom durch die Membran aufrecht zu erhalten. Der erforderliche Gasdruck hängt zusätzlich vom hydraulischen Gegendruck ab.

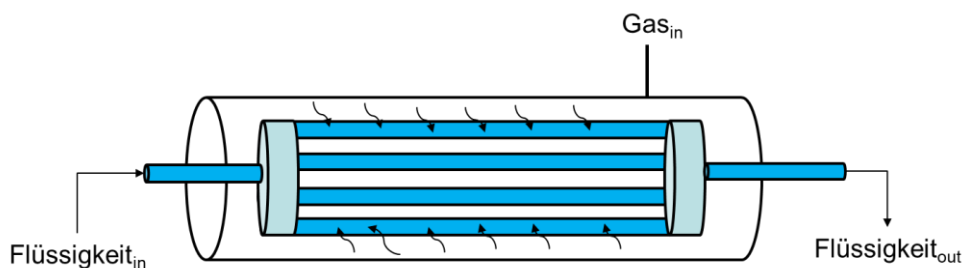


Abbildung 26: Schemazeichnung eines Membranmoduls mit innengeführtem Flüssigkeitsvolumenstrom und außenliegenden Gasraum.

Der pH-Wert lässt sich über das  $H_2:CO_2$ -Verhältnis kontrollieren. Einem steigenden pH-Wert kann man über eine Erhöhung des  $CO_2$ -Eintrages entgegenwirken. Bei einem fallenden pH-Wert wirkt eine Reduktion des  $CO_2$ -Eintrages entgegen. Gleichermäßen wirkt eine Erhöhung des  $H_2$ -Eintrages einem fallenden pH-Wert entgegen, während eine Reduktion des  $H_2$ -Eintrages bei gleichbleibendem  $CO_2$ -Eintrag einen fallenden pH-Wert zur Folge hat. Es wurden keine weiteren Methoden zur pH-Regelung eingesetzt.

An der Pumpe wurde zusätzlich ein Bypass installiert, um den Volumenstrom durch die Membranmodule anpassen zu können. Im Bypass wurde ein Membranventil V1 verbaut, das eine feine Anpassung des Flüssigkeitsvolumenstroms im Bypass erlaubt. Wird der Bypass am Membranventil vollständig geschlossen, fließt der maximal durch die Pumpe förderbare Volumenstrom durch die Membranmodule und den Entgasungstank. Im Rücklauf zum Entgasungstank wurde ein weiteres Membranventil V2 verbaut, mit welchem der Flüssigkeitsvolumenstrom durch teilweises Schließen zusätzlich reduzieren kann. Durch das Schließen des Membranventils V2 erhöht sich der Flüssigkeitsdruck in den Membranmodulen bei gleichzeitiger Abnahme des Flüssigkeitsvolumenstroms. Durch die Kombination der Magnetkreislumpumpe mit dem Bypass und zwei fein einstellbaren Membranventilen wurde ein System ausgelegt, das eine genaue Einstellung des Flüssigkeitsvolumenstromes und des Flüssigkeitsdruckes im Membranmodul erlaubt.



Durch eine Veränderung der Reihenfolge der Membranmodule ließ sich zudem die hydraulische Verweilzeit der gasbeladenen Flüssigkeit bis zum Entgasungstank erhöhen. In Abbildung 25 B ist die Konfiguration mit verlängerter Verweilzeit im Vergleich zur Verschaltung in Abbildung 25 A dargestellt. In der Konfiguration mit verlängerter Verweilzeit wurden die Eduktgas in das zuerst mit Flüssigkeit durchströmte Membranmodul eingetragen. Die hydraulische Verweilzeit lässt sich andererseits durch den Flüssigkeitsvolumenstrom beeinflussen. Eine Reduktion des Flüssigkeitsvolumenstroms resultiert bei gleicher Positionierung des Gaseintrages in einer verlängerten Verweilzeit.

In Abbildung 25 B ist zudem symbolisch die Möglichkeit eines sogenannten *Backwashing-Loops* dargestellt. Dabei wird das Filtrat aus dem Filtrationsmodul auf der Außenseite des Gaseintragemoduls als Rückspülung mit einer Pumpe zugeführt, um eine Entfernung eines möglicherweise entstehenden Biofilms auf der Innenseite des Gaseintragemoduls zu ermöglichen.

An dem Versuchsaufbau wurden folgende Mess- und Anlayseeinheiten verbaut und teilweise in die Onlinedatenerfassung der SPS integriert:

- Schwebekörperdurchflussmesser zur Bestimmung des Flüssigkeitsvolumenstroms  $F_L$  durch die Membranmodule (analoge Anzeige)
- Chemie-Druckmanometer zur Druckanzeige am Ausgang der Pumpe ( $p_{L,1}$ ), zwischen den Membranmodulen ( $p_{L,2}$ ) und vor dem Membranventil im Rücklauf zum Entgasungstank ( $p_{L,3}$ ) (analoge Anzeige)
- pH-Elektrode im Entgasungstank (in SPS integriert)
- PT100 zur Temperaturanzeige im Entgasungstank (in SPS integriert)
- Milligascounter (Fa. Ritter) zur Anzeige des hergestellten Produktgasvolumens (integriert in SPS). Durch die Integration in die SPS und ein in regelmäßigen Zeitintervallen stattfindendes Abgreifen des produzierten Produktgasvolumens ließ sich die Produktgasbildungsrate berechnen.
- Online-H<sub>2</sub>-Detektor (BlueSens BCP-H2) im Produktgasvolumenstrom zur kontinuierlichen Erfassung des H<sub>2</sub>-Produktgasanteils (in SPS integriert)
- Agilent 490 MicroGC gaschromatograph zur Bestimmung der Produktgaszusammensetzung hinsichtlich des Gehaltes an H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>
- Massendurchflussregler MFC (Vögtlin) mit Volumenstromsteuerung ( $F_{G,H_2}$  und  $F_{G,CO_2}$ ) und Druckanzeige ( $p_G$ )
- Füllstand im Entgasungsbehälter – offline mittels Messskala

Die Membranoberfläche war als technisches Merkmal durch das Membranmodul vorgegeben. Der Eduktgaseintrag erfolgte in allen weiteren Untersuchungen gemeinsam über das Berghof-Membranmodul. Das Berghof-Membranmodul hat eine Membranoberfläche von 0,31 m<sup>2</sup>.

In Abbildung 27 und Abbildung 28 sind der Aufbau eines Memos-bzw. eines Berghof-Membranmoduls schematisch dargestellt. Das Modul des Typs MEMOS besteht aus sieben einzelnen Hohlmembranen mit einem Innendurchmesser von 8 mm, die zu einem Bündel zusammengefasst sind. Durch diese kann die Flüssigkeit hindurchströmen während durch zwei seitliche Anschlüsse der Gaseintrag in den außenliegenden Gasraum erfolgen kann. Die Modulwand besteht aus einem durchsichtigen PVC-Rohr, um eine visuelle Einordnung eines möglichen Flüssigkeitsübertritts oder eine Verschmutzung bzw. Verblockung der Membran beurteilen zu können. Die Länge des MEMOS-Moduls beträgt 1,5 m. Das Flüssigkeitsvolumen in den Membranröhrchen liegt bei etwa 0,52 L. Der Moduldurchmesser betrug 40 mm. Die Netto-Membranfläche beträgt 0,25 m<sup>2</sup>. Es wurden zwei Modulvarianten mit Porengrößen von 30 kDa und 100 kDa untersucht.

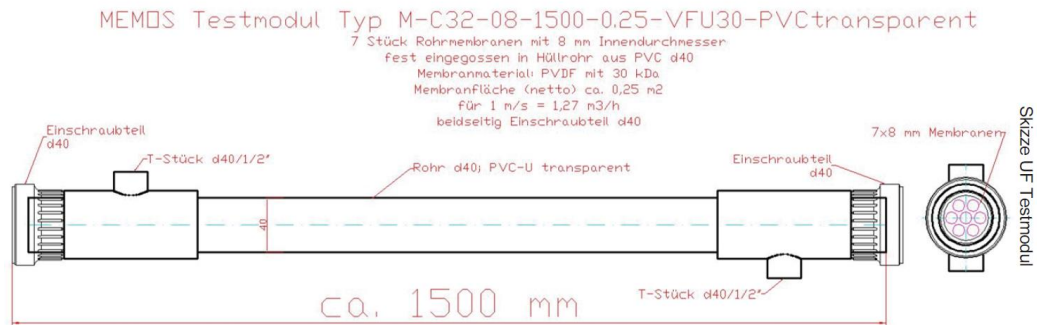
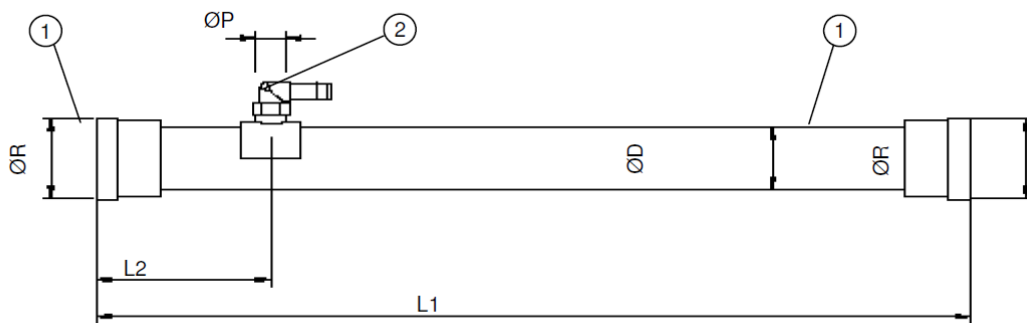


Abbildung 27: Schemazeichnung des Membran-Testmoduls von Typ MEMOS

Das Berghof-Modul ist vom grundsätzlichen Aufbau ähnlich zum MEMOS-Modul. Die getestete Variante bestand aus 13 einzelnen Hohlmembranen mit einem Innendurchmesser von 8 mm und einer Länge von einem Meter. Der Moduldurchmesser liegt bei 50 mm. Die Netto-Membranfläche betrug damit 0,31 m<sup>2</sup>. Ein wesentlicher Unterschied lag in der deutlich größeren Porengröße von etwa 30 nm. Das summierte Hohlmembraninnenvolumen in den Röhren betrug 0,7 L. Das Volumen im Gasraum betrug 0,5 L.



- ① Verschraubung, Einschraubteil (O-Ring stirnseitig) / union, screw-in part (O-ring sealed on the face)
- ② Schlauchtülle für Schlauch di 13 mm (nicht bei P1U) / hose nozzle for hose di 1/2" (not P1U)

Abbildung 28: Schematische Darstellung des Membranmoduls vom Typ Berghof ( $L_1 = 1000 \text{ mm}$ ,  $D = 50 \text{ mm}$ ).

Das Problem der Wasserentnahme ohne Verlust von Nährstoffen und Mikroorganismen konnte bei allen bisher bekannten Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der biologischen Methanisierung nicht zufriedenstellend gelöst werden.

Neben der separaten Gaseinbringung von Wasserstoff und Kohlendioxid mittels einer Membranmodul-Reihenschaltung sowie der Flüssigkeitsentnahme ohne Verluste von Mikroorganismen stellt das beschriebene Reaktorkonzept ein herausragendes Alleinstellungsmerkmal dar.

Kann zudem durch die zukünftigen Versuchsreihen bestätigt werden, dass eine Steigerung des Gasumsatzes durch eine Erhöhung des Flüssigkeitsvolumenstroms bei konstanter Membranoberfläche erreicht werden kann, weist dieses Verfahrenskonzept ein vielversprechendes Potential für eine industrielle Anwendung auf.

Im BioMeth-Projekt wurden auch Eduktgasvolumenstromverhältnisse <4:1 eingesetzt, um den Einfluss von überschüssigem CO<sub>2</sub>-Eintrag auf die Umsetzung von H<sub>2</sub> und besonders auf den sich einstellenden

pH-Wert zu untersuchen. Im Verlauf der Untersuchungen am neuen Verfahrenskonzept mit Membranbegasung wurden zur Erweiterung des Betriebsbereiches auf der Flüssigkeitsseite zwei unterschiedliche Magnetkreislumpen eingesetzt, um unterschiedliche Kombinationen aus Flüssigkeitsvolumenstrom und Flüssigkeitsdruck realisieren zu können. Die Kennlinien der beiden Magnetkreislumpen sind in Abbildung 59 A und B im Anhang 14.3 dargestellt.

## 6.2 Vergleich des Gaseintrages an unterschiedlichen kommerziellen Membranmodulen (AP1, AP3 und AP4)

Nach der Auswahl der kommerziell verfügbaren Membranmodule und der Ausarbeitung des Reaktor- und Verfahrenskonzeptes sollten die Module hinsichtlich ihres Gaseintragevermögens bewertet werden. In Abbildung 29 sind in blau und rot Messpunkte zum druckabhängigen Gasdurchtritt in den MEMOS-Membranmodulen dargestellt. Im Gegensatz zu den in grün dargestellten Messpunkten, die mit der Poesia-Membran generiert wurden, konnte mit beiden Memos-Membranen bereits ab einem Überdruck von 0,1 bar<sub>ü</sub> ein Gasdurchtritt gemessen werden. Die Memos-Membran mit größeren 100 kDa Porengrößen wies dabei höhere Gasdurchtrittsraten auf, als die Memos-Membran mit kleineren Porengrößen von 30 kDa. So konnten bei einem Gasdruck von 0,5 bar<sub>ü</sub> Gasdurchtrittsraten von ca. 30 mL min<sup>-1</sup> mit 30 kDa bzw. ca. 55 mL min<sup>-1</sup> mit der 100 kDa-Membran erzielt werden. Laut Hersteller darf der Druck im Gasraum maximal 0,6 bar über dem Druck auf der Flüssigkeitsseite betragen, um Beschädigungen am Membranmaterial zu vermeiden. Die beiden Membranmodule zeigten somit ein gutes Gaseintragevermögen und wurden in weiteren Untersuchungen zur biologischen Methanisierung betrachtet.

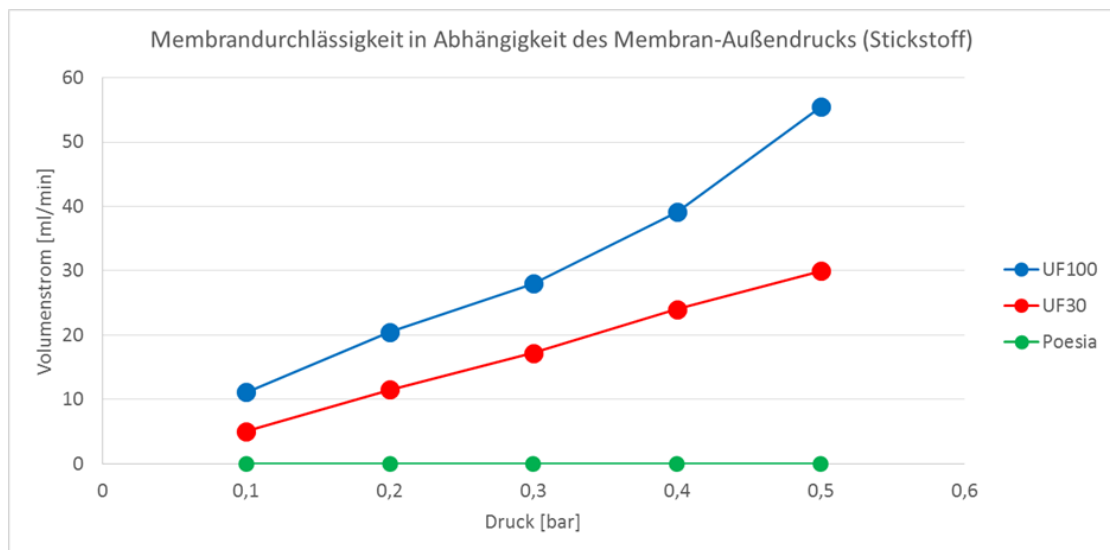


Abbildung 29: Gasdurchlässigkeit der drei untersuchten Membranmodule in Abhängigkeit vom aufgegebenen Gasdruck: MEMOS UF 100 kDa, MEMOS UF 30 kDa und Poesia

## 6.3 Kurzzeit-Tests zur Bewertung des Invers-Membranreaktors für die biologische ex-situ Methanisierung

Erste Versuchsreihen wurden dazu genutzt technische Herausforderungen, beispielsweise an der flüssigkeitsseitigen Pumpe oder der Bereitstellung exakter Eduktgasmengen sowie einer automatisierten Datenerfassung aufzudecken und in der Folge durch entsprechende Umbaumaßnahmen und Anschaffungen zu beheben. Auf diese Versuchsreihen wird nicht im Detail eingegangen.

Nachfolgen werden erste Kurzzeituntersuchungen als Proof-of-Concept beschrieben, die die grundsätzliche Eignung des Verfahrenskonzeptes zur biologischen ex-situ Methanisierung bestätigen sollen. Durch den Projektpartner Wehrle Umwelt GmbH konnte ein zusätzliches Membranmodul eines weiteren Herstellers (Firma Berghof) zur Verfügung gestellt werden, welches aufgrund deutlich größerer Poren (30 nm) in Vergleich zu den bisher beschriebenen MEMOS-Membranmodulen einen höheren Gaseintrag ermöglichen sollte. Durch die Verwendung dieses Membranmoduls sollte der Einfluss der Porengröße im Hinblick auf eine Optimierung des Stofftransportes untersucht werden. Eine schematische Darstellung des Berghof-Membranmoduls ist in Abbildung 28 dargestellt. Eine detaillierte Darstellung der Betriebsparameter des Berghof-Membranmoduls sind im Anhang unter 14.1 aufgeführt. Die Wasserstoffbereitstellung erfolgte volumenstromgesteuert realisiert. Die Betriebsparameter zu Beginn des Experiments wiesen folgende Werte auf:

- Substrat: ca. 12 Liter Klärreste aus Faulturm der Kläranlage Griesheim
- Zirkulationsvolumenstrom: 900 L/h
- Pumpendruck: 0,75 bar<sub>ü</sub>
- volumenstromgesteuerter Wasserstoffeintrag mittels Berghof-Membranmodul: 4 ml/min
- druckgesteuerter Kohlendioxideintrag mittels 30 kDa MEMOS-Membranmodul: 0,5 bar<sub>ü</sub>
- Temperatur des Substrats/Zirkulierender Mikroorganismensuspension: ca. 32 °C

Über die gesamte Versuchszeit von drei Wochen wurde kontinuierlich Wasserstoff und Kohlendioxid über das Berghof- bzw. das MEMOS-Membranmodul ins System eingebracht. Wie in Abbildung 30 dargestellt, konnten dabei Methankonzentrationen im Produktgas von > 95 Vol.-% über einen Zeitraum von über einer Woche erzielt werden. Der Wasserstoffumsatz konnte mit über 99,5 % angegeben werden.

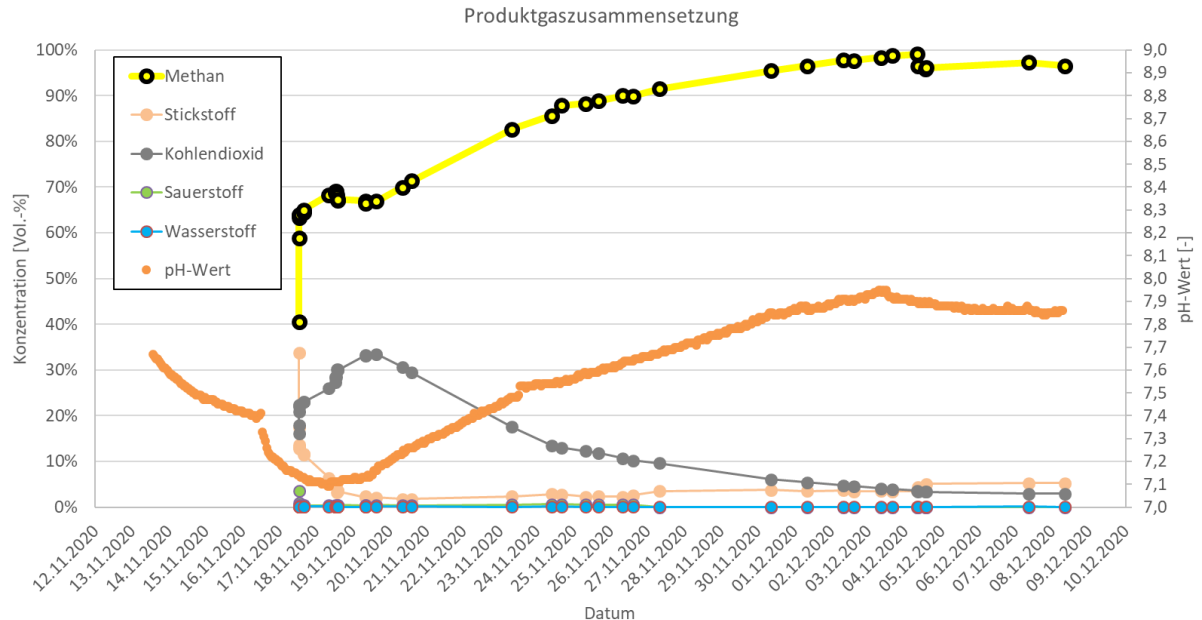


Abbildung 30: Produktgaskonzentration bei volumenstromgesteuertem Wasserstoffeintrag mittels Berghof-Membranmodul und druckgesteuertem Kohlendioxideintrag über MEMOS-Modul.

Der Verlauf des pH-Wertes korreliert hierbei mit der Kohlendioxidkonzentration im Produktgas. Vergleichbare Beobachtungen wurden bereits in Abschnitt 5.4 und Abschnitt 5.5 bei der in-situ bzw. ex-situ Methanisierung im Mehrfachreaktor-Teststand beschrieben. Wird mehr in der Flüssigkeit gelöstes Kohlendioxid von den Mikroorganismen verstoffwechselt als durch den Kohlendioxideintrag

wieder ausgeglichen werden kann, sinkt die Menge an gelöstem Kohlendioxid stetig. Dies führt zu einem Anstieg des pH-Wertes in der Flüssigkeit. Der pH-Wert ist demnach ein direkter Indikator für die Menge an gelöstem Kohlendioxid. Um zu verhindern, dass der pH-Wert einen Wert annimmt, der kritisch für die Mikroorganismen sein könnte, wurde am 03.12.2020 der Kohlendioxiddruck in dem MEMOS-Membranmodul von 0,5 bar<sub>ü</sub> auf 0,6 bar<sub>ü</sub> erhöht. Somit konnte eine Stabilisierung des pH-Wertes für die restliche Versuchsdauer erzielt werden ohne das Kohlendioxid in größeren Konzentrationen im Produktgas detektiert wurde.

In Abbildung 31 sind die Eduktgasvolumenströme für Wasserstoff und Kohlendioxid sowie der Produktgasvolumenstrom dargestellt. Nachdem die Datenaufzeichnungsintervalle für den Kohlendioxidvolumenstrom am 18.11.2020 reduziert wurden, wurde in der Grafik deutlich, dass bei einem Gasdruck von 0,5 bar<sub>ü</sub> in dem MEMOS-Membranmodul und bei einem vom Manometer angezeigten Pumpdruck von 0,75 bar<sub>ü</sub> etwa 0,9 mL min<sup>-1</sup> Kohlendioxid in den Flüssigkeitsvolumenstrom eingebracht wurden. Ebenfalls wird deutlich, dass der eingetragene Gasvolumenstrom bei druckgesteuerter Fahrweise für Kohlendioxid Schwankungen unterlag, während bei der volumenströmgesteuerten Fahrweise für den Wasserstoffeintrag ein konstanter Volumenstrom erzeugt wurde.

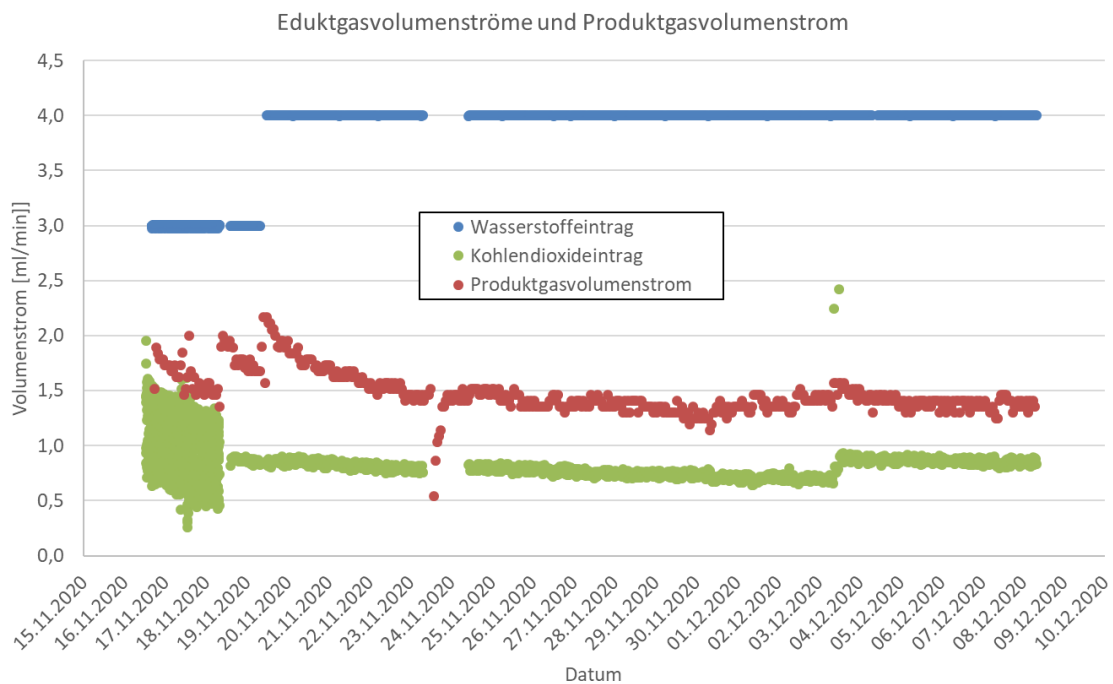


Abbildung 31: Eduktgasvolumenströme und Produktgasvolumenstrom über die gesamte Versuchslaufzeit

Da wie in Abbildung 30 dargestellt eine Wasserstoffkonzentration im Produktgas von < 0,1 Vol.-% gemessen wurde, ist von einer nahezu vollständigen Umsetzung der Eduktgase auszugehen. Die Differenz zwischen Produktgasvolumenstrom und Kohlendioxidvolumenstrom könnte daher auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden, zumal die Differenz lediglich 0,5 mL min<sup>-1</sup> beträgt.

Mit diesem Experiment konnte gezeigt werden, dass in einem mehrwöchigen kontinuierlichen Betrieb mit in Reihe geschalteten Membranmodulen zur separaten Einspeisung von Wasserstoff und Kohlendioxid Methankonzentrationen > 95 Vol.-% erzielt werden können. Damit wurde die grundsätzliche Eignung des Verfahrenskonzeptes zur biologischen ex-situ Methanisierung belegt. Das nachfolgende Kapitel beschreibt weiterführende Untersuchungen zur Optimierung des neuentwickelten Verfahrenskonzeptes.

## 6.4 Optimierung des Invers-Membranreaktors (IMR) unter Einsatz eines Berghof-Membranmoduls und Testung unter Realbedingungen (AP4 – AP6)

In Kapitel 6.1 wurde der Invers-Membranreaktor basierend auf einem blasenfreien Eduktgaseintrag über kommerziell verfügbar Ultrafiltrationsmembranmodule bereits beschrieben. Die nachfolgenden Abschnitte widmen sich der Charakterisierung und Optimierung des Invers-Membranreaktors zur Erhöhung der Methanbildungsrate während der biologischen ex-situ Methanisierung.

Der Invers-Membranreaktor lässt sich sehr flexibel auf unterschiedliche Betriebszustände einstellen. Die wesentlichen verfahrenstechnischen Stellgrößen sind:

- der Flüssigkeitsvolumenstrom  $F_L$  durch die Membranmodule,
- der mit einer Pumpen und Membranventilen erzeugte hydraulische Druck  $p_L$  auf der Innenseite der Membranmodule,
- die Temperatur  $T$  der Reaktionslösung,
- die Eduktgasvolumenströme  $F_{G,H_2}$  und  $F_{G,CO_2}$
- die hydraulische Verweilzeit vom gaseintragenden Membranmodul bis zum Entgasungstank
- der pH-Wert.

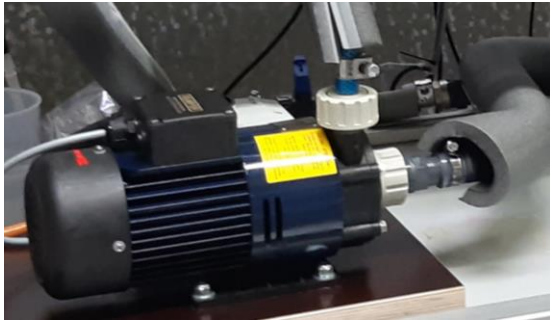
Die Betriebsparameter zu Beginn des Experiments mit gemeinsamem Wasserstoff- und Kohlendioxid-eintrag über das Berghof-Membranmodul wiesen folgende Werte auf:

- Beginn des Experiments: 15.12.2020
- Substrat: ca. 12 Liter Klärreste aus Faulturm der Kläranlage Griesheim; seit dem 13.11.2020 im System
- volumenstromgesteuerter Wasserstoffeintrag mittels Berghof-Membranmodul
- volumenstromgesteuerter Kohlendioxideintrag mittels Berghof -Membranmodul
- Zirkulationsvolumenstrom mittels Renner RM2-Magnetkreiselpumpe: 625 L/h
- Pumpenausgangsdruck  $p_{L,1}$ : 0,65 bar<sub>ü</sub>
- Temperatur des Reaktionssystems: ca. 32 °C

### 6.4.1 Hydrodynamische Charakterisierung des Invers-Membranreaktors hinsichtlich Flüssigkeitsvolumenstrom und hydraulischem Druck

Der Invers-Membranreaktor zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität bei der Einstellung verschiedener Betriebszustände hinsichtlich des Flüssigkeitsvolumenstroms und des hydraulischen Betriebsdruckes aus. Zur Einstellung unterschiedlicher Betriebszustände wurden einerseits zwei verschiedene Magnetkreiselumpen (vgl. Abbildung 32) mit unterschiedlichen Pumpenkennlinien (vgl. Abbildung 59) und maximalen Ausgangsdrücken verwendet. Andererseits konnten die beiden Ventile V1 und V2 dazu verwendet werden, den Volumenstrom und Druck zu regulieren.

(A) Renner RM 2



Maximaler Pumpenausgangsdruck  $\sim 0,83$  bar,ü

(B) Renner RM 2D



Maximaler Pumpenausgangsdruck  $\sim 1,6$  bar,ü

Abbildung 32: Im neuen Verfahrenskonzept eingesetzte Magnetkreislumpen – (A) Renner RM 2 mit maximalem Ausgangsdruck von  $\sim 0,83$  bar,ü, (B) Renner RM 2D mit maximalem Ausgangsdruck von  $\sim 1,6$  bar,ü.

In Abbildung 33 sind die Flüssigkeitsvolumenströme für die beiden Magnetkreislumpen und drei Betriebszustände verglichen, die sich durch unterschiedliche Einstellungen der Ventile V1 und V2 ergeben. Im ersten Betriebszustand sind sowohl das Bypassventil V1 als auch das Rücklaufventil V2 vollständig geöffnet. In diesem Zustand fördert die RM 2 etwa  $10,5 \text{ L min}^{-1}$  durch die Membranmodule und die RM 2D ungefähr  $13,3 \text{ L min}^{-1}$ . Bei geschlossenem Bypass V1 und vollständig geöffnetem Rücklaufventil V2 fördert die RM 2  $15,4 \text{ L min}^{-1}$  und die RM 2D  $19,2 \text{ L min}^{-1}$ . Der große Unterschied zwischen den beiden Magnetkreislumpen zeigt sich, sobald bei geschlossenem Bypass V1 das Rücklaufventil V2 teilweise geschlossen wird, um den hydraulischen Membraninnendruck  $p_{L,3}$  zu erhöhen. Zum Vergleich ist in Abbildung 33 der Flüssigkeitsvolumenstrom gezeigt, der sich einstellt, wenn das Rücklaufventil V2 vor den Entgasungstank in der Form gedrosselt wird, dass sich ein Druck an  $p_{L,3}$  von  $0,56 \text{ bar,ü}$  einstellt. In diesem Einstellungspunkt fördert die RM 2 noch  $8,3 \text{ L min}^{-1}$  während die RM 2D noch einen Volumenstrom von  $18,3 \text{ L min}^{-1}$  zirkuliert. Die RM 2D ermöglicht somit im Vergleich zur RM 2 höhere Flüssigkeitsvolumenstrom und/oder höhere hydraulische Drücke.

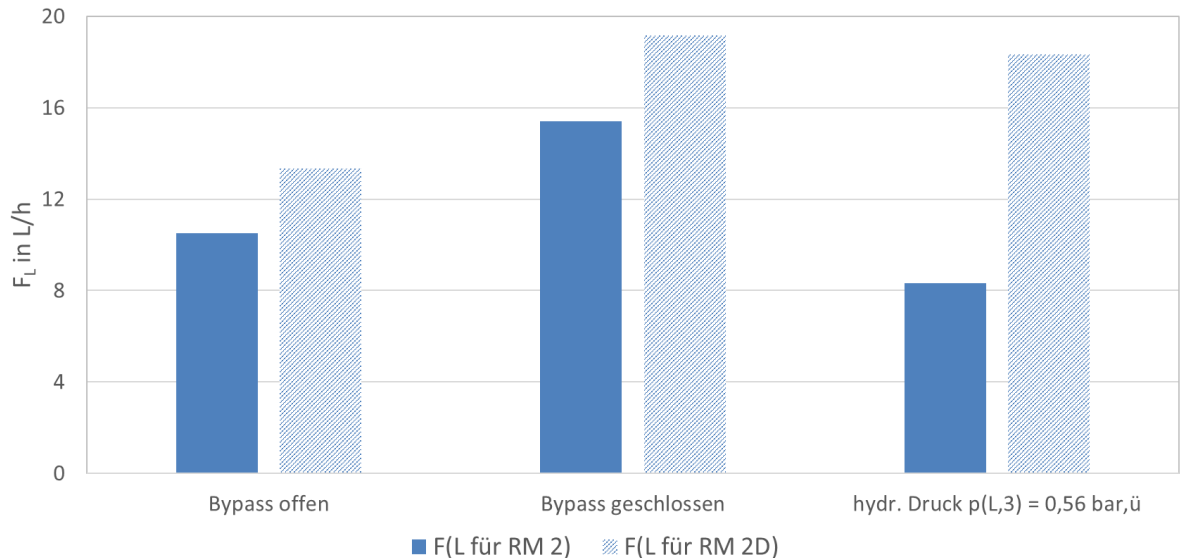


Abbildung 33: Vergleich der Flüssigkeitsvolumenströme  $F_L$  für die Magnetkreislumpen Renner RM 2 (blau) mit maximalem Pumpenausgangsdruck von  $\sim 0,83$  bar,ü und Renner RM 2D (blau schraffiert) mit maximalem Pumpenausgangsdruck von  $\sim 1,6$  bar,ü bei unterschiedlichen Ventilstellung.

Andererseits konnte unter Einsatz einer Magnetkreislumpen durch die Einstellung verschiedener Ventilstellungen an den Ventilen V1 und V2 (vgl. z.B. Abbildung 25) eine zusätzliche Variation des Flüssigkeitsvolumenstroms und des hydraulischen Druckes erreicht werden. In Abbildung 34 ist das



Vorgehen zur Einstellung verschiedener Betriebszustände am Rücklaufventil V2 vor dem Entgasungstank beispielhaft gezeigt. Das Öffnungsmaß des Hahns V2 wurde mit einem Stahlmaßband bestimmt. Im weiteren Verlauf des Projektes wurden zusätzlich Membranventile im Bypass und vor dem Entgasungstank installiert, um eine noch feinere Einstellung der Betriebszustände zu ermöglichen.

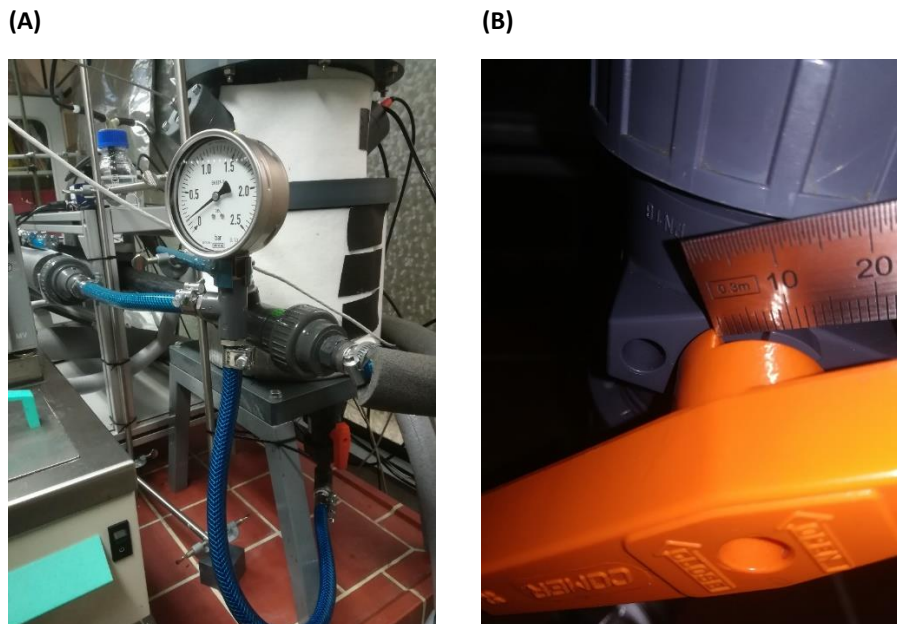


Abbildung 34: Einstellung verschiedener Betriebspunkte mit Renner RM 2 – (A) Manometer zwischen dem Auslass des Berghof-Moduls und dem Entgasungstank zur Anzeige des Druck  $p_{L,3}$ , (B) Bestimmung der "Öffnungsmaßes" am Rücklaufhahn V2 am Entgasungstank.

Abbildung 35 zeigt die Beziehung zwischen Flüssigkeitsvolumenstrom, Druck und hydraulischer Verweilzeit bei geschlossenem Bypass und zunehmendem Androsseln des Rückschlagventils V2 von einem vollständig geöffneten Betrieb bis zu einem Öffnungsmaß von 5,0 mm. Die hydraulische Verweilzeit (engl. *hydraulic retention time* HRT) wurde mit Gleichung 4 berechnet. Je stärker der Flüssigkeitsvolumenstrom gedrosselt wird, desto länger ist die hydraulische Verweilzeit. Wird die Reihenfolge der Membranmodule im Vergleich zu Abbildung 25 A getauscht, muss im Zähler von Gleichung 4 zusätzlich das Flüssigkeitsvolumen im „leeren“ Membranmodul mit etwa 0,6 L berücksichtigt werden.

Gleichung 4: Berechnung der hydraulischen Verweilzeit am neuentwickelten Verfahrenskonzept.

$$HRT = \frac{V_{L,Berghof} + V_{L,Schlauch}}{F_L} * 60$$

$$V_{L,Schlauch} = \pi * \left[ \frac{d}{2} \right]^2 * L * 1000 = \pi * \left[ \frac{0.013m}{2} \right]^2 * 0.8m * 1000 \approx 0.106 L$$

HRT: hydraulische Verweilzeit (*hydraulic retention time*) (s)

$V_{L,Berghof}$ : Flüssigkeitsvolumen im Berghof-Modul (0,653 L)

$V_{L,Schlauch}$ : Flüssigkeitsvolumen im Schlauch (L)

$F_L$ : Flüssigkeitsvolumenstrom (L/min)

Wie erwartet, ist der Flüssigkeitsvolumenstrom umso geringer, je kleiner die Ventilöffnung an V2 ist. Der höchstmögliche Volumenstrom bei vollständig geöffnetem Rücklaufventil V2 und geschlossenem Bypassventil V1 lag mit der Pumpe RM 2 bei  $15,4 \text{ L min}^{-1}$  ( $925 \text{ L h}^{-1}$ , vgl. Abbildung 33). Diese Einstellung



ergab sowohl den niedrigsten Flüssigkeitsdruck am Pumpenausgang mit  $p_{L,1}$  von 0,74 bar,ü als auch den niedrigsten Druck nach der Berghof-Membran mit  $p_{L,3}$  von 0,15 bar,ü.

Bei schrittweisem Schließen des Rücklaufventils V2 erhöhte sich der hydraulische Systemdruck bei gleichzeitiger Abnahme des Flüssigkeitsvolumenstroms. Bei einem fast vollständigen Schließen des Rücklaufventils V2 auf ein Öffnungsmaß von 5,0 mm reduzierte sich der Flüssigkeitsvolumenstrom auf etwa  $4,3 \text{ L min}^{-1}$  ( $\sim 260 \text{ L h}^{-1}$ ) bei einem Druck an  $p_{L,3}$  von ungefähr 0,7 bar,ü.

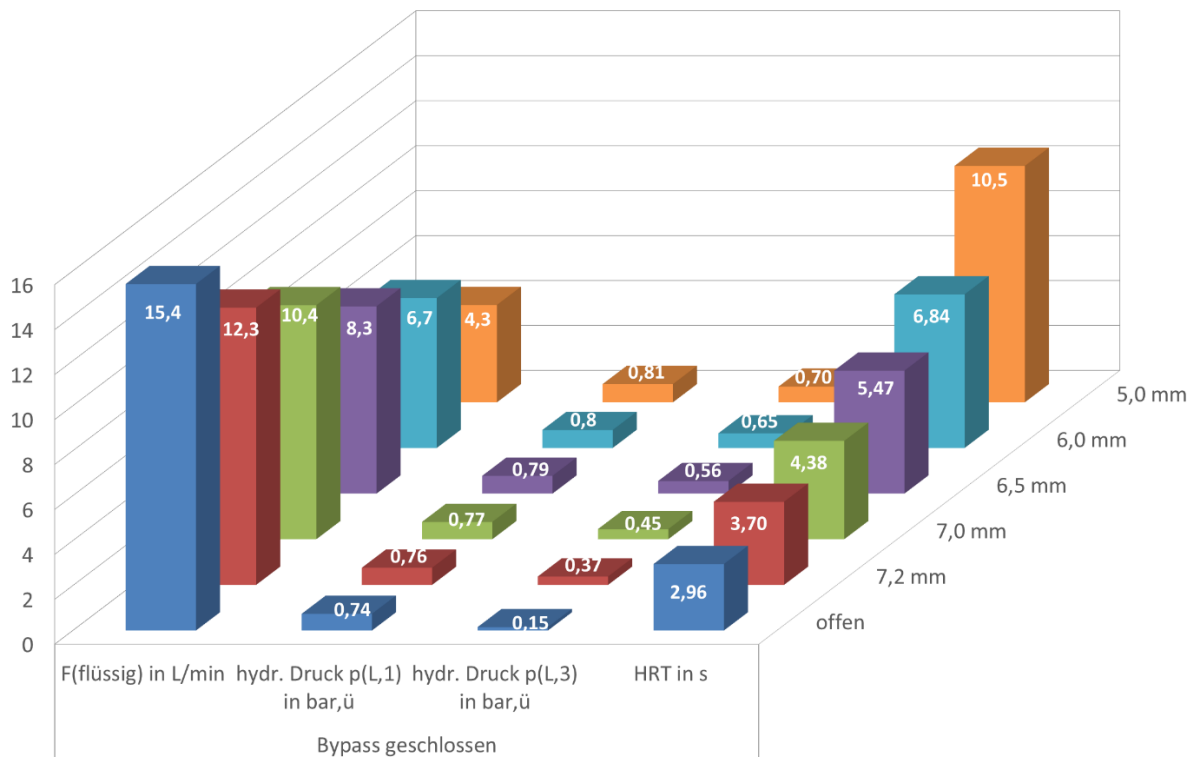


Abbildung 35: Vergleich der Flüssigkeitsvolumenströme, hydraulischer Drücke und hydraulischer Verweilzeiten (HRT) für verschiedene Konfigurationen des Rücklaufventils V2 bei geschlossenem Bypassventil V1 unter Verwendung der Renner-Magnetkreislumppe Typ RM2.

In einem weiteren Versuchsblock wurden zusätzlich statische Mischer in das Berghof-Membranmodul integriert, um deren Einfluss auf die Umsetzung der eingetragenen Eduktgase zu untersuchen. Abbildung 36 zeigt eine exemplarische Hohlmembran mit statischem Mischer und deren Fixierung im Membranmodul auf der Eingangs- und Ausgangsseite.



Abbildung 36: Modifikation des Berghof-Membranmoduls durch Integration statischer Mischer in alle 13 Hohlmembranen des Moduls.

In Abbildung 37 ist der Einfluss der statischen Mischer (blau schraffierte Balken) auf die Flüssigkeitsvolumenströme im Vergleich zum leeren Berghof-Membranmodul (blaue ausgefüllte Balken) für drei verschiedene Ventileinstellungen unter Einsatz der Pumpe RM 2 dargestellt. Einstellung 1 (links) zeigt den Betriebszustand mit komplett geöffnetem Bypass V1 und geöffnetem Rücklaufventil V2. Einstellung 2 (mittig) zeigt den Betriebszustand mit geschlossenem Bypass und Einstellung 3 (rechts) eine jeweilige Drosselung an Rücklaufventil V2 für einen hydraulischen Druck  $p_{L,3}$  von 0,56 bar,ü. Wie erwartet, führte die Einführung von statischen Mixern zu einer Verringerung des Volumenstroms aufgrund eines erhöhten Druckverlustes über das System. Der höchstmögliche Volumenstrom, der für die Membran mit statischen Mixern erzielt wurde, betrug  $13,8 \text{ L min}^{-1}$  und war damit um etwa 10,4 % niedriger als beim leeren Membranmodul.

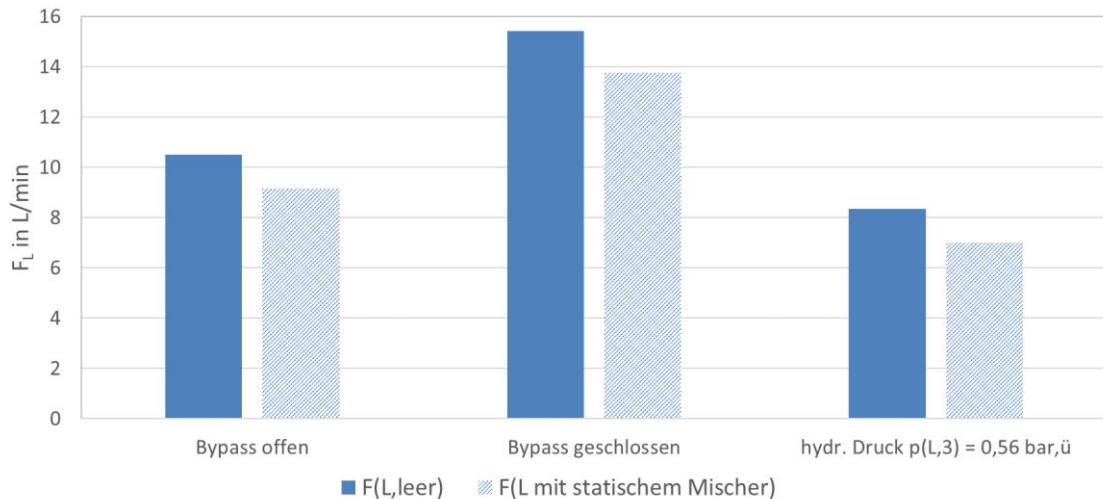


Abbildung 37: Flüssigkeitsvolumenströme für verschiedene Ventileinstellungen an V1 und V2 für das Berghof-Membranmodul mit (blau schraffiert) und ohne statische Mischer (blau gefüllt) unter Verwendung der Renner RM 2.

#### 6.4.2 Kontinuierliche ex-situ Methanisierung im Invers-Membranreaktor (IMR) - Übersicht über den Prozessverlauf

Das Vorgehen zur Einstellung hydrodynamischer Betriebspunkte wurde unter Abschnitt 6.4.1 beschrieben. Nachfolgend wird der Prozessverlauf für das neuentwickelte Verfahrenskonzept über eine Betriebszeit von ~415 Tagen anhand der online und offline gemessenen Prozessgrößen vorgestellt. In diesem Versuchszeitraum wurde ausschließlich das mikrobielle Inokulum vom 15.12.2020 verwendet. Eine Zufuhr von frischem Faulschlamm erfolgte in diesem Zeitraum nicht. Zu drei ausgewählten Prozesszeitpunkten erfolgte lediglich die Zugabe konzentrierter Nährstofflösungen auf Basis des DSMZ Mediums 141.

Im Untersuchungszeitraum wurden entsprechend der oben beschriebenen hydraulischen Einstellungsmöglichkeiten verschiedene Kombinationen aus Flüssigkeitsvolumenstrom  $F_L$  und hydraulischem Druck  $p_{L,3}$  eingestellt. Außerdem wurde die hydraulische Verweilzeit durch eine Veränderung der Reihenfolge der beiden Membranmodule angepasst. Zusätzlich wurde der Einfluss statischer Mischer auf die Umsetzung der Eduktgase untersucht.

**Übergeordnetes Ziel war es eine maximal mögliche Methanbildungsrate zu erzielen, wobei im Produktgas einen Methangehalt von >90 Vol.% ohne Produktgasrezirkulation aus dem Kopfraum des Entgasungstankes erreicht werden sollte. Parallel sollte der Wasserstoffanteil im Produktgas <5 Vol.% bleiben.**

Zur Untersuchung des neuentwickelten Verfahrenskonzeptes sollten dann der Einfluss des Flüssigkeitsvolumenstroms und des hydraulischen Druckes auf die Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid bewertet werden. Dazu wurde nach Anfahren eines neuen hydrodynamischen Betriebspunktes der maximal mögliche Eduktgasvolumenstrom ermittelt, bei dem der Wasserstoffanteil im Produktgas gerade <5 Vol.% bleibt. Die Ergebnisse sind in den Abschnitten 6.4.3 bis 6.4.4 in zusammengefasster Form basierend auf den in Abbildung 38 bis Abbildung 41 gezeigten Prozessdaten dargestellt. Parallel zur Untersuchung der Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid an verschiedenen hydrodynamischen Betriebspunkten wurde das H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis hinsichtlich der Eignung zur pH-Kontrolle betrachtet.

In Abbildung 38 ist die mittels Gaschromatografie bestimmte Produktgaszusammensetzung über den Versuchszeitraum von ~415 Tagen dargestellt. Der Methananteil im Produktgas ist in gelb dargestellt. Über weite Teile des Versuchszeitraumes konnte der Methananteil im Produktgas bei 90 Vol.% oder höher gehalten werden. Gründe für einen Methananteil <90 Vol.% sind:

1. Eine Erhöhung des Stickstoffanteils im Produktgas, der in Abbildung 38 in dunkelgrün gezeigt ist, aufgrund von Systemumbauten und der damit erforderlichen Öffnung des Systems.
2. Ein erhöhter Wasserstoffanteil im Produktgas, dargestellt in Rot, aufgrund eines zu hohen Eduktgaseintrages bei zu geringem mikrobiellem Umsatz. Hohe Wasserstoffanteile im Produktgas deuten auf eine Überladung des Systems am entsprechenden hydrodynamischen Betriebspunkt hin.
3. Ein erhöhter Kohlendioxidanteil im Produktgas, dargestellt in Schwarz, entweder aufgrund der Zugabe von Natriumhydrogencarbonat-haltiger Nährstofflösung oder einer Überdosierung an Kohlendioxid beim Eduktgaseintrag. Eine Überdosierung einer Eduktgaskomponente kann an Betriebspunkten entstehen, an denen der vorgegebene Vordruck an den Druckminderern der beiden Eduktgasflaschen nicht mehr ausreicht, um den am Massendurchflussregler eingestellten Eduktgasvolumenstrom aufrecht zu erhalten. Das Eduktgas mit dem minimal geringeren Gasvordruck bricht an diesem Punkt zuerst ein und resultiert somit in einer Überdosierung des anderen Eduktgases. Das Risiko nicht aufrecht erhaltener Eduktgasvolumenströme besteht besonders an Betriebspunkten mit höherem hydraulischen Betriebsdruck.

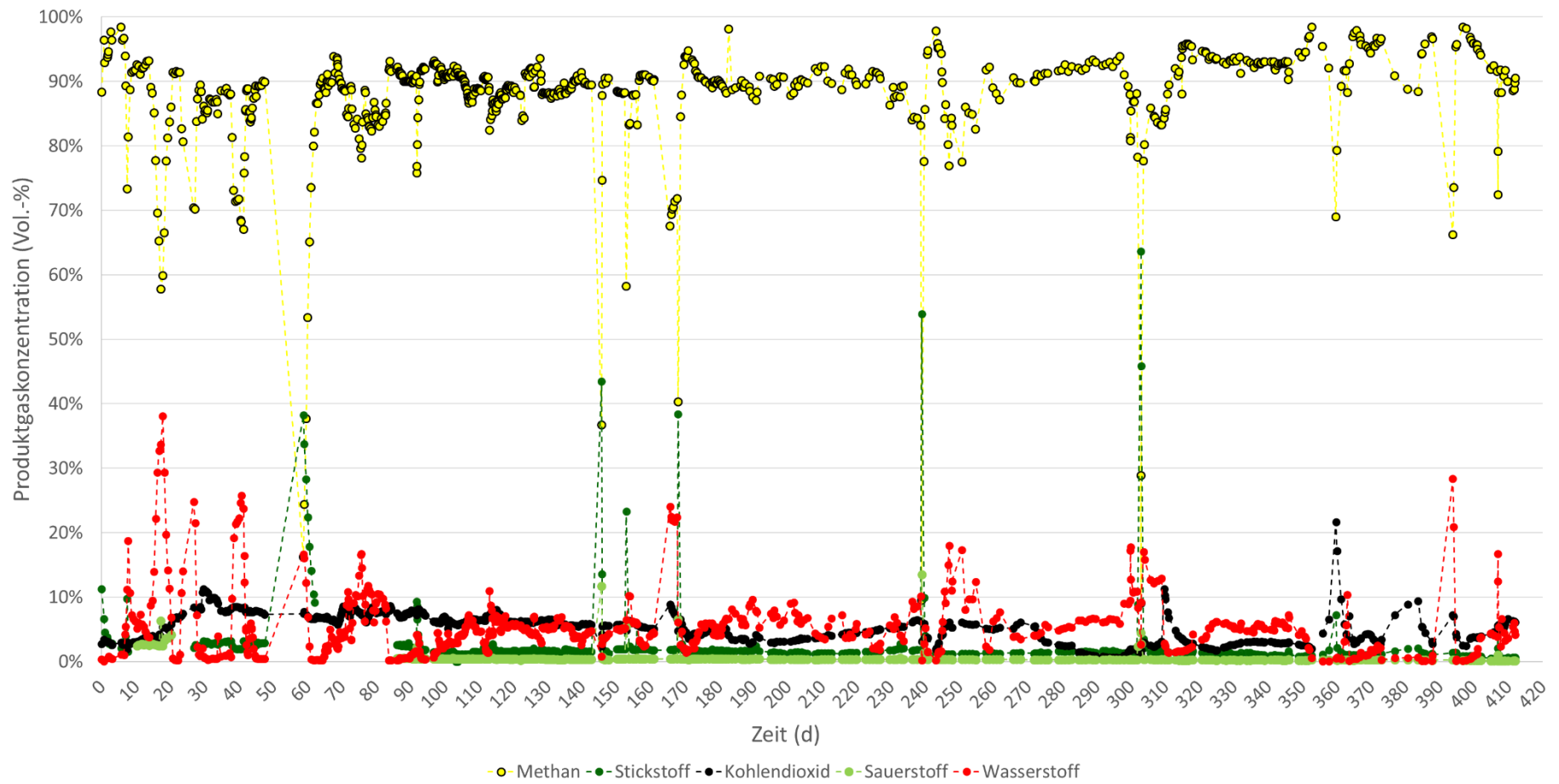


Abbildung 38: Produktgaszusammensetzung für den Invers-Membranreaktors zur biologischen ex-situ Methanisierung mit Membran-basiertem Eduktgaseintrag über einen Versuchszeitraum von 415 Tagen.

In Abbildung 39 sind die Eduktgas- und Flüssigkeitsvolumenströme sowie die Eduktgas- und Flüssigkeitsdrücke über den kompletten Versuchszeitraum von 415 Tagen dargestellt. Eine Erhöhung der Eduktgasvolumenströme, die in der Regel parallel für Kohlendioxid (hellgrün) und Wasserstoff (blau) erfolgte, führte erwartungsgemäß zu einer Erhöhung des erforderlichen Gasdruckes. Die Gasdrücke am Massendurchflussregler für Wasserstoff und Kohlendioxid sind in Rot dargestellt und liegen aufgrund der Kopplung in einem T-Stück und dem gemeinsamen Gaseintrag über dasselbe Membranmodul übereinander. Kleinere Anpassung im Kohlendioxidvolumenstrom erfolgten zur Anpassung des  $H_2:CO_2$ -Verhältnisses, um dessen Einfluss auf den pH-Wert zu untersuchen und den pH-Wert damit zu regulieren.

Veränderungen im Flüssigkeitsvolumenstrom (orange) und speziell den damit verbundenen veränderten hydraulischen Drücken  $p_{L,1}$  (olivgrün) am Pumpenausgang und  $p_{L,3}$  (lila) vor dem Rückfluss führen ebenfalls zu einem deutlich höheren erforderlichen Gasdruck bei gleichen Eduktgasvolumenströmen. Im ungünstigsten Fall kann eine Erhöhung des hydraulischen Druckes bei unverändertem Vordruck zwischen Eduktgasflasche und Massendurchflussregler zu einem Einbruch des Eduktgaseintrages führen, weil der Vordruck an der Eduktgasflasche nicht ausreicht, um den Solldurchfluss aufrecht zu erhalten. In Abbildung 39 ist das Versuchszeitfenster zwischen ~70 und 85 Tagen mit einer roten Ellipse markiert. In diesem Versuchszeitraum brach des Wasserstoff-eduktgasvolumenstrom (blau) aufgrund eines zu geringen Vordruckes an der  $H_2$ -Gasflasche zweimal ein.

Aus Abbildung 39 ist bereits zu erkennen, dass ein erhöhter hydraulischer Druck eine Erhöhung des Eduktgaseintrages ermöglichte. Die Untersuchungen im Versuchszeitraum von 0 bis ~360 Tag erfolgten dabei unter Einsatz der Magnetkreiselpumpe der Fa. Renner vom Typ RM 2. An Versuchstag 360 wurde für Untersuchungen unter einem höheren hydraulischen Betriebsdruck eine andere Magnetkreiselpumpe der Fa. Renner vom Typ RM 2D eingebaut. Der Umbau auf die Pumpe RM 2D ermöglichte bei gleichem Flüssigkeitsvolumenstrom eine Erhöhung des Druckes  $p_{L,3}$  von ~0,56 bar,ü mit der RM 2 auf ~1,32 bar,ü. Eine detailliertere Betrachtung erfolgt in Kapitel 6.4.3.

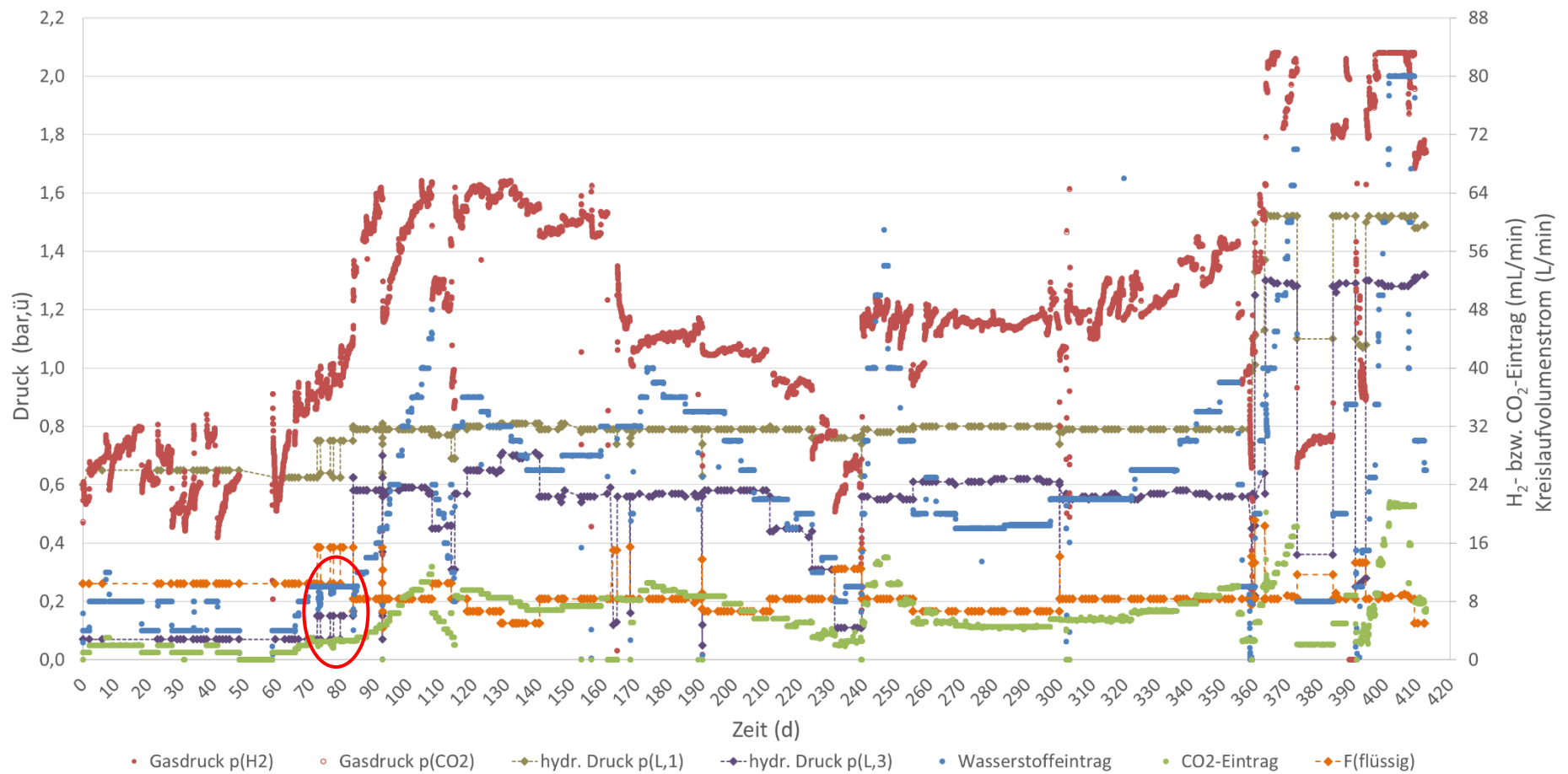


Abbildung 39: Eduktgas- und Flüssigkeitsvolumenstrom sowie Eduktgas- und Flüssigkeitsdruck für den Invers-Membranreaktor zur biologischen ex-situ Methanisierung mit Membran-basiertem Eduktgaseintrag über einen Versuchszeitraum von 415 Tagen.

In Abbildung 40 sind die eingebrachten Eduktgasvolumenströme zusammen mit dem Produktgasvolumenstrom, dem eingesetzten  $H_2:CO_2$ -Verhältnis und dem pH-Wert im Reaktionssystem dargestellt.

Auf Basis der stöchiometrischen Reaktion (vgl. Gleichung 3) wird bei vollständigem Umsatz von Kohlendioxid aus einem Mol  $CO_2$  ein Mol Methan gebildet. Daraus folgt, dass bei hohem  $CO_2$ -Umsatz und geringen Anteilen an Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff im Produktgas der mittels Milligascounter gemessene Produktgasvolumenstrom (dunkelgrün in Abbildung 40) und der mittels Massendurchflussregler eingetragene  $CO_2$ -Volumenstrom (hellgrün in Abbildung 40) nahe beieinander liegen sollten. Die Messungen am neuentwickelten Verfahrenskonzept zeigen eine hohe Übereinstimmung des eingetragenen  $CO_2$ -Volumenstrom mit dem gemessenen Produktgasvolumenstrom bei gleichzeitig hohem  $CO_2$ -Umsatz und entsprechend hohem Methan-Produktgasanteil (vgl. Abbildung 38). Höhere Abweichungen zwischen Produktgasvolumenstrom und  $CO_2$ -Eintrag korrelierten in den meisten Fällen mit einem erhöhten Wasserstoffproduktgasanteil. Besonders deutlich wird dieser Effekt in Abbildung 40 im rot markierten Versuchsfenster um etwa Tag 160. Zu diesem Zeitpunkt lag der Wasserstoffanteil im Produktgas bei ungefähr 20 Vol.% und somit der Produktgasvolumenstrom deutlich über dem eingebrachten  $CO_2$ -Volumenstrom.

Abbildung 40 zeigt außerdem den Verlauf des pH-Wertes über den gesamten Versuchszeitraum. Der pH-Wert lag über einen großen Teil der Untersuchungen in einem Bereich zwischen pH 7 und pH 8 und damit in einem für die biologische Methanisierung akzeptablen Bereich. Die pH-Wert-Bestimmung im Dauerbetrieb der biologischen ex-situ Methanisierung stellte eine Herausforderung für die Messsonden dar. Einzelne Messsonden waren für den Langzeiteinsatz im Faulschlammsystem nicht geeignet. So war beispielsweise die starken pH-Schwankungen im Versuchszeitraum von etwa 300 bis 360 Tagen auf defekte und für das Messsystem ungeeignete pH-Sonden zurückzuführen. Zur Kontrolle des online gemessenen pH-Wertes wurden zeitweise flüssige Proben aus dem System entnommen und deren pH-Wert extern bestimmt.

Trotz der teilweise herausfordernden kontinuierlichen pH-Wert-Messung war es möglich den Einfluss des  $H_2:CO_2$ -Verhältnisses auf den pH-Wert zu untersuchen. Eine detaillierte Darstellung ist in Abbildung 41 gezeigt. Die schwarze Linie in Abbildung 41 repräsentiert dabei das stöchiometrische Verhältnis von  $H_2:CO_2$  von 4. Bereiche, in denen der Einfluss einer Änderung des  $H_2:CO_2$ -Verhältnisses besonders deutlich wird, sind in Abbildung 41 durch grüne Ellipsen markiert. Ein  $H_2:CO_2$ -Verhältnis nahe 4 führt in der Regel zu einem steigenden pH-Wert wie beispielsweise im Versuchszeitraum von 30 bis 50 Tagen.  $H_2:CO_2$ -Verhältnisses im Bereich von  $\sim 3,8$  bis 3,95 führen zu einem Absinken des pH-Wertes und eignen sich dazu, den pH-Wert auch über einen längeren Versuchszeitraum zu stabilisieren, beispielsweise im Versuchszeitraum zwischen 90 und 160 Tagen.

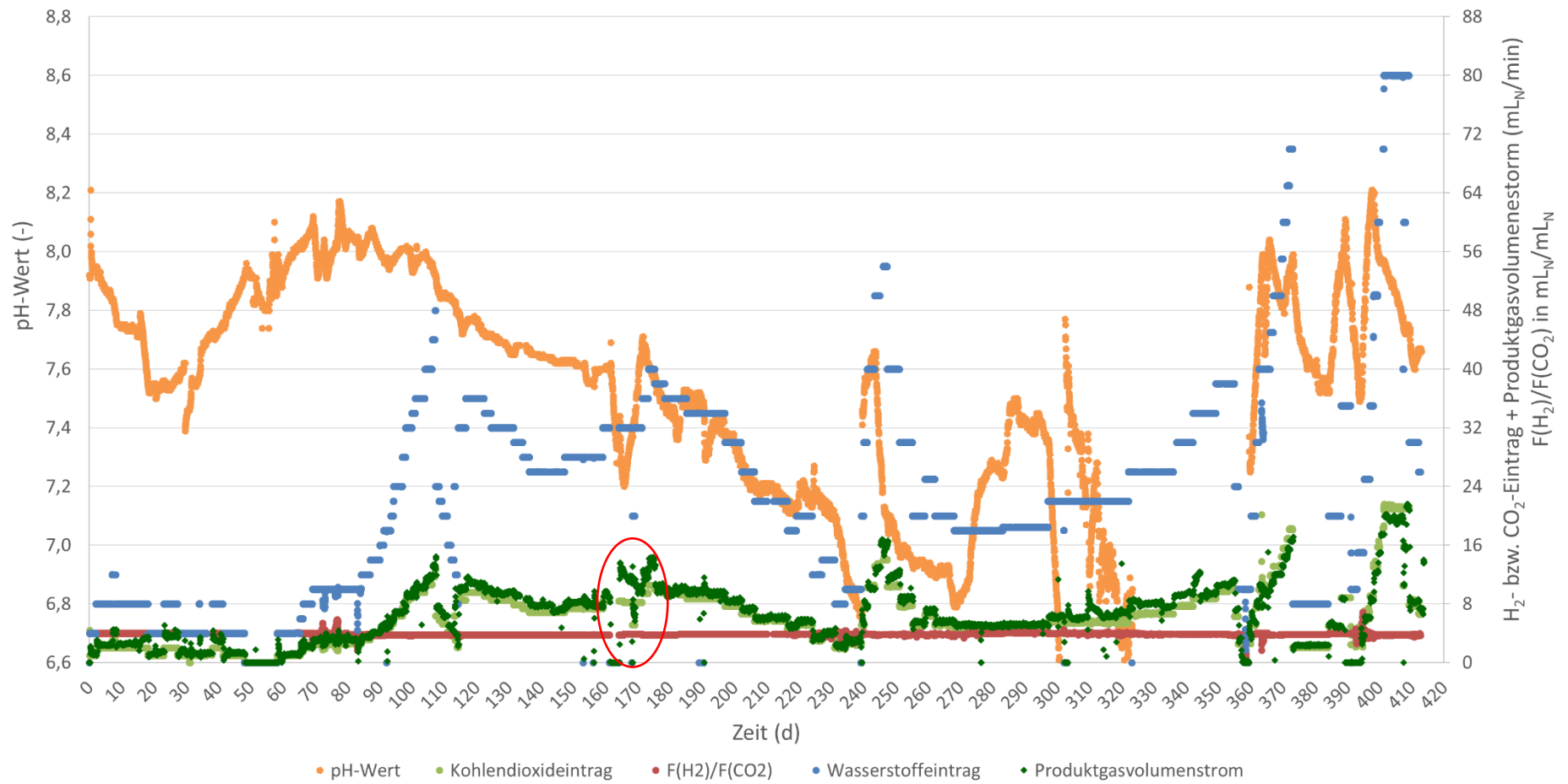


Abbildung 40: Eduktgasvolumenstrom, Produktgasvolumenstrom, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnis und pH-Wert für den Invers-Membranreaktor zur biologischen ex-situ Methanisierung über einen Versuchszeitraum von 415 Tagen.



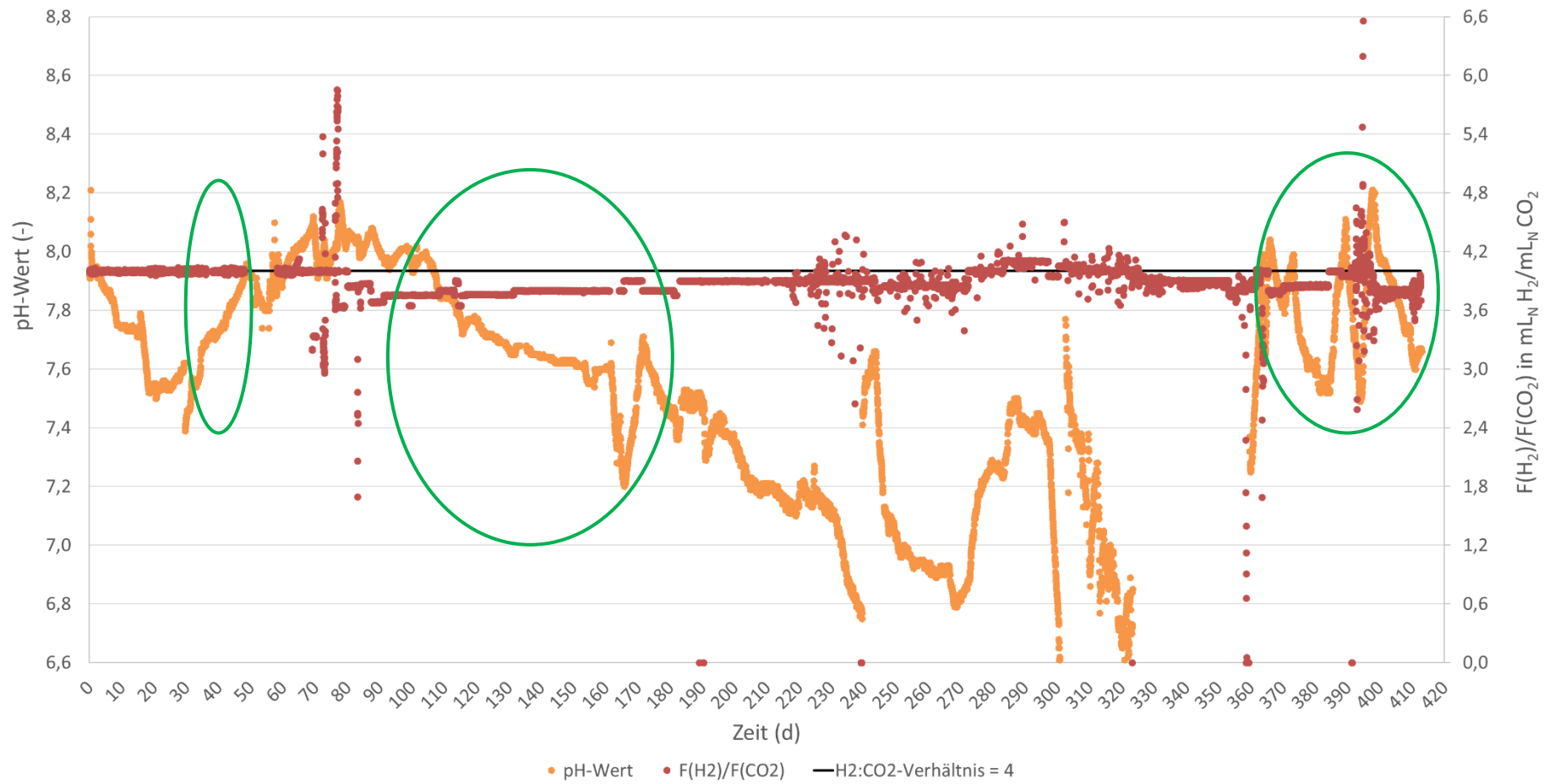


Abbildung 41: Einfluss des H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>-Verhältnisses auf den pH-Wert während des Betriebs des Invers-Membranreaktors zur biologischen ex-situ Methanisierung über einen Versuchszeitraum von 415 Tagen.

Zur weiteren Beurteilung des Einflusses unterschiedlicher Prozessparameter auf die biologische ex-situ Methanisierung wurden aus den in Abbildung 38 bis Abbildung 41 dargestellten Prozessmessgrößen folgende vier Größen zusammengefasst:

1. Flüssigkeitsvolumenstrom  $F_L$
2. Hydraulischer Druck  $p_{L,3}$  vor dem Rücklauf in den Entgasungstank
3. Wasserstoffvolumenstrom
4. Wasserstoffproduktgasanteil

In Abbildung 42 sind diese vier Prozessgrößen gemeinsam für den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Zusätzlich ist eine Grenzwertlinie für den Wasserstoffproduktgasanteil bei 5 Vol.% eingetragen. Aus Abbildung 42 ist die flexible Betriebsweise des neuentwickelten Verfahrenskonzeptes hinsichtlich des Wasserstoffeintrages ersichtlich. Der Wasserstoffeintrag kann schrittweise erhöht und auch in recht schnellen Lastwechseln wieder reduziert werden.

Auf Basis dieser Darstellung werden in den Abschnitten 6.4.3 bis 6.4.4 zusammenfassende Vergleich für den Einfluss von Flüssigkeitsvolumenstrom, Flüssigkeitsdruck, hydraulischer Verweilzeit und statischem Mischer abgeleitet.

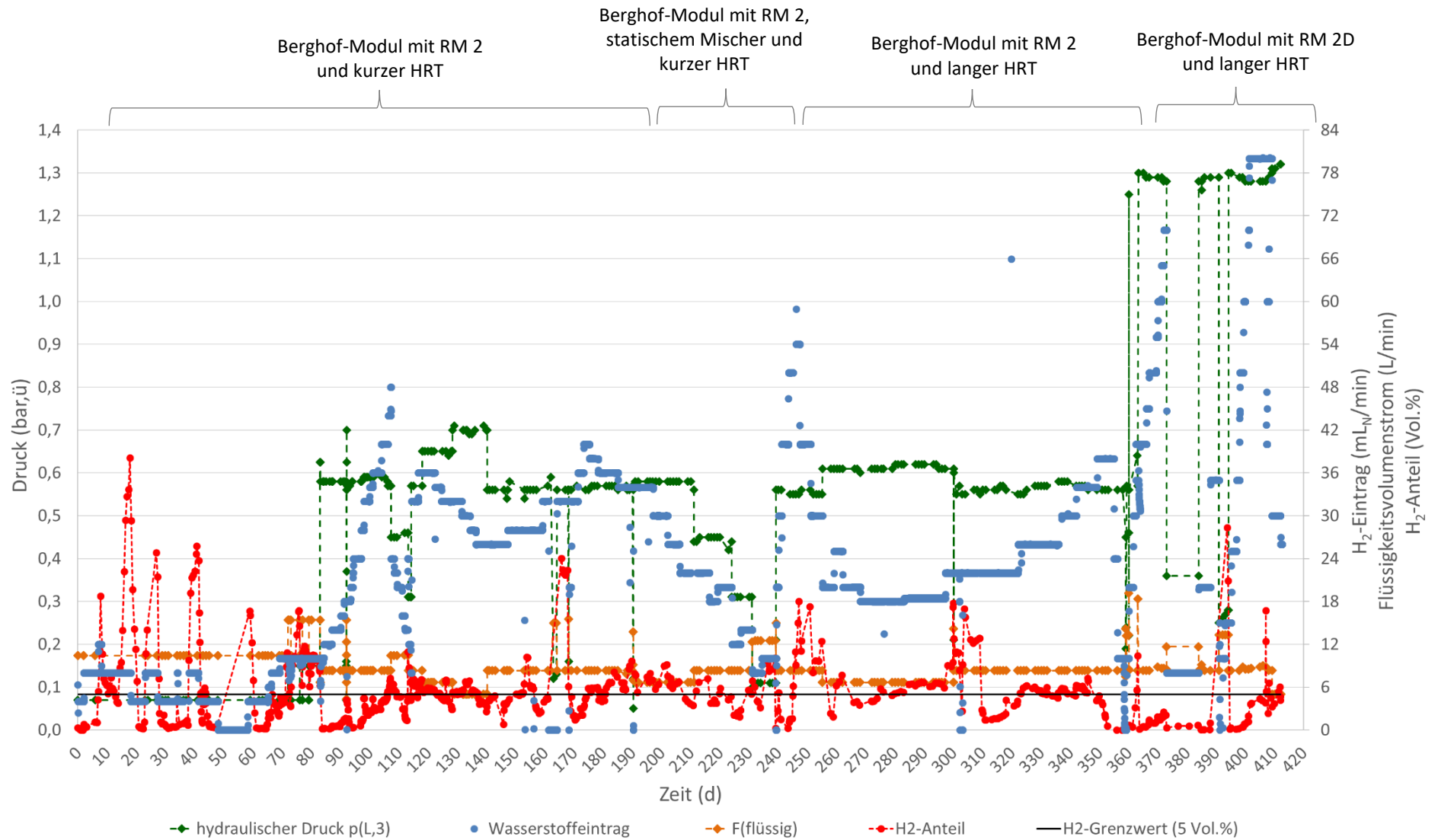


Abbildung 42: Ausgewählte Prozessgrößen zur vergleichenden Beurteilung unterschiedlicher Betriebspunkte am Invers-Membranreaktor zur biologischen ex-situ Methanisierung mit Membranmodulbegasung – Flüssigkeitsvolumenstrom  $F_L$  (orange), Flüssigkeitsdruck  $p_{L,3}$  (grün) vorm Entgasungstank, Wasserstoffvolumenstrom (blau) und Wasserstoffproduktgasanteil (rot), Wasserstoffgrenzanteil von 5 Vol.% im Produktgas (schwarz).

### 6.4.3 Einfluss von Flüssigkeitsvolumenstrom und hydraulischem Druck auf die Umsetzung von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> im Invers-Membranreaktor (IMR)

In Kapitel 6.4.1 wurden bereits die flexiblen Einstellungsmöglichkeiten des neuentwickelten Verfahrenskonzeptes hinsichtlich des Flüssigkeitsvolumenstroms  $F_L$  durch die Membranmodule und des hydraulischen Membraninnendrucks dargestellt. In Abschnitt 6.4.2 wurden die wesentlichen Prozessmessgrößen und der Gesamtprozessverlauf über einen Untersuchungszeitraum von 415 Tagen dargestellt. Dabei wurde festgestellt, dass der Flüssigkeitsvolumenstrom und der hydraulische Druck speziell an der Messstelle  $p_{L,3}$  (vgl. Abbildung 25) die Hauptstellgrößen zur Erhöhung des möglichen Eduktgasumsatz darstellten. Aus dem in Abbildung 42 dargestellten Gesamtprozessverlauf wurden stabile Betriebsfenster für unterschiedliche hydrodynamische Betriebspunkte identifiziert und die wesentlichen Ergebnisse in Abbildung 43 zusammengefasst. Abbildung 43 enthält Daten sowohl für den Betrieb mit der Magnetkreislumppe Renner RM 2 als auch für die Renner RM 2D, die speziell einen höheren hydraulischen Druck ermöglichte.

Zum Vergleich der verschiedenen hydrodynamischen Betriebspunkte als Kombination aus Flüssigkeitsvolumenstrom  $F_L$  (Info auf der x-Achse) und hydraulischem Druck an  $p_{L,3}$  (hellgrüne Punkte) wurde jeweils der maximal mögliche Wasserstoffeintrag (dargestellt als blaue Säulen) ermittelt, bei dem der Wasserstoffproduktgasanteil für mindestens zwei aufeinanderfolgende Untersuchungstage stabil unter 5 Vol.% lag.

Aus Abbildung 43 ist zu erkennen, dass eine Erhöhung des hydraulischen Druckes  $p_{L,3}$  den stärksten Einfluss auf den maximal möglichen Wasserstoffeintrag zeigte. Der optimale Betriebspunkt unter Verwendung der Renner Magnetkreislumppe RM 2 lag bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom  $F_L$  von 500 L h<sup>-1</sup> und einem hydraulischen Druck  $p_{L,3}$  von etwa 0,56 bar,ü. Der maximale Wasserstoffeintrag  $F_{H_2}$  lag bei 36 mL<sub>N</sub> min<sup>-1</sup>. Eine weitere Erhöhung des hydraulischen Drucks mit der RM 2 resultierte in einem geringeren Flüssigkeitsvolumenstrom und einem niedrigeren Wasserstoffeintrag. Eine Erhöhung des Flüssigkeitsvolumenstroms bedingt bei der Pumpe RM 2 eine Reduktion des hydraulischen Druckes und führte ebenfalls zu einem niedrigeren Wasserstoffeintrag.

Eine deutliche Erhöhung des maximalen Wasserstoffeintrages wurde durch eine Umstellung auf die Magnetkreislumppe RM 2D erzielt. So war ein hydrodynamischer Betrieb bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 500 L h<sup>-1</sup> und einem hydraulischen Druck an  $p_{L,3}$  vor dem Entgasungstank von ~1,3 bar,ü möglich. An diesem Betriebspunkt war ein Wasserstoffeintrag von bis zu 80 mL<sub>N</sub> min<sup>-1</sup> möglich. Somit ermöglichte eine Erhöhung des hydraulischen Druckes um den Faktor ~2,3 bei gleichem Flüssigkeitsvolumenstrom eine Erhöhung des Wasserstoffeintrages um einen ähnlichen Faktor von ~2,2.

In Abbildung 43 sind neben dem hydraulischen Druck und dem je hydrodynamischen Betriebspunkt maximal möglichen Wasserstoffeintrag auch der auf den Flüssigkeitsvolumenstrom (orange) und das Produkt aus Flüssigkeitsvolumenstrom und Flüssigkeitsdruck bezogene Wasserstoffeintrag (lila) als spezifische Größen dargestellt. Der auf den Flüssigkeitsvolumenstrom bezogene Wasserstoffeintrag stieg bei steigendem hydraulischem Druck von links nach rechts an. Bezieht man den maximalen Wasserstoffeintrag auf das Produkt aus Flüssigkeitsvolumenstrom und hydraulischem Druck, so ergab sich im Bereich der hohen Wasserstoffeinträge ein relativ stabiler spezifischer H<sub>2</sub>-Eintrag von ungefähr 7,5 mL<sub>N</sub> L<sup>-1</sup> bar,ü<sup>-1</sup>.

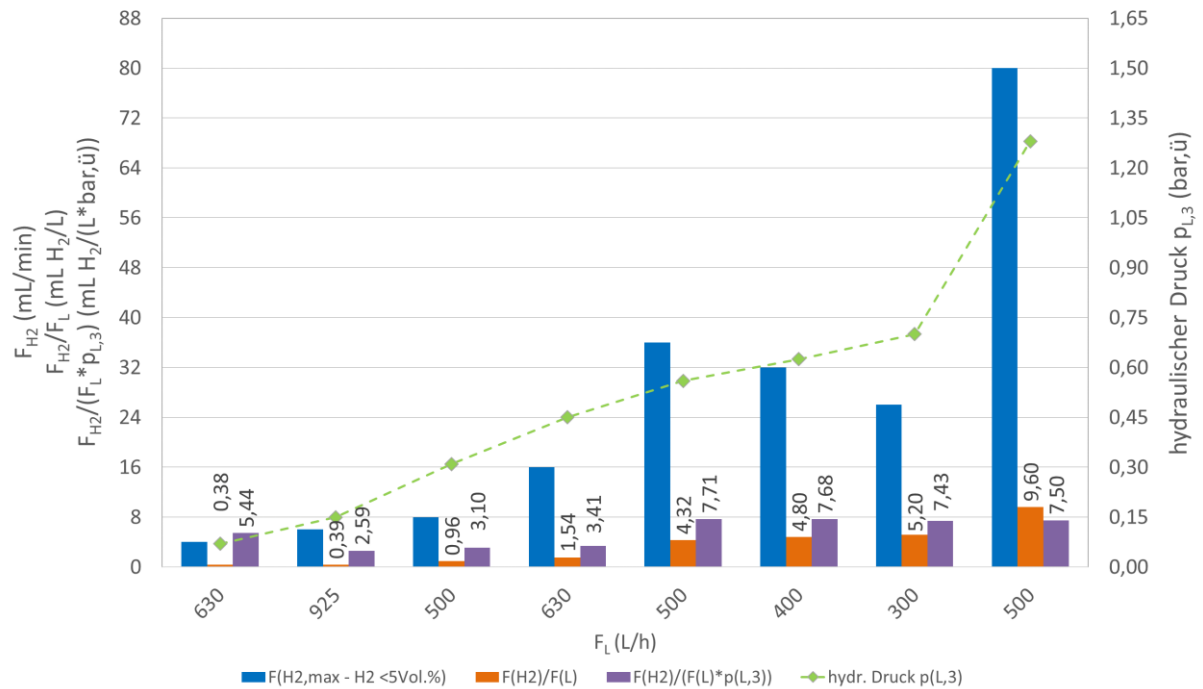


Abbildung 43: Einfluss des Flüssigkeitsvolumenstroms FL und des hydraulischen Druckes p<sub>L,3</sub> auf den maximal eingetragenen Wasserstoffvolumenstrom (blau) bei einem Wasserstoffproduktgasanteil unter 5 Vol.% im Betrieb mit der Magnetkreiselpumpe Renner RM 2 (Datensätze 1 bis 7) und Renner RM 2D (Datensatz 8 ganz rechts). Zusätzlich zum maximalen H<sub>2</sub>-Eintrag (blau) sind der auf den Flüssigkeitsvolumenstrom bezogene H<sub>2</sub>-Eintrag (orange) und der auf das Produkt aus Flüssigkeitsvolumenstrom und hydraulischem Druck bezogene H<sub>2</sub>-Eintrag (lila) dargestellt.

In Tabelle 6 sind auf Basis des höchsten Wasserstoffeintrages aus Abbildung 43 spezifische Eduktgaseinträge und Methanbildungsraten aufgeführt. Die Methanbildungsraten ergeben sich aus dem Produkt des gemessenen Produktgasvolumenstroms und dem ebenfalls gemessenen Methanproduktgasanteil. Der so berechnete Methanvolumenstrom wurde dann entweder auf die Membranfläche oder auf ein repräsentatives Flüssigkeitsvolumen bezogen.

Tabelle 6: Bisher erzielte maximale spezifische Methanbildungsraten für das neuentwickelte Verfahrenskonzept zur biologischen ex-situ Methanisierung mit Membran-basiertem Eduktgaseintrag unter Angabe der jeweils eingebrachten spezifischen Wasserstoff- und Kohlendioxidmengen.

		pro Stunde	pro Tag
<b>Flächen-spezifische/r<sup>#</sup></b>	H <sub>2</sub> -Eintrag	14,69 L <sub>N</sub> /(m <sup>2</sup> *h)	352,59 L <sub>N</sub> /(m <sup>2</sup> *d)
	CO <sub>2</sub> -Eintrag	3,87 L <sub>N</sub> /(m <sup>2</sup> *h)	92,79 L <sub>N</sub> /(m <sup>2</sup> *d)
	<b>Methanbildungsrate</b>	<b>3,49 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>/(m<sup>2</sup>*h)</b>	<b>83,66 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>/(m<sup>2</sup>*d)</b>
<b>Modulvolumen-spezifische/r<sup>*</sup></b>	H <sub>2</sub> -Eintrag	7,35 L <sub>N</sub> /(L*h)	176,29 L <sub>N</sub> /(L*d)
	CO <sub>2</sub> -Eintrag	1,93 L <sub>N</sub> /(L*h)	46,39 L <sub>N</sub> /(L*d)
	<b>Methanbildungsrate</b>	<b>1,74 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>/(L*h)</b>	<b>41,83 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>/(L*d)</b>
<b>Flüssigvolumen-spezifische/r<sup>**</sup></b>	H <sub>2</sub> -Eintrag	0,4 L <sub>N</sub> /(L*h)	9,60 L <sub>N</sub> /(L*d)
	CO <sub>2</sub> -Eintrag	0,11 L <sub>N</sub> /(L*h)	2,53 L <sub>N</sub> /(L*d)
	<b>Methanbildungsrate</b>	<b>0,095 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>/(L*h)</b>	<b>2,28 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub>/(L*d)</b>

<sup>#</sup>bezogen auf die Membranoberfläche des gaseintragenden Berghof-Moduls von etwa 0,325 m<sup>2</sup>

<sup>\*</sup>Bezogen auf das Flüssigkeitsvolumen im Inneren der Membranröhrchen als reaktives Volumen unter Annahme, dass das Volumen der Flüssigkeitsvorlage im Entgasungsbehälter im Verhältnis zum Volumen in den Membranmodulen verringert werden könnte

<sup>\*\*</sup>Bezogen auf das gesamte Flüssigkeitsvolumen im Reaktionssystem

Weitere Einflussgrößen auf die ex-situ Methanisierung im neuentwickelten Verfahrenskonzept werden im nachfolgenden Abschnitt thematisiert. Dazu gehören beispielsweise die Membranalterung, der mögliche Einsatz statischer Mischer zur weiteren Erhöhung des Gaseintrages und die Verlängerung der hydraulischen Verweilzeit der Flüssigkeit, bevor sie zurück in den Entgasungstank gefördert wird.

#### 6.4.4 Weitere Einflussfaktoren auf die Umsetzung von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> im Invers-Membranreaktor

In Kapitel 6.4.3 wurde der Einfluss des Flüssigkeitsvolumenstroms und des hydraulischen Druckes auf die Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid im Detail beschrieben. Nachfolgend sollen weitere Einflussgrößen betrachtet werden, die im Verlauf der Untersuchung des neuentwickelten Verfahrenskonzeptes von Bedeutung waren. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 44 ein Ausschnitt aus dem Gesamtprozessverlauf dargestellt, der zur Beurteilung folgender Einflüsse herangezogen werden soll:

- Membranalter durch Vergleich einer neuen (Membran 2) und einer bereits gebrauchten Berghofmembran (Membran 1) inklusive eines Rückspülversuches an der gealterten Membran (Zeitraum von 97 bis 191 Tage),
- Einsatz eines statischen Mischers in einem neuen Membranmodul (Membran 3) zwischen Tag 192 und Tag 240,
- Einfluss einer verlängerten hydraulischen Verweilzeit durch eine Anpassung der Reihenfolge von Berghof- und MEMOS-Membranmodul ab Tag 241, wobei die zirkulierende Flüssigkeit zuerst im Berghof-Modul mit Eduktgasen angereichert und anschließend durch das MEMOS-Modul gefördert wird bevor es in den Entgasungstank gelangt.

Der Ex-situ-Methanisierungsprozess auf der Grundlage des Berghof Crossflow-Ultrafiltrationsmembranmoduls wurde bereits 97 Tage betrieben, bevor Untersuchungen zur Beurteilung der Membranalterung erfolgten. Im weiteren Verlauf wurden das bereits in Gebrauch befindliche und zwei neue Membranmodule verglichen. Die Methankonzentration im produzierten Produktgas lag fast über den gesamten Versuchsausschnitt bei über 90 Vol.% (vgl. Produktgaszusammensetzung für den gesamten Untersuchungszeitraum in Abbildung 38). Produktgaszusammensetzungen, die eine deutliche Abnahme des CH<sub>4</sub>-Gehalts bei gleichzeitiger Zunahme des Stickstoffgehaltes zeigten, resultierten aus Umbaumaßnahmen des Systems. Änderungen der Produktgaszusammensetzung durch einen steigenden Wasserstoffanteil wiesen auf eine Überladung des Reaktionsmediums mit Eduktgas hin.

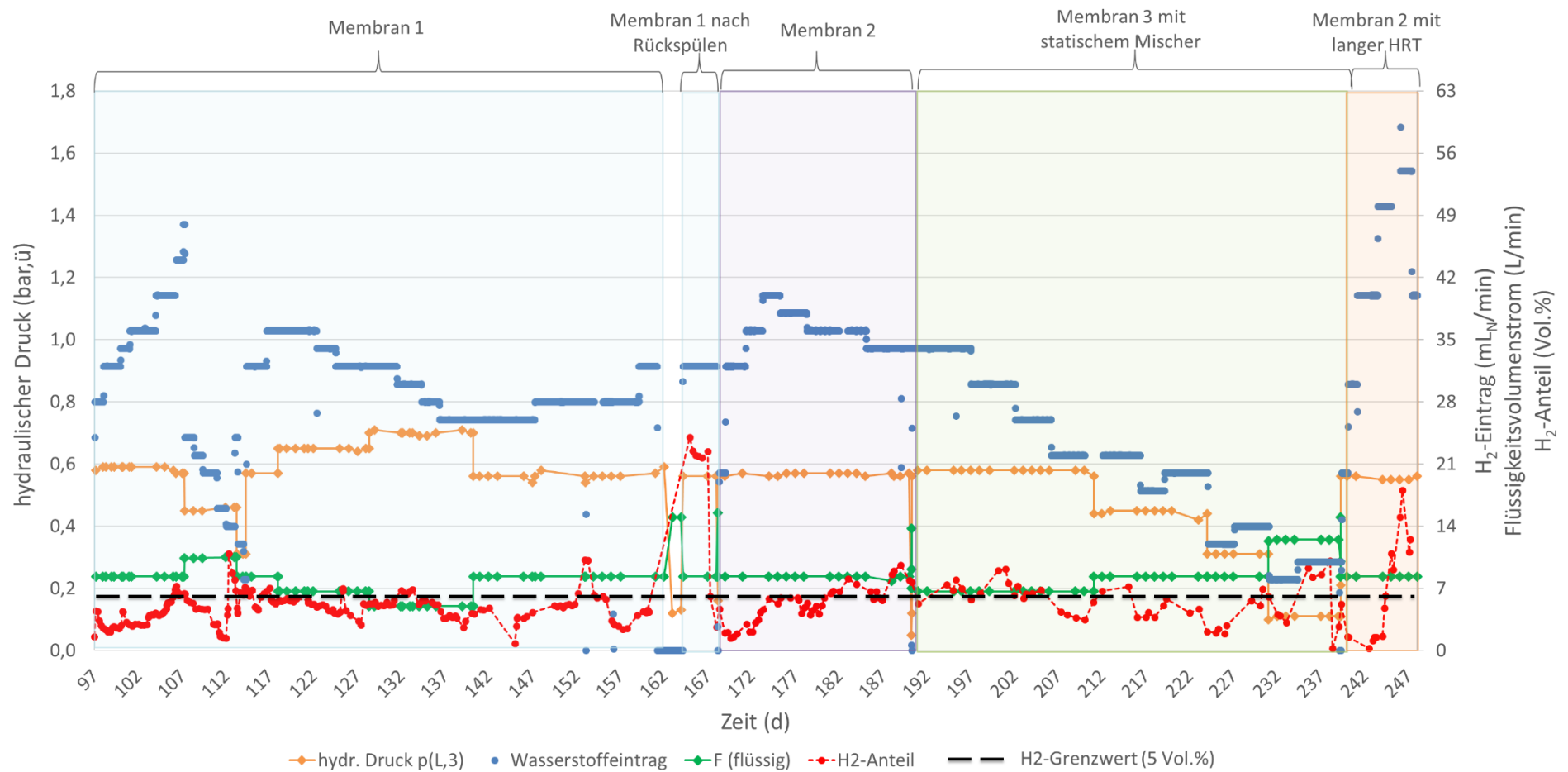


Abbildung 44: Ausschnitt aus dem Gesamtprozessverlauf zur Untersuchung des Unterschiedes zwischen einer neuen (Membran 2) und einer bereits im Einsatz befindlichen Berghof-Membran (Membran 1), sowie eines Rückspürens, dem Einsatz eines statischen Mixers und einer verlängerten hydraulischen Verweilzeit (HRT).



## Einfluss des Membranalters und des Rückspülers (engl. Backwashing)

Das Berghof-Membranmodul war in der dargestellten Versuchsreihe bereits etwa 5,5 Monate in Betrieb bevor Untersuchungen zum Einfluss eines Rückspülers durchgeführt wurden. Zusätzlich war das Membranmodul bereits mindestens 3 Monate vorher im Teststand verbaut. Somit betrug die Gesamtbetriebszeit für das Berghof-Modul insgesamt etwa 8,5 Monate ohne besondere Reinigungsschritte. Um einen möglicherweise gebildeten Biofilm auf der Membranoberfläche zu entfernen, der zu einer reduzierten Gasumsetzung führte, wurde zwischen Tag 162 und 165 eine Rückspülung durchgeführt, um deren Einfluss auf die Systemleistung zu bewerten. Zum Rückspülen wurde Filtrat aus dem Versuchsstand verwendet, das zuvor über das MEMOS-Modul abgetrennt wurde. Nach dem Rückspülen mit Filtrat war keine Erhöhung der Systemleistung zu beobachten. Der Eduktgasumsatz am gealterten Berghof-Modul war zum Zeitpunkt des Austausches im Vergleich zur höchsten Umsatzrate bei gleichem flüssigkeitsseitigen Betriebszustand um etwa 22 % reduziert (vgl. Abbildung 45). Aus diesem Grund wurde an Tag 167 die gealterte Berghof-Membran durch ein neues Berghof-Modul ersetzt. Die Mesoporen des gealterten Membranmoduls könnten verstopft sein, so dass ein weiteres Reinigungsverfahren mit chemischen Mitteln erforderlich ist. Die chemische Reinigung der Berghof-Membranmodule stellt einen standardisierten Prozess dar und ist in ihrem klassischen Einsatz im Bereich der Klärung von Abwässern etabliert.

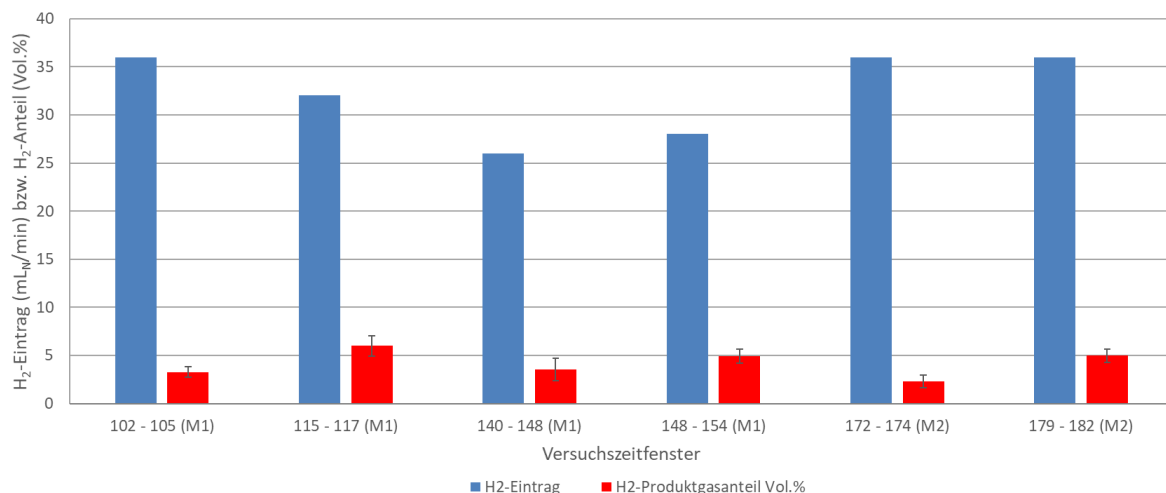


Abbildung 45: Vergleich der H<sub>2</sub>-Eduktgaseintrages (blau) und des mittleren H<sub>2</sub>-Produktgasanteils (rot) für verschiedene Versuchszeitfenster mit dem gealterten Berghof-Membranmodul M1 und dem neuen Berghof-Membranmodul M2.

Mit dem neuen Berghof-Membranmodul konnten nach einer Stabilisierungsphase vergleichbare H<sub>2</sub>-Einträge erzielt werden und die Systemleistung für den Betriebspunkt mit einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 500 L h<sup>-1</sup> (8,3 L min<sup>-1</sup>) und ~0,57 bar<sub>ü</sub> an p<sub>L,3</sub> reproduziert werden. Das bedeutet, dass das Berghof-Membranmodul in der Konfiguration mit der Pumpe RM 2 und einer kurzen hydraulischen Verweilzeit HRT von ~5,47 s in der Lage war bei einem H<sub>2</sub>-Eintrag von 36 mL H<sub>2</sub> min<sup>-1</sup> ein Produktgas mit der angestrebten Gaszusammensetzung zu erreichen. Das Produktgas bestand aus ~93,5 Vol.% CH<sub>4</sub>, ~2,3 Vol.% H<sub>2</sub> und ~4,0 Vol.% CO<sub>2</sub>.

## Auswirkung der Erhöhung der hydraulischen Verweilzeit auf die Gasumwandlung

Im Untersuchungszeitfenster zwischen 240 und 250 Tagen wurde der Einfluss der hydraulischen Verweilzeit (*hydraulic retention time* HRT) auf die Gasumwandlung für den Betriebszustand mit einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 8,3 L min<sup>-1</sup> und einem Flüssigkeitsdruck p<sub>L,3</sub> von ~0,56 bar<sub>ü</sub> untersucht. Das Prozessschema ist in Abbildung 25 B gezeigt. Die Installation der Berghof-Membran vor dem Memos-Modul führte zu einem erhöhten Flüssigkeitsvolumen von zusätzlich ungefähr ~0,76 L

(zusätzlich 1,2 m Schlauch und inneres Volumen im Memos-Membran) zwischen dem Gaseintragemodul und dem Entgasungstank, das für die methanogene Aktivität bei erhöhtem Flüssigkeitsdruck zur Verfügung stand. Dies führte nach Gleichung 5 zu einer Verdoppelung der HRT von 5,47 auf 10,96 s.

*Gleichung 5: Berechnung der hydraulischen Verweilzeit nach Umstellung der Membranmodul-Reihenfolge zur Erhöhung der Reaktionszeit zwischen Gaseintrag und Entgasungstank.*

$$HRT = \frac{V_{L,Berghof} + V_{L,Schlauch} + V_{L,Memos}}{F_L} * 60$$

HRT: hydraulische Verweilzeit (*hydraulic retention time*) (s)

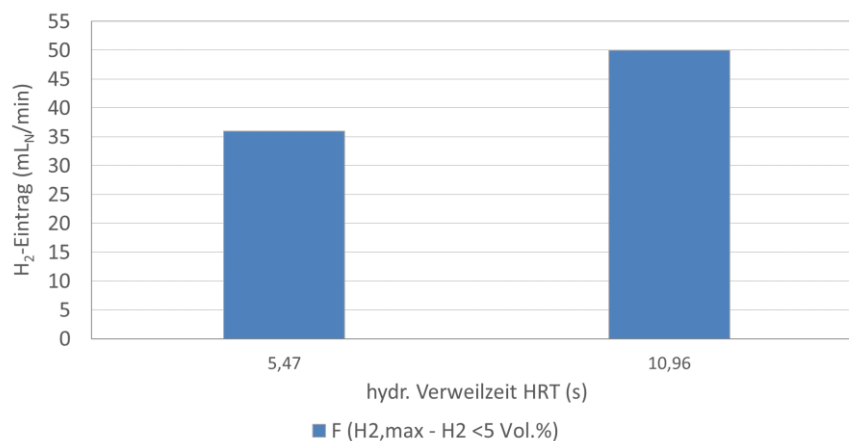
$V_{L,Berghof}$ : Flüssigkeitsvolumen im Berghof-Modul ~0,653 L

$V_{L,Memos}$ : Flüssigkeitsvolumen im Memos-Modul ~0,603 L

$V_{L,Schlauch}$ : Flüssigkeitsvolumen im Schlauch ~0,265 L

$F_L$ : Flüssigkeitsvolumenstrom ~8,3 L/min

In Abbildung 46 ist die Auswirkung auf den maximalen Wasserstoffeintrag gezeigt, bei dem der Wasserstoffproduktgasanteil unter 5 Vol.% lag. Eine längere HRT erhöhte die Umwandlung der Eduktgase bis zu einem maximalen H<sub>2</sub>-Eintrag von 50 mL<sub>N</sub> min<sup>-1</sup>. Das entsprach einer Steigerung um fast 40 % im Vergleich zur Anordnung der Membranen mit kürzerer Verweilzeit.



*Abbildung 46: Einfluss der hydraulischen Verweilzeit auf den maximal möglichen H<sub>2</sub>-Eintrag für einen H<sub>2</sub>-Produktgasanteil von unter 5 Vol.%.*

### **Einfluss eines statischen Mischers auf die Umsetzung von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>**

In Kapitel 6.4.1 wurde bereits beschrieben, dass die Verwendung statischer Mischer zur Erhöhung der Durchmischung im gaseintragenden Membranmodul aufgrund des erhöhten Druckverlustes bei gleicher Einstellung der Ventile V1 und V2 zu einem geringeren Flüssigkeitsvolumenstrom führt (vgl. Abbildung 37). Aus diesem Grund ist die Einstellung exakt gleicher hydrodynamischer Betriebspunkte hinsichtlich Flüssigkeitsvolumenstrom und Flüssigkeitsdruck an  $p_{L,3}$  mit dem leeren Membranmodul im Vergleich zum gleichen Membranmodul mit statischen Mixern unter Verwendung der Pumpe RM 2 nur in einem recht kleinen Betriebsbereich möglich. In Abbildung 47 sind mehrere Betriebspunkt aus dem Betrieb mit und ohne statische Mischer hinsichtlich des maximal möglichen Wasserstoffeintrages für einen Wasserstoffproduktgasanteil unter 5 Vol.% zusammengefasst. Dabei wurde ein hinsichtlich Flüssigkeitsvolumenstrom und Flüssigkeitsdruck exakt vergleichbarer hydrodynamischer Betriebszustand mit 500 L h<sup>-1</sup> und einem Druck an  $p_{L,3}$  von 0,31 bar<sub>ü</sub> eingestellt (vgl. Balken 3 und 4 in Abbildung 47). Es ist zu erkennen, dass der Einsatz statischer Mischer an diesem Betriebspunkt einen erhöhten Wasserstoffeintrag ermöglichte. Im Vergleich zu Betrieb ohne statische Mischer konnte der

Wasserstoffeintrag von 8 auf 12 mL<sub>N</sub> min<sup>-1</sup> gesteigert werden. In Abbildung 47 sind weitere Betriebszustände dargestellt, die auf den positiven Einfluss der statischen Mischer auf den Wasserstoffumsatz hinweisen. Der Wasserstoffeintrag unter Verwendung des statischen Mischer konnte bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 750 L h<sup>-1</sup> und geringerem Druck an p<sub>L,3</sub> im Vergleich zum leeren Membranmodul und einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 925 L h<sup>-1</sup> von 6 auf 8 mL<sub>N</sub> min<sup>-1</sup> erhöht werden. Eine Erhöhung des Hydraulischen Druck führte ebenfalls zu einem gesteigerten Wasserstoffeintrag. Beim Einsatz der statischen Mischer konnte bei vergleichbaren Druck von 0,45 bar,ü an p<sub>L,3</sub> trotz eines auf 500 L h<sup>-1</sup> reduzierten Volumenstroms eine höherer Wasserstoffeintrag von 20 mL<sub>N</sub> min<sup>-1</sup> erreicht werden, während bei diesem Druck und einem höheren Flüssigkeitsvolumenstrom von 630 L h<sup>-1</sup> am leeren Membranmodul ein Wasserstoffeintrag über 16 mL<sub>N</sub> min<sup>-1</sup> zu einem Wasserstoffproduktgasanteil über 5 Vol.% führte.

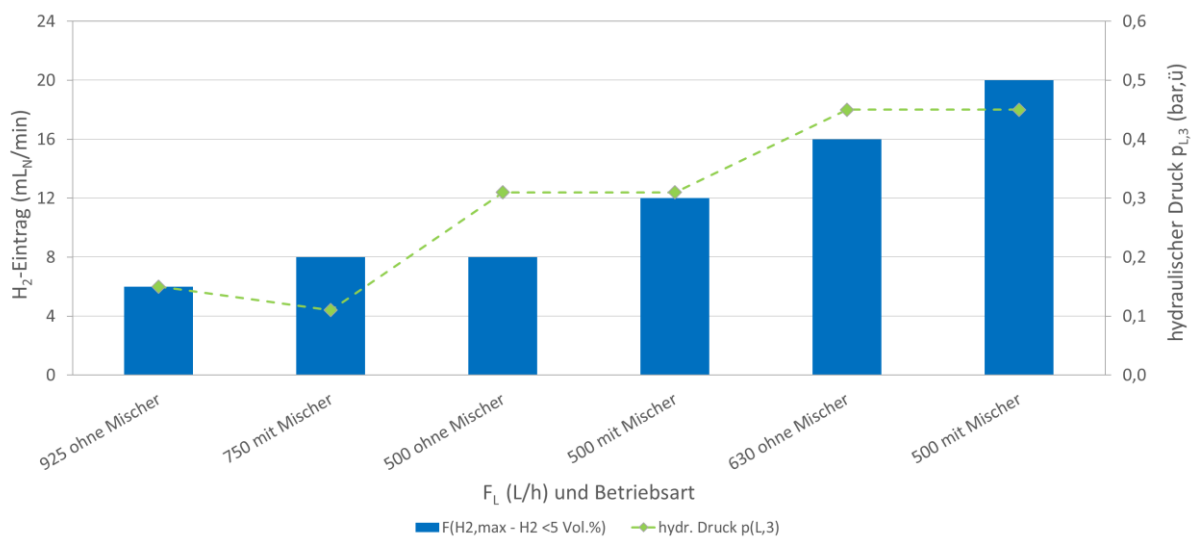


Abbildung 47: Vergleich ähnlicher hydrodynamischer Betriebspunkte mit und ohne Einsatz statischer Mischer im gaseintragenden Berghof-Membranmodul bei Betrieb mit der Pumpe RM 2 und Membranreihenfolge mit kurzer Verweilzeit (HRT).

## 7 Ergebnisse und Diskussion zur Biomethanisierung im Kreislauf mit Gegenstromblasensäule (AP4 – AP6)

In Kapitel 6.4 wurde das neuentwickelte Verfahrenskonzept zur biologischen ex-situ Methanisierung vorgestellt, das auf dem Eduktgaseintrag über ein kommerzielles Ultrafiltrationsmembranmodul basiert, durch welches Faulschlamm aus einem Faulturm einer Kläranlage kontinuierlich zirkuliert wird. Das Verfahrenskonzept besteht durch seine flexiblen Einstellungsmöglichkeiten und speziell den hohen Eduktgasumsatz ohne Gaszirkulation. Als besonders vorteilhaft hat sich bei dessen Untersuchung die Einstellung höherer hydraulischer Drücke herausgestellt. Ein weiterer Vorteil des in Kapitel 6.4 vorgestellten Verfahrenskonzeptes kann seine modulare Bauweise sein. Bei Bedarf lässt sich die Anlagenkapazität durch die Ergänzung weiterer Membranmodule relativ einfach erweitern. Demgegenüber stehen gewisse Investitionskosten, die für die Anschaffung zusätzlicher Membranmodule anfallen würden.

Aufgrund der Kosten für die Membranmodule wurde ein weiteres neues Verfahrenskonzept für die biologische Methanisierung erarbeitet, bei dem im Wesentlichen der hydrostatische Druck einer Wassersäule zur Erhöhung der Löslichkeit von Wasserstoff genutzt werden soll. Das Verfahrenskonzept basiert auf zwei separaten Säulen mit einer jeweiligen Höhe von 10 m, die unten und oben über eine Verrohrung verbunden sind. Die Zirkulation der Flüssigkeit wird durch eine Pumpe in der unteren Rohrverbindung erreicht. Die technische Ausführung des Pilotreaktors wird in Abschnitt 7.1 beschrieben.

### 7.1 Biomethanisierung im Kreislauf mit Gegenstromblasensäule – Aufbau und Betriebsweise

Im Rahmen des Forschungsvorhabens BioMeth wurde eine weitere innovative Versuchsanlage zur in-situ bzw. ex-situ Methanisierung entwickelt und im Pilotmaßstab gebaut. Die fertige Versuchsanlage ist in Abbildung 48 gezeigt und besteht aus zwei 10 m hohen Reaktoren, dem Begasungs- und Entgasungs-Reaktor, mit einem Innendurchmesser von jeweils 270 mm und insgesamt ca. 1 m<sup>3</sup> Flüssigkeitsvolumen.



Abbildung 48: Fertiger Versuchsstand, (links) Rohr Entgasungs-Reaktor, (rechts) Rohr Begasungs-Reaktor.

Abbildung 49 zeigt das Fließschema der Versuchsanlage. Mithilfe einer Magnetkreislumpumpe wird die Flüssigkeit stets vom Begasungs- zum Entgasungs-Reaktor über eine Verbindung der beiden Reaktoren unten und oben im Kreis gepumpt, dabei können mithilfe des Bypasses Durchflüsse im Bereich von 1 – 5 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> realisiert werden. Das Methan wird in gelöster Form mit dem Flüssigkeits-Volumenstrom vom Begasungs-Reaktor in den Entgasungs-Reaktor gefördert, wo es dann langsam mit nach oben sinkendem hydrostatischem Druck oben aus der Flüssigkeit entgasen soll. Hier wird der Druck (PI #01) und der Volumenstrom (FQ #01, Ritter Trommel-Gaszähler TG 1, 2 – 100 L h<sup>-1</sup>) des Produktgases gemessen.

Die Flüssigkeit kann mit Hilfe einer Heizung bis 50 °C temperiert werden. Die Temperaturregelung erlaubt eine Regelgenauigkeit von ± 1 °C. Zur Regelung der Temperatur wurde in der Rückführung zwischen Begasungs- und Entgasungs-Reaktor ein PT100 (TI #01) und jeweils ein PT100 nach (TI #02) und vor (TI #03) der Heizung installiert. Zwei weitere PT100 messen die Rohraußentemperatur (TI #04) und die Umgebungstemperatur (TI #05).

Über die Druckdifferenz zwischen Kopfraum (PI #02) des Begasungs-Reaktors und Rückführung (PI #03) zwischen den beiden Reaktoren wird der Füllstand im Begasungs-Reaktor ermittelt. Mit Hilfe der Schlauchpumpen (Watson Marlow 323Du) zur Rückführung des ungelösten Gases wird der Füllstand im Begasungs-Reaktor geregelt.

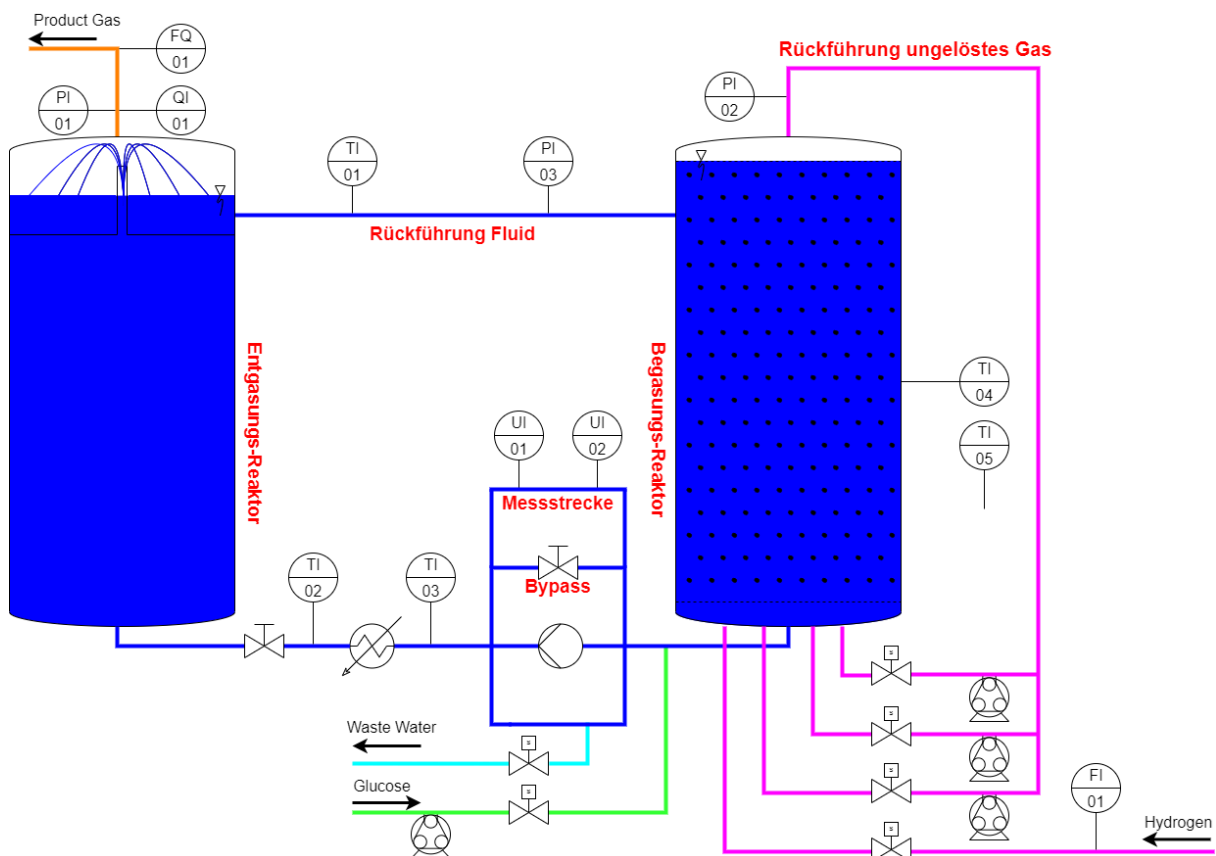


Abbildung 49: Fließschema der Versuchsanlage zur biologischen Methanisierung in einer Gegenstromblasensäule.

Glucose kann über eine Schlauchpumpe zugefüttert werden. Um das Flüssigkeitsvolumen konstant zu halten, kann über eine Abwassermembran Wasser abgeschieden und aus dem System entnommen werden.

Im Begasungs-Reaktor wird der Biomasse Wasserstoff zugeführt. Der Wasserstoff wird direkt unten im Begasungs-Reaktor hinzugefügt. Durch den hydrostatischen Druck am Blasensäulenboden soll die

erhöhte Löslichkeit des Gases genutzt werden. Die zugeführte Menge soll über einen H<sub>2</sub>-Durchflussmesser (FI #01, Vögtlin) gemessen werden. Zur weiteren Erhöhung des Stoffübergangs durch eine Verlängerung der Verweilzeit der Wasserstoffgasblasen wurde der Begasungs-Reaktor mit Raschig-Ringen bzw. Füllkörpern (vgl. Abbildung 50) befüllt.



Abbildung 50: Füllkörper.

Die Begasung erfolgt über 4x Begaser, welche über jeweils ein Magnetventil angesteuert werden können. Diese können in unterschiedlichen Konfigurationen an die Rückführung des ungelösten Gases oder die Frischgaszufuhr angeschlossen werden. Abbildung 51 zeigt die Begaser zur H<sub>2</sub>-bzw. Luft-Zufuhr: Die Begaser bestehen aus einem PVC-Gehäuse mit Gasanschluss, einem O-Ring und einer Sinterplatte (SIPERM® R, Qualität R1, Porengröße 1 µm) zur Blasenbildung des Gases.

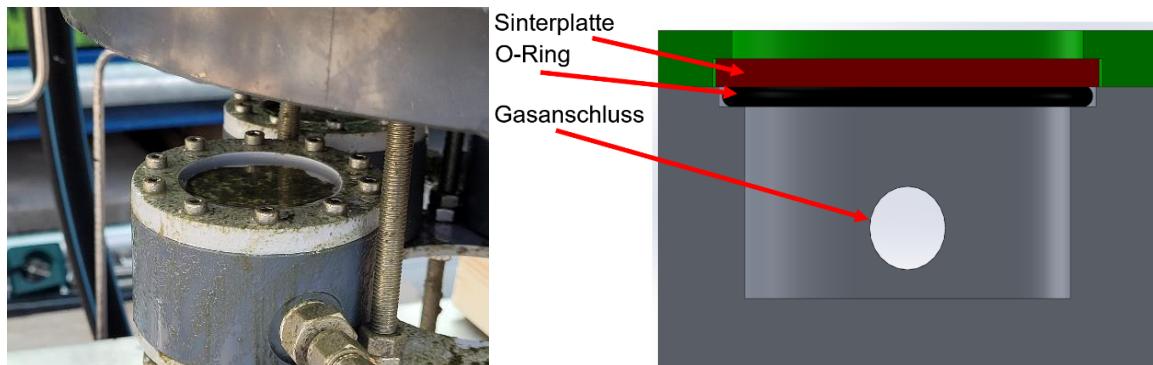


Abbildung 51: Begaser eingebaut (links) und Schema (rechts)

Abbildung 52 zeigt die Messstrecke, an welcher 2x pH-Sonden (UI #01 bzw. UI #02, SI Instruments) und bei Bedarf eine weitere Sonde über jeweils eine Schnellwechselarmatur einfach und schnell getauscht werden können. Des Weiteren können über einen Absperrhahn Flüssigkeitsproben entnommen werden.



Abbildung 52: Messstrecke mit Schnellwechselarmaturen und Absperrhahn.

Mithilfe einer Siemens S7-400 und einer ET200, wurde der Versuchsstand automatisiert.





Abbildung 53: Schaltschrank mit ET200

Es können insgesamt 5x Magnetventile, die Schlauch- und Magnetkreispumpe und die Heizung gesteuert werden. Alle verbauten Sensoren werden digital erfasst und deren Werte mitgeloggt. Mit Hilfe der Sensoren und Aktoren wurde eine Füllstandregelung, Temperaturregelung und diverse Sicherheitsmechanismen realisiert. Außerdem wurden verschiedene Abläufe zur Fütterung mit Glucose und H<sub>2</sub>-Zufuhr (Begasung) realisiert. Die Begasung kann zeitgesteuert oder in Abhängigkeit des H<sub>2</sub>-Anteils im Produktgas erfolgen.

Die Säule, in die das Eduktgas am Säulenboden eingetragen werden soll, ist in Abbildung 49 auf der rechten Seite dargestellt und befindet sich auf der Saugseite der Pumpe. Die Flüssigkeit strömt in der rechten Säule im Gegenstrom zu den dort aufsteigenden Gasblasen. Die Flüssigkeit soll sich mit den eingetragenen Eduktgasen möglichst bis zur am Säulenboden aufgrund des hydrostatischen Druckes erreichbaren Sättigungskonzentration anreichern. Bei einer 10 m hohen Wassersäule erhöht sich der Absolutdruck am Säulenboden auf etwa 2 bar, womit sich die Löslichkeit einer beliebigen Gaskomponente im Vergleich zum Atmosphärendruck bei konstanter Temperatur im Gleichgewicht gemäß dem Henry'schen Gesetz näherungsweise verdoppelt. Dieser Effekt sollte im neuentwickelten Verfahrenskonzept ausgenutzt werden, um die Verfügbarkeit von gelöstem Wasserstoff für die hydrogenotrophen *Archaeen* zu erhöhen. Am Säulenkopf der gaseintragenden Säule wurde eine Möglichkeit zur Gasrückführung vorgesehen, um nicht umgesetzten Wasserstoff zum Begaser zurück zu fördern. Ziel sollte im finalen Betrieb sein, dass eine möglichst geringer Zirkulationsvolumenstrom vom Kopf der Begasungssäule zum Säulenboden geführt wird, um damit Energiekosten für den Betrieb der Pumpe so gering wie möglich zu halten. Auf der anderen Seite muss der Gaseintrag ausreichend hoch gehalten werden, um den Stoffübergang aus der Gasblasen über die Phasengrenzfläche in die Flüssigkeit aufrecht zu erhalten.

Auf der linken Seite in Abbildung 49 ist die Entgasungssäule dargestellt. In dieser Säule strömt die Flüssigkeit nach oben bis zu einem Überlauf. In der Säule soll der Umsatz der gelösten Gaskomponenten Wasserstoff und Kohlendioxid soweit erfolgen, dass am Säulenkopf im Bereich des Überlaufs hauptsächlich Methan ausgasen kann und der Wasserstoffanteil wie bereits im ersten neuentwickelten Verfahrenskonzept kleiner 5 Vol.% beträgt. Nachfolgend wird ein kurzer Überblick zu den wesentlichen Betriebsparametern bei Blasensäulenreaktoren gegeben.

### 7.1.1 Grundlagen zu Blasensäulenreaktoren und wesentliche Betriebsparameter

Das neuentwickelte Verfahrenskonzept zur biologischen Methanisierung ist in seiner grundsätzlichen Betriebsweise ähnlich zu Blasensäulenreaktoren. Als wesentliche Einflussgrößen beim Betrieb von Blasensäulen gelten (Kraume 2020):

- die Gasleerrohrgeschwindigkeit  $v_g$  ( $\text{m s}^{-1}$  oder  $\text{cm s}^{-1}$ )

$$v_g = \frac{\dot{V}_g}{A_{\text{Rohrquerschnitt}}}$$

- der Gasvolumenanteil  $\varepsilon_g$

$$\varepsilon_g = \frac{V_g}{V_g + V_L} = \frac{H_{\text{begast}} - H_{\text{unbegast}}}{H_{\text{begast}}}$$

- die volumenspezifische Phasengrenzfläche  $a$

$$a = \frac{A_{\text{Blasen,gesamt}}}{V_{\text{flüssig,gesamt}}} = \frac{6 \cdot \varepsilon_g}{d_{32}}$$

- und die Flüssigkeitsleerrohrgeschwindigkeit  $v_L$ .

$$v_L = \frac{\dot{V}_L}{A_{\text{Rohrquerschnitt}}}$$

Der Gasvolumenanteil und die Gasleerrohrgeschwindigkeit sind im homogenen Blasenströmungsbereich bei Säulen mit einem Durchmesser von 0,3 m bis zu einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von etwa  $0,04 \text{ m s}^{-1}$  direkt proportional (Kraume 2020). Das neuentwickelte Verfahrenskonzept sollte im optimalen Fall bei deutlich geringeren Gasleerrohrgeschwindigkeiten betrieben werden, um die Pumpenenergie für die Gaszirkulation auf der Seite der Begasungssäule so gering wie möglich zu halten. Ebenfalls soll die Flüssigkeitsleerrohrgeschwindigkeit möglichst gering gehalten werden, um die erforderliche Pumpenenergie auf ein Minimum zu reduzieren. Da die Flüssigkeitsströmung dem Gaseintrag entgegengesetzt verläuft, könnte sie durch eine Reduktion der Gasblasenaufstiegsgeschwindigkeit jedoch auch einen positiven Einfluss bei höheren Flüssigkeitsleerrohrgeschwindigkeit auf den Stoffübergang haben.

### 7.1.2 Untersuchung des neuentwickelten Verfahrenskonzeptes zur Biomethanisierung im Kreislauf mit Gegenstromblasensäule am Beispiel des Lufteintrages

Das neuentwickelte Verfahrenskonzept mit den beiden gekoppelten Säulen und zirkulierendem Flüssigkeitsvolumenstrom sollte den hydrostatischen Druck im unteren Bereich der beiden Säulen dazu nutzen, eine höhere Gelöstgaskonzentration zu erzielen und diese den Mikroorganismen für die biologische Umsetzung verfügbar zu machen. Durch die Zirkulation der Flüssigkeit und den damit erreichten Druckwechsel sollte auf der anderen Seite ein Ausgasen des hergestellten Methangases bzw. der relativ zum Atmosphärendruck übersättigten Gaskomponente ermöglicht werden.

Aus diesem Grund wurden an dem neuentwickelten und gebauten Reaktorsystem Untersuchungen zum Stoffübergang unter Verwendung von Luft als Referenzgas durchgeführt. Das Schema zur Untersuchung ist in Abbildung 54 dargestellt. In die Begasungssäule wurde am Säulenfuß über Begaser ein Luftvolumenstrom eingetragen und der eingetragene Luftvolumenstrom am zur Atmosphäre geöffneten Säulenkopf mittels Balgengaszähler in regelmäßigen Zeitabständen quantifiziert. Aus dem



Begasungsvolumenstrom und der Rohrquerschnittsfläche wurde anschließend die Gasleerrohr-geschwindigkeit  $v_G$  berechnet. In die untere Messstrecke zwischen den beiden Reaktorsäulen, in der zusätzlich zum Atmosphärendruck der hydrostatische Druck der Wassersäulen vorherrschte, wurde eine amperometrische Messsonde zur Bestimmung der Gelöstsauerstoffkonzentration bzw. der Sauerstoffsättigung ( $pO_2$ ) eingebaut. Die Sauerstoffmesssonde wurde zuvor bei Atmosphärendruck und einer Flüssigkeitstemperatur von 30 °C kalibriert. Die am Sättigungspunkt bei Atmosphärendruck und 30 °C erreichbare Sauerstoffkonzentration entsprach damit einer Sauerstoffsättigung von 100 %. Die Messergebnisse im Versuchsstand geben somit relative Messwerte zu dem zuvor beschriebenen Kalibrierpunkt an. In der Messstrecke zwischen beiden Säulen und auf der Seite der Entgasungssäule waren keine Gasblasen zu beobachten. Gelingt es am Säulenfuß der Begasungssäule eine Gelöstsauerstoffkonzentration (und Gelöststickstoffkonzentration) deutlich über der Sättigungskonzentration bei Atmosphärendruck zu erreichen, sollte einerseits die Gelöstsauerstoffelektrode eine Sauerstoffsättigung von deutlich über 100 % anzeigen und andererseits sollte am Kopf des Entgasungs-Reaktors ein Gasvolumenstrom  $Q_{\text{Produktgas}}$  zu messen sein, der durch ein Ausgasen der relativ zu Atmosphärendruck gasübersättigten Flüssigkeit zustande kommt. Das Gasvolumenstrom  $Q_{\text{Produktgas}}$  am Entgasungs-Reaktor wurde mit einem Trommelgaszähler der Fa. Ritter bestimmt. Im optimalen Fall gast die Flüssigkeit am Überlauf am Kopf des Entgasungs-Reaktor bis auf die Sättigungskonzentration bei Atmosphärendruck aus.

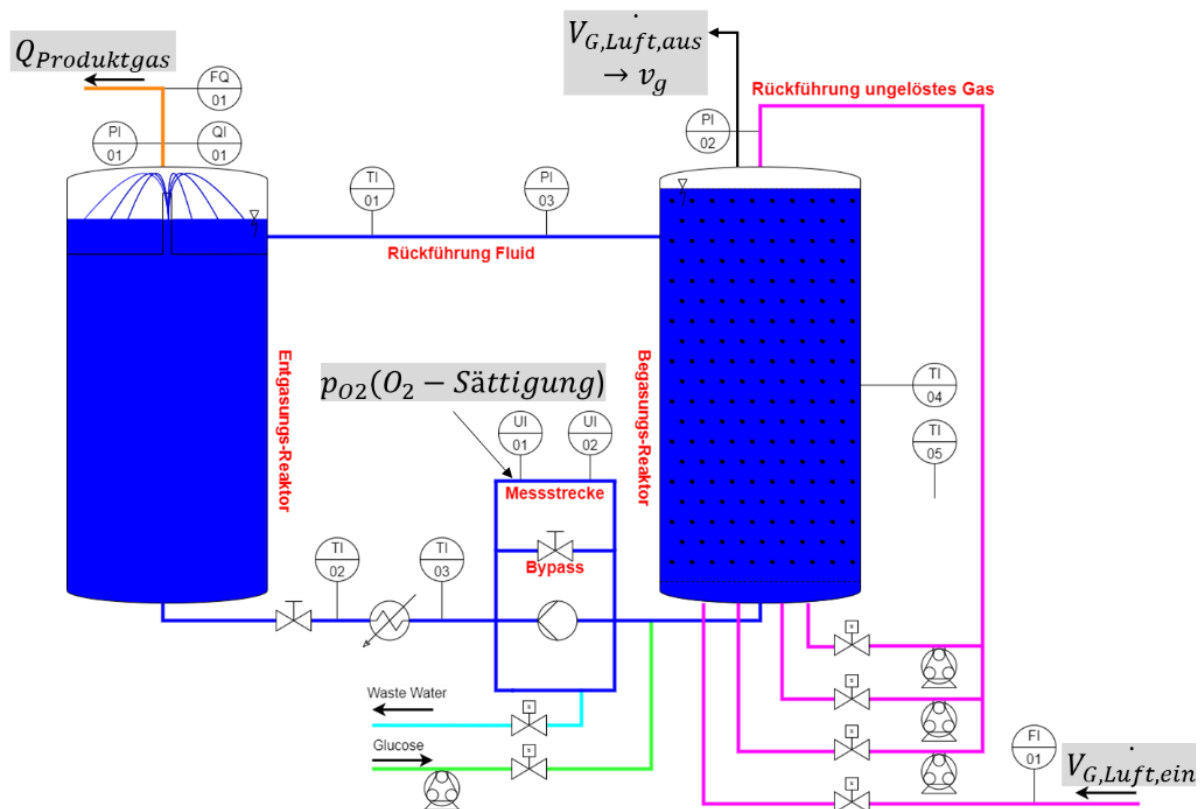


Abbildung 54: Schema zur Untersuchung des Stoffübergangs am neuentwickelten Reaktorsystem (A) und Versuchsstand (B).

Für den Kalibrierpunkt der Sauerstoffmessaufbau lässt sich die zugehörige Sättigungskonzentration des Gelöstsauerstoff basierend auf dem Henry'schen Gesetz nach Gleichung 6 berechnen.

*Gleichung 6: Berechnung der Gelöstsauerstoffkonzentration für den Kalibrationspunkt der Sauerstoffmesssonde.*

$$c_{O_2, gesättigt, Kal.} = \frac{X_{O_2} \cdot (p_{Luft} - p_{Wasserdampf})}{p_N} \cdot \alpha \cdot \frac{M_{O_2}}{V_{O_2}}$$

$c_{O_2, gesättigt, Kal.}$ : Sättigungskonzentration an Sauerstoff zum Zeitpunkt der Kalibrierung (mg/L)

$X_{O_2}$ : Sauerstoffanteil in der eingetragenen Luft (0,2095)

$p_{Luft}$ : Luftdruck am Tag der Kalibrierung (103,0 kPa)

$p_{Wasserdampf}$ : Wasserdampfpartialdruck bei der Kalibrationstemperatur (4,24 kPa bei 30 °C)

$p_N$ : Normaldruck (101,3 kPa)

$\alpha$ : Absorptionskoeffizient für Wasser (26,16 bei 30 °C)

$M_{O_2}$ : Molmasse von Sauerstoff (32 g/mol)

$V_{O_2}$ : Molvolumen von Sauerstoff (22,414 L/mol)

Nach Gleichung 6 betrug die Gelöstsauerstoffkonzentration am Sättigungspunkt zum Zeitpunkt der Kalibrierung 7,628 mg L<sup>-1</sup>. Diese Konzentration entspricht bei der Messwertangabe der Sauerstoffmessaufbau entsprechend einem Wert von 100 %. Da bei der Begasung mit Luft auch Stickstoff in Lösung geht und auf der anderen Seite am Kopf des Entgasungsreaktors wieder ausgasen sollte, würde die Gelöststickstoffkonzentration am Sättigungspunkt zum Zeitpunkt der Kalibrierung nach Wilhelm *et al.* abgeschätzt (Wilhelm *et al.* 1977). Die Stickstoffkonzentration zum Zeitpunkt der Kalibrierung betrug ungefähr 13,34 mg L<sup>-1</sup>.

Während der Messung der Sauerstoffsättigung in der Messstrecke zwischen den beiden Reaktionssäulen wurde angenommen, dass sich die Anreicherung mit Stickstoff vergleichbar zur Anreicherung mit Sauerstoff verhält. Aus der gemessene Sauerstoffsättigung wurden anschließend die Sauerstoff- und Stickstoffkonzentration berechnet. Die Differenz zwischen der berechneten Konzentration an gelöstem Sauerstoff bzw. Stickstoff am Säulenfuß und der Sättigungskonzentration für beide Komponenten am Säulenkopf des Entgasungs-Reaktors ergibt zusammen mit dem am Säulenkopf vorbeiströmenden Flüssigkeitsvolumenstrom die maximal mögliche Massenstrom an ausgasender Luft. Teilt man diesen Massenstrom noch durch die Dichte von Luft, erhält man den maximal möglichen Produktgasvolumenstrom unter Annahme einer vollständigen Ausgasung am Säulenkopf des Entgasungs-Reaktors.

In Abbildung 55 sind die Ergebnisse der Messung der Sauerstoffsättigung relativ zur Kalibrierung bei 30 °C und Atmosphärendruck in Abhängigkeit der Gasleerrohrgeschwindigkeit dargestellt. An jedem Untersuchungstag wurde vor dem Start der Gaszufuhr an der Begasungssäule die Sauerstoffsättigung im unbegasteten Zustand gemessen. Da die Kalibrierung der Sauerstoffelektrode bei 30 °C erfolgte und der Versuchstand im Mittel auf etwa 26 °C temperiert war, war bei vollständiger Entgasung der Flüssigkeit auf die Sauerstoffsättigung bei Atmosphärendruck eine Sauerstoffsättigungswert knapp über 100 % zu erwarten. Das entspricht den an den meisten Versuchstagen gemessenen Sättigungswert. Ungefähr 30 Minuten nach dem Start des Gaseintrages wurde an der Sauerstoffmesssonde eine stabile Sauerstoffsättigung angezeigt, die jedoch eine Varianz von etwa 5 % zeigte. Bei höheren Gaseinträgen erfolgte die Einstellung stabiler Messwerte an der Sauerstoffmesssonde und speziell bei der Bestimmung des Produktgasvolumenstromes schneller. Aus Abbildung 55 ist zu erkennen, dass mit dem Verfahrensansatz eine deutliche Anreicherung der Flüssigkeit mit Gas bereits bei niedrigen Gasvolumenströmen zu erreichen ist. Bereits bei Gasleerrohrgeschwindigkeiten im Bereich von 0,05 cm s<sup>-1</sup> wurde eine Erhöhung der Sauerstoffsättigung auf 150% relativ zu Atmosphärendruck bei 30°C beobachtet. Bei einer Wassersäule von ungefähr 9 m entspricht das etwa 75 % der bei einem

Absolutdruck von  $\sim 1,9$  bar am Säulenfuß maximal möglichen Sättigungskonzentration. Eine weitere Erhöhung der Sättigungskonzentration ist durch Steigerung der Gasleerrohrgeschwindigkeit möglich.

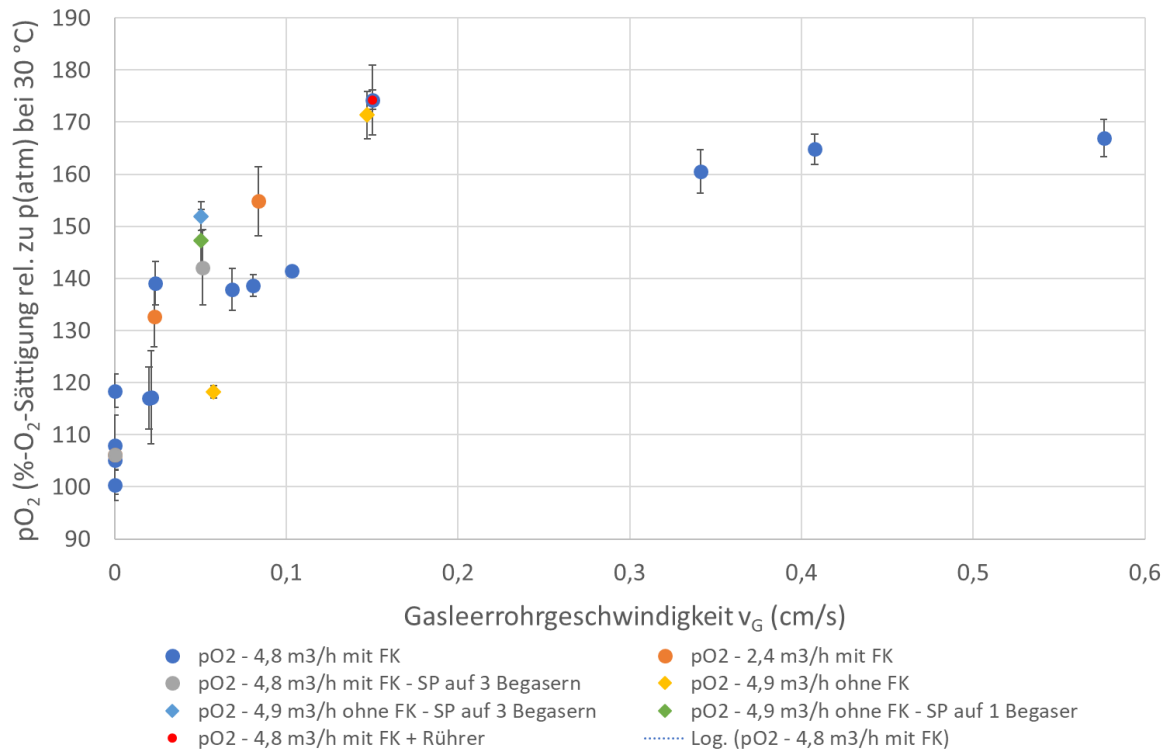


Abbildung 55: Einfluss der Gasleerrohrgeschwindigkeit auf die relative Sauerstoffsättigung im neuentwickelten Verfahrenskonzept auf Basis zweier Säulenreaktoren mit Gaseintrag über Sinterplatten.

Parallel zur Sauerstoffsättigung wurde der Produktgasvolumenstrom auf der Seite des Entgasungsreaktors bestimmt. In Abbildung 56 ist der gemessene Produktgasvolumenstrom über die Gasleerrohrgeschwindigkeit aufgetragen. Ähnlich zum Verhalten der Sauerstoffsättigung ist mit zunehmender Gasleerrohrgeschwindigkeit eine Zunahme des Produktgasvolumenstroms am Entgasungsreaktor zu beobachten. Die gemessenen Produktgasvolumenströme betragen etwa 20 bis 30 % der maximal möglichen Produktgasvolumenströme, die unter der Annahme berechnet wurde, dass die am Säulenfuß angereicherten Gelöstgaskonzentrationen am Kopf des Entgasungs-Reaktors vollständig auf die Sättigungskonzentration bei Atmosphärendruck ausgasen. Daher gasen die gelösten Gase nicht vollständig am Kopf des Entgasungs-Reaktors aus. Am Kopf des Entgasungs-Reaktors wurde daher ein zusätzlicher Rührer installiert, der zu einem besseren Ausgasen beitragen sollte. Der entsprechende Untersuchungspunkt ist in Abbildung 55 und Abbildung 56 als roter Versuchspunkt gekennzeichnet. Die gemessene Sauerstoffsättigung blieb im Vergleich zum Betrieb ohne Rührer unverändert, während der gemessene Produktgasvolumenstrom am Entgasungsreaktor von  $\sim 10,5$  L h<sup>-1</sup> auf circa 12,5 L h<sup>-1</sup> anstieg.

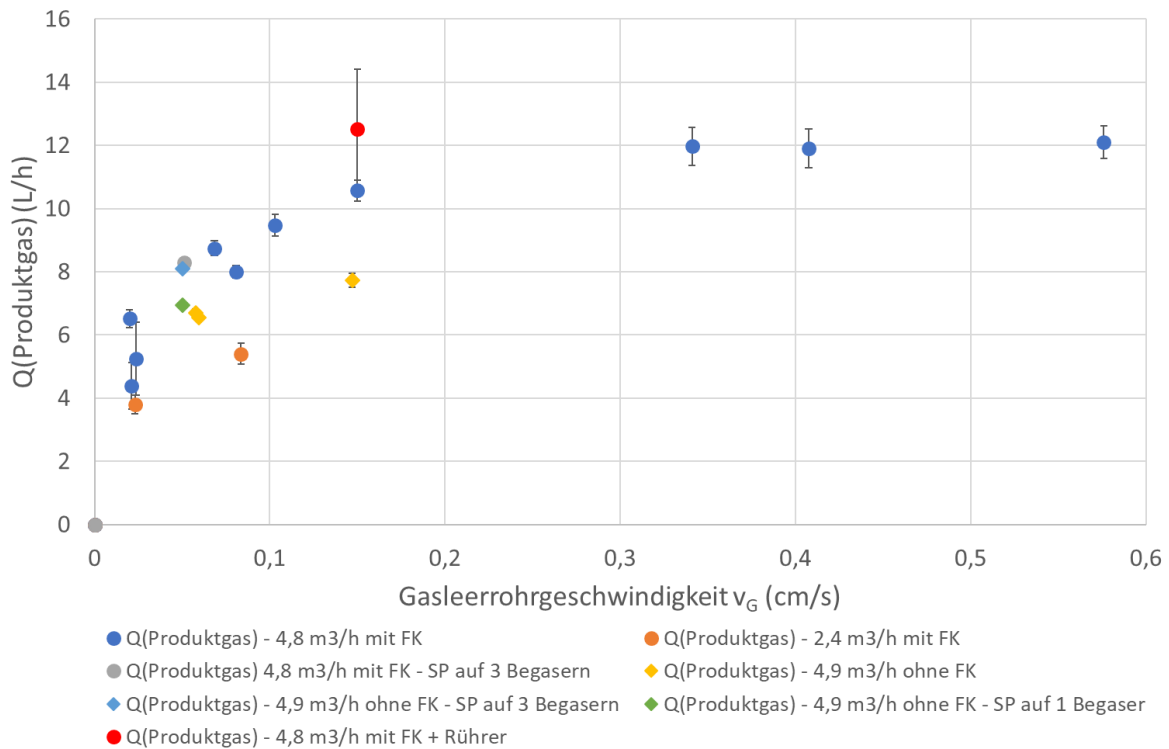


Abbildung 56: Produktgasvolumenstrom in Abhängigkeit der Gasleerrohrgeschwindigkeit am neuentwickelten Verfahrenskonzept auf Basis zweier Säulenreaktoren mit Gaseintrag über Sinterplatten zirkulierendem Flüssigkeitsvolumenstrom.

In Abbildung 55 und Abbildung 56 sind zudem mehrere Messreihen mit unterschiedlichen Systembetriebsweisen zusammengefasst. So wurde das System bei 2,4 (orangene Kreise) und 4,8 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (blaue Kreise) Flüssigkeitsvolumenströmen und Druckluftbegasung verglichen. Dabei waren die Sauerstoffsättigungswerte bei ähnlichen Gasleerrohrgeschwindigkeiten vergleichbar, während der Produktgasvolumenstrom am Entgasungs-Reaktor bei 4,8 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> deutlich höher war als bei 2,4 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.

Außerdem wurde der Einfluss von Füllkörpern (FK) im Begasungs-Reaktor betrachtet. Die Versuchsreihe mit Füllkörpern ist in beiden Abbildungen mit blauen Kreisen dargestellt, während die gelben Vierecke die Untersuchungen ohne Füllkörper repräsentieren. Sowohl die Sauerstoffsättigungswerte als auch die Produktgasvolumenströme zeigen ohne Füllkörper eine Tendenz zu niedrigeren Werten. Untersuchungen zur biologischen Methanisierung sollten daher unter Einsatz von Füllkörpern durchgeführt werden.

Im Verfahrenskonzept ist eine Rezirkulation der Gasphase auf der Seite des Begasungs-Reaktors vorgesehen. Die Zirkulation erfolgte mit einer Schlauchpumpe (SP). Aus diesem Grund wurde der Gaseintrag mit der Schlauchpumpe sowohl mit als auch ohne Füllkörper (FK) bewertet. Die Schlauchpumpe zeigte in verschiedenen Experimenten eine Förderleistung von ~1,75 L min<sup>-1</sup>. Ein Gasvolumenstrom von 1,75 L min<sup>-1</sup> entspricht einer Gasleerrohrgeschwindigkeit von 0,05 cm s<sup>-1</sup>.

## 8 Techno-ökonomische Bewertung des Invers-Membranreaktors (*Inverse Membrane Reactor IMR*) (AP10)

### 8.1 Vorteile biokatalytischer Verfahren bei der Methanisierung

Der Schlussbericht D5.9 des STORE&GO-Projekts (Mörs et al. 2020) attestiert der biologischen Katalyse gegenüber den getesteten chemisch katalytischen Verfahren insbesondere bezüglich der Betriebskosten Überlegenheit.

Im Gegensatz zum biologischen Verfahren des STORE&GO-Projekts in Solothurn unterscheidet sich der vorliegende IMR durch einen konsequent kontinuierlichen Betrieb und eine Linearisierung der Betriebsabläufe. Aufgrund der bisher erzielten Ergebnisse sind bei einer industriellen Umsetzung noch tiefere Investitions- und Betriebskosten zu erwarten als im oben genannten Projekt ausgewiesen wurden.

### 8.2 Anspruch und Leistung der methanogenen Mikroben

Dank ihrer Reproduktionsfähigkeit stellt sich bei den eingesetzten Mikroben (Biokatalysatoren) bei stabilen pH-Verhältnissen, einem guten Nährstoffangebot und relativ konstanten Temperaturen um die 40 °C innert Wochen eine optimalen Mikrobendichte ein. Die Druckunterschiede, Scherkräfte von Pumpen und die Geometrie des Reaktorgefäßes haben keinen Einfluss auf ihre Effizienz. Nach eigenen Erfahrungen kann eine leistungsfähige Population an Methanogenen bei richtiger Betreuung über Jahre aktiv erhalten werden, was Betriebsunterbrüche oder Neubeimpfungen unnötig macht.

### 8.3 Die Eigenheiten und das Potential des IMR unter Einsatz industriell gefertigter Membranmodule

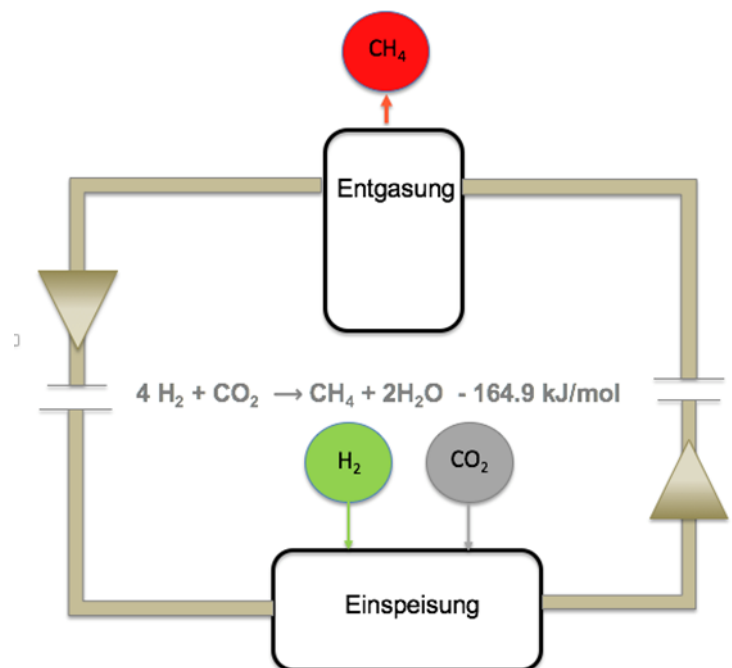


Abbildung 57: Schematische Darstellung des IMR.

Da die biokatalytische Methanisierung im IMR ausschließlich im geschlossenen Kreislauf geführt wird, bringt man die Prozesse in eine lineare Abfolge, was eine gute Kontrolle der Aktivität der

Mikrobenpopulation, deren Umgebung und der einzelnen Betriebsparameter ermöglicht. Gelegentliche Nährstoffzufuhren und die Abfuhr von Prozesswasser lassen sich dabei problemlos vornehmen. Über die ganze Versuchszeit von 415 Tagen mit abwechselnden Betriebsbedingungen konnte über die meiste Zeit ein Methangehalt im Produktgas von über 90 % erzielt werden bzw. der Wasserstoffgehalt kontrolliert auf unter 5 % gehalten werden.

Sowohl die Zufuhr der Synthesegase, als auch die Ausgasung von Methan hängen von der Löslichkeit im wässrigem Fluidum der Anlage ab. Beim IMR der HS-Offenburg erfolgt die Ausgasung bei Umgebungsdruck und die Einspeisung von Wasserstoff und Kohlendioxid unter dem hydraulischem Druck der Wassersäule. Damit lässt sich die Methanausbeute mit geringem technischen Zusatzaufwand erhöhen.

Die bis jetzt vorgenommenen Versuche zeigen, dass der IMR noch ein erhebliches Potential aufweist. Insbesondere die Effekte der Druckunterschiede zwischen Synthesegaseintrag und Entgasungsvorgang, die Strömungsbedingungen in den einzelnen Systemkomponenten, die hydraulische Verweilzeit sowie die kontrollierte Versorgung der Mikroben mit Nährstoffen, müssen noch vertieft untersucht werden.

#### **8.4 Extrapolation der erzielten Labordaten auf die industrielle Anwendung für die Biogasanlage der Firma Monte Ziego GmbH und für Großprojekte (AP6 – AP8)**

Die täglich anfallenden 20 – 30 Nm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> der Biogasanlage der Monte Ziego GmbH ließen sich mit einem ex-situ IMR von geschätzten 15'000 € (Einmalinvestition für die Membranmodule) und bei täglichen Betriebskosten von 8 € methanisieren.

Der Schätzung für die Membrankosten liegen die in Abbildung 43 dargestellten Ergebnisse zugrunde. Es wurde gezeigt, dass eine Erhöhung des hydraulischen Druckes um Faktor 2 ungefähr in einer Verdopplung des Wasserstoffeintrages resultiert. Außerdem führte eine Erhöhung des Flüssigkeitsvolumenstroms tendenziell ebenfalls zu einer linearen Erhöhung des über die gleiche Membranfläche eintragbaren Wasserstoffs. Der Schätzung für die Membranfläche liegt die Annahme einer Erhöhung des Absolutdruckes auf 3 bar durch Verwendung einer 20 m hohen Wassersäule und eine fünffach höhere Umwälzrate zugrunde.

Die Methanisierung dieser CO<sub>2</sub>-Mengen erfordert täglich 80 – 120 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> um weitere 20 bis 30 Nm<sup>3</sup> Methan synthetisch zu generieren. Das zu einem Preis von 500 – 700 € pro Tag für H<sub>2</sub> in 50 Liter-Druckflaschen. Eine Lösung mit einem eigenen Elektrolyseur wäre angesichts dieser Zahlen verhältnisslos.

An diesem kleinen Beispiel zeigt sich deutlich, dass sich unter den gegenwärtigen Marktbedingungen eine Erhöhung des Methangehalts durch eine zusätzliche Methanisierungseinheit nicht rechnet. Das liegt nicht am IMR, sondern an den hohen Wasserstoffpreisen. Wenn künftig mit der nun forcierten Energiewende das Potential der bereits vorhandenen Biogasanlagen genutzt werden soll, muss man diesem Aspekt in der Wasserstoffpolitik entsprechende Beachtung schenken.

#### **8.5 Mögliche Bedeutung des IMR im Rahmen der Klima - und Energiewende**

Im Zusammenhang mit der Energie- und Klimawende steht unsere Gesellschaft noch vor ganz anderen Herausforderungen: Nämlich wie man die Treibhausgas-Minderung bei Großemittenten bewerkstelligt, die wenig Möglichkeiten haben, ihre CO<sub>2</sub>-Emissionen herunter zu fahren. Dabei handelt es sich um Zementwerke, Kehrlichtverbrennungsanlagen, große Hackschnitzelheizungen oder metallverarbeitende Betriebe.

Diese Emittenten tragen einen beachtlichen Anteil zu den CO<sub>2</sub>-Emissionen in die Atmosphäre bei. Gleichzeitig sind es interessante und ergiebige C-Quellen um den Wertstoff Methan in namhaften Mengen synthetisch herzustellen. Es erscheint durchaus möglich, dass sich das IMR-Verfahren für Großanlagen eignen könnte, um entsprechend große Mengen an CO<sub>2</sub> zu methanisieren und damit zur Treibhausgas-Minderung beizutragen. Zur Illustration sind im Anhang Abschnitt 14.6 zwei Fallbeispiele aus der Schweiz aufgeführt, die zeigen, dass eine Methanisierung durchaus eine sinnvolle Alternative zur CO<sub>2</sub>-Verklappung ist.

Im Rahmen der Energiewende wird in den kommenden Jahren die Substitution von Erdgas durch grünen Wasserstoff und Biogas gezielt vorangetrieben und ausgebaut. Das bedingt einen weiteren Ausbau an Windenergie und Fotovoltaik, womit mit beachtlichen Stromüberschüssen im Sommer zu rechnen ist. Man kann daher davon ausgehen, dass nach und nach kostengünstiger Wasserstoff zur Methanisierung zur Verfügung stehen wird.

Die Koppelung von Wasserstoffherstellung mit Methanisierungsanlagen bei Werken mit hohem CO<sub>2</sub>-Austoss bietet grosse Vorteile. Statt Luft-Sauerstoff kann der Sauerstoff aus der Elektrolyse verwendet werden. Die Abgase einer solchen Verbrennung enthalten keine Stickstoffgase und können nach geringem Reinigungsaufwand als Rohstoff zur Methanisierung verwendet werden. Damit kann man einen CO<sub>2</sub>-Wäscher sparen und erhöht gleichzeitig den Wirkungsgrad der Elektrolyse.

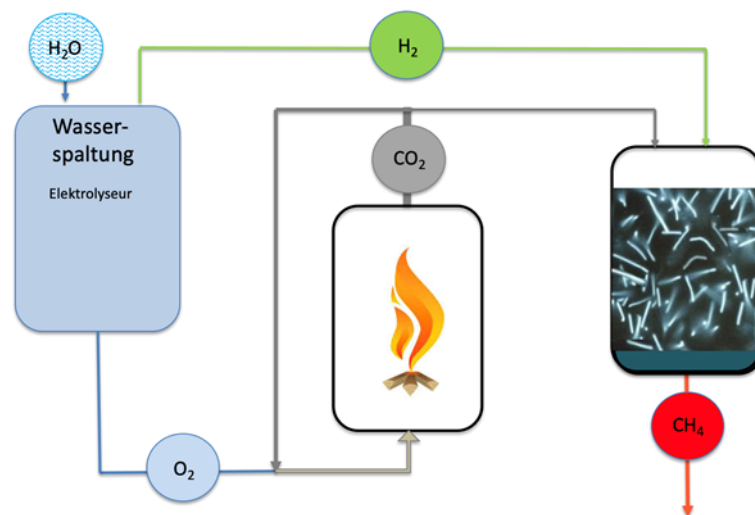


Abbildung 58: Direkte Kohlendioxidherzeugung und -nutzung

Damit würden drei Hauptziele fokussiert:

- Ausbau alternativer Energien, um Überschussenergie der Sommermonate in lagerbarer Form für die Wintermonate bereitzustellen.
- Einen aktiven Beitrag zur Treibhausgas-Minderung zu leisten.
- Fossilen Kohlenstoff durch synthetische Kohlenstoffverbindungen ersetzen.

Im Vergleich mit anderen Bestrebungen bietet nach Einschätzung der Autoren der IMR die Chance, innert kurzer Zeit entsprechende Machbarkeitsstudien zu realisieren und - im positiven Fall - eine Umsetzung im grossen Stil anzugehen. Anlagentechnisch kann mit standardisierten, industriell hergestellten Bauteilen gearbeitet werden, womit die ganze Anlage modular an die örtlichen Erfordernisse angepasst werden kann.

Es ist davon auszugehen, dass synthetisches Methan in Zukunft gefragt ist. Für die Verklappung von CO<sub>2</sub> hingegen fallen bloss Kosten an.

Was im vorliegenden DBU-Projekt als IMR entwickelt wurde, hat durchaus das Potential zum Baustein in einer Kohlenstoff-Kreislaufwirtschaft. Auf die bestehenden offenen Fragen wurde bereits in Kapitel 8.3 hingewiesen.



## 9 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse und Fazit

Im Projekt BioMeth wurden unterschiedliche Versuchsstände zur Untersuchung der in-situ bzw. ex-situ Methanisierung im Kontext eines Power-to-Gas-Konzeptes weiterentwickelt oder vollständig neu konzipiert, gebaut und charakterisiert. Dabei wurden detaillierte Erkenntnisse über die biologische Methanisierung mittels Membranbegasung als Basis für eine effizientere und wirtschaftlichere Anwendung erlangt.

Untersuchungen in einem Mehrfachreaktor-Teststand mit Silikonhohlmembranen haben deutlich gezeigt, dass das Verfahren der ex-situ Methanisierung im Vergleich zur Prozessvariante der in-situ Methanisierung stabiler betrieben werden konnte und darüber hinaus eine von der Biologie der anaeroben Biogaserzeugung aus Biomasse unabhängige Prozessentwicklung ermöglichte. Mit beiden Verfahrensvarianten konnten hohe Methanqualitäten mit einem Methanteil von 90 - 95 Vol.% erzielt werden.

Das Silikon-Membransystem im Mehrfachreaktor-Teststand erwies sich als technisch nicht skalierbar. Aus diesem Grund wurde ein vollständig neuartiges Verfahrenskonzept zur biologischen Methanisierung mittels Membransystemen mit innenliegender Flüssigkeitsführung entwickelt, das als Invers-Membranreaktor (*Inverse Membrane Reactor* IMR) bezeichnet wurde. Mit dem Invers-Membranreaktor wurden Prozessparameter wie hydraulischer Druck, Flüssigkeitsvolumenstrom und Verhältnis der eingetragenen Eduktgase Wasserstoff und Kohlendioxid hinsichtlich ihres Einflusses auf die biologische ex-situ Methanisierung bewertet. Unter Verwendung kommerziell verfügbarer Membranmodule konnte gezeigt werden, dass der Wasserstoffeintrag mit zunehmendem hydraulischem Druck und gesteigerten Flüssigkeitsvolumenströmen signifikant gesteigert werden konnte. Die Verwendung dieser kommerziell erhältlichen Membranmodule erlaubt eine entsprechend modulare Skalierung der Anlage. Die Membranmodule sind bereits auf einen Betrieb bei noch höherem hydraulischem Druck ausgelegt, was eine weitere Steigerung des pro m<sup>2</sup> Membranfläche einbringbaren Wasserstoffs erwarten lässt. Der Invers-Membranreaktor (IMR) konnte mit Mikrobiologie aus einem Faulturm einer Kläranlage über 400 Tage in Modus der ex-situ Methanisierung ohne frisches Inokulum betrieben werden. Darüber hinaus konnte die Gasbeladung des Systems dynamisch verändert werden. Über die biologische Methanisierung hinaus eignet sich der Invers-Membranreaktor der Einschätzung der Autoren nach auch generell zur biotechnologischen Herstellung nicht-flüchtiger Wertstoffe ausgehend von gasförmigen Substraten. Im Invers-Membranreaktor kann ein Membranmodul zum Eintrag der Eduktgase verwendet werden, während ein weiteres Hohlmembranmodul zur kontinuierlichen Abtrennung der wertstoffhaltigen Flüssigkeit unter Rückhaltung der Mikrobiologie im Sinne eines *In-situ Product Recovery* (ISPR)-Konzeptes genutzt werden kann.

In der Laboranlage des Invers-Membranreaktors wurde der hydraulische Druck durch die verwendete Magnetkreispumpe gegen ein Membranventil erzeugt. In einer technischen Ausführung sollte der hydraulische Druck über den hydrostatischen Druck von Wassersäulen erzeugt werden. Daher wurde eine Pilot-Anlage mit zwei Säulenreaktoren von jeweils 10 m Höhe geplant und gebaut. Der Eintrag der Eduktgase erfolgte über Sinterplatten am Boden der Begasungssäule. In der Begasungssäule strömt die Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung zu den aufsteigenden Gasblasen und reichert sich durch den erhöhten hydraulischen Druck zunehmend mit gelöstem Gas an. Daher wurde das System als Gegenstromblasensäulenreaktor bezeichnet. Untersuchungen am Gegenstromblasensäulenreaktor mit Lufteintrag bestätigten eine gute Anreicherung der im Kreislauf geführten Flüssigkeit bereits bei verhältnismäßig niedrigen Gasleerrohrgeschwindigkeiten. In der zweiten Säule des Reaktoraufbaus sollte am Kopf aufgrund der Druckentspannung ein Ausgasen der mit Gas übersättigten Flüssigkeit

erfolgen. Das Ausgasen der Flüssigkeit konnte ebenfalls bestätigt werden, wobei eine weitere Optimierung des Entgasungssystems zur Verbesserung des Gasaustrages erforderlich ist.

Vorteilhaft bei der ex-situ Methanisierung erscheint des Weiteren, dass das Verfahren der biologischen ex-situ Methanisierung grundsätzlich die Nutzung unterschiedlicher CO<sub>2</sub>-haltiger Gasvolumenströme als Kohlenstoffquelle erlaubt. Aus diesem Grund sollte das Verfahren der biologischen ex-situ Methanisierung nicht ausschließlich aus der Sicht eines Power-to-Gas Konzeptes betrachtet werden, sondern zusätzlich das Potenzial zur Kreislaufführung und damit Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emission in die Umwelt berücksichtigt werden. Eine Diskussion des Verfahrens im Kontext der THG-Quote könnte daher aus Sicht von BioMeth einen wesentlichen Beitrag zur Wertschöpfung des Methanisierungsverfahrens besteuern.

## 10 Öffentlichkeitsarbeit und Präsentationen

Im Projektzeitraum wurden folgende Veröffentlichungen zum Projekt in Form von Konferenzbeiträgen durchgeführt.

Tabelle 7: Konferenzbeiträge

Art	Veranstaltung	Ort	Zeitraum
Mündliche Projektpräsentation vor internationalem Fachpublikum (Vortrag akzeptiert)	Biogas-Innovationskongress	Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück	11.-12.05.2022
Mündliche Projektpräsentation vor internationalem Fachpublikum	6 <sup>th</sup> Environmental Conference	University of Warmia and Mazury in Olsztyń, Polen	23.09.2019-27.09.2019
Mündliche Projektpräsentation vor internationalem Fachpublikum	Bioenergie expo & congress	Messe Offenburg	29.03.2019

Im Zeitraum des Projektes wurden folgende Veröffentlichungen zum Projekt in Form von Presseartikeln und Tagungsbandbeiträgen erstellt.

Tabelle 8: Press- und Tagungsbandveröffentlichungen.

Titel	Beitrag in	Ort	Zeitraum
Neues Verfahrenskonzept zur kontinuierlichen biologischen Methanisierung	„Tagungsband zum Biogas-Innovationskongress 2022“	Osnabrück	11.-12.05.2022
Biologische Methanisierung mit Membranbegasung in einer Molke-Pilotbiogasanlage	„Forschung im Fokus“	Offenburg	01.02.2020

Im Projektzeitraum wurde folgender Ergebnistransfer in Form von Konferenzteilnahmen, Fachgesprächen mit Vertretern der Industrie und Wissenschaft, Laborbesichtigungen, Messeteilnahmen, etc. durchgeführt.

Tabelle 9: Konferenzteilnahmen und weiterer Ergebnistransfer.

Veranstaltung	Ort	Zeitraum
Biogas-Innovationskongress 2022	Osnabrück	11.05.2022-12.05.2022
Diskussion mit Experten aus Wissenschaft und Industrie zum Thema Biologische Methanisierung und Power-to-Gas	Final STORE&GO conference, Karlsruhe	17.02.2020-18.02.2020
Wissensaustausch mit Biogasforschungsgruppe an der Hochschule Zürich	ZHAW Zürich, Schweiz	19.12.2019
„Umweltnacht“ Projektvorstellung mit Laborführung für Interessenten	Hochschule Offenburg	28.11.2019

Besichtigung der Demonstrationsanlage zur biologischen Methanisierung der Electrochaea GmbH	STORE&GO Forschungsanlage Solothurn, Schweiz	02.07.2019
Diskussion mit Experten aus Wissenschaft und Industrie zum Thema Biologische Methanisierung	Konferenz „Biologische Methanisierung“, Schongau	28.05.2019-29.05.2019
Ideenaustausch hinsichtlich einer Inbetriebnahme einer Biogasanlage mit biologischer Methanisierung	Agrano GmbH, Riegel	21.05.2019
Diskussion mit örtlichen Vertretern der Industrie zum Thema biologische Methanisierung	Endura kommunal GmbH, Freiburg	08.05.2019
Diskussion mit regionalen Vertretern der Industrie zum Thema Biologische Methanisierung	i + e Messe, Freiburg	31.01.2019
Ideenaustausch mit Biogasanlagenhersteller	Rytec GmbH, Scherwiller, Frankreich	11.12.2018
Diskussion mit internationalen Vertretern der Industrie und Forschung zum Thema Biologische Methanisierung	Power2Gas Conference, Malmö, Schweden	16.10.2018-19.10.2018

Im Zeitraum des Projektes konnten folgende studentische Arbeiten im Zuge des Projekts realisiert werden.

*Tabelle 10: Studentische Arbeiten.*

<b>Student</b>	<b>Titel</b>	<b>Art</b>	<b>Zeitraum</b>
Tom Herrmann	Biologische in-situ-Methanisierung durch Molkegärung und Wasserstoffeintrag in Reaktortestständen	Bachelorarbeit	01.09.2018-31.03.2019
Irsa Mehmeti	Biological methanation with membrane gasification in a whey pilot biogas plant	Scientific project	01.09.2020-28.02.2020
Julia Arent	Comparison of in-situ and ex-situ biological methanation in lab scale with focus on the pH value	Masterarbeit	Ab 01.03.2020
Ana Karen O`Quinn	Characterization of microbial communities in different biogas pilot plants with and without membrane gasification	Masterarbeit	05.10.2020-04.04.2021
Agnieszka Lasota	Optimization of Biological Methanation with Gas Sparging through Membrane Tubes	Masterarbeit	04.03.2021-03.09.2021
Olivia Warnsmann	Optimierung des Nachweises von Archaeen in Biogasfermenterproben mittels quantitativer Real-Time-PCR und Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierung	Bachelorarbeit	01.06.2021-31.10.2021

Darüber hinaus haben eine Vielzahl von internen Projekttreffen aller beteiligten Projektpartner zum kontinuierlichen Informationsaustausch stattgefunden. Aufgrund der Umstände, bedingt durch die Corona-Pandemie, konnte 2020 und 2021 der Wissenstransfer und die Öffentlichkeitsarbeit nicht wie gewünscht durchgeführt werden.

## 11 Literaturverzeichnis

- Amare, Dagnachew Eyachew; Ogun, Moses Kolade; Körner, Ina (2020): Improving Methane Yields of Semi-continuous Anaerobic Digestion of Deinking Sludge from Wastepaper Recycling. In: *Waste Biomass Valor* 11 (9), S. 4667–4676. DOI: 10.1007/s12649-019-00778-8.
- Angelidaki et al. (2011): Biomethanation and its Potential. Methanogenesis.
- Babaei, Azadeh; Shayegan, Jalal (2011): Effect of organic loading rates (OLR) on production of methane from anaerobic digestion of vegetables waste. World Renewable Energy Congress. Linköping, 08.05.2011.
- Deschamps, Laure; Imatoukene, Nabila; Lemaire, Julien; Mounkaila, Mahamadou; Filali, Rayen; Lopez, Michel; Theoleyre, Marc-André (2021): In-situ biogas upgrading by bio-methanation with an innovative membrane bioreactor combining sludge filtration and H<sub>2</sub> injection. In: *Bioresour. Technol.* 337, S. 125444. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125444.
- Drosg (2013): Process monitoring in biogas plants. Online verfügbar unter [https://www.nachhaltigwirtschaften.at/resources/iea\\_pdf/reports/iea\\_bioenergy\\_task37\\_brochure\\_biogas\\_process\\_monitoring.pdf](https://www.nachhaltigwirtschaften.at/resources/iea_pdf/reports/iea_bioenergy_task37_brochure_biogas_process_monitoring.pdf).
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe; Deutsches BiomasseForschungsZentrum; Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft; Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik (2016): Leitfaden Biogas. Von der Gewinnung zur Nutzung. 7. Auflage. Rostock: Druckerei Weidner (Bioenergie).
- Fukuzaki, S.; Nishio, N.; Shobayashi, M.; Nagai, S. (1990): Inhibition of the fermentation of propionate to methane by hydrogen, acetate, and propionate. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 56 (3), S. 719–723. DOI: 10.1128/aem.56.3.719-723.1990.
- Kraume, Matthias (2020): Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Grundlagen und apparative Umsetzungen. 3. Aufl. 2020. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Online verfügbar unter <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1579153>.
- Marchaim, Uri; Krause, Carsten (1993): Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion. In: *Bioresource Technology* 43 (3), S. 195–203. DOI: 10.1016/0960-8524(93)90031-6.
- Mayer et al. (2010): Monitoring volatile fatty acid production during mesophilic anaerobic digestion exposed to increasing feeding rates..
- McCarty P.L. (1964): Anaerobic waste treatment fundamentals.
- Mezes et al. (2011): Novel approach on the basis of FOS/TAC method.
- Mörs, Friedmann; Schlautmann, Ruth; Gorre, Jachin; Leonhard, Robin (2020): Store & Go D5.9 - Innovative large-scale energy storage technologies and power-to-gas concepts after optimisation.
- Mörschner J. (2015): Anleitung zur Bestimmung des FOS/TAC mittels Titration. Online verfügbar unter [http://www.fermenter-doktor.com/FD-web-content/download/B07-02\\_FermenterDoktor\\_Titrieranleitung.pdf](http://www.fermenter-doktor.com/FD-web-content/download/B07-02_FermenterDoktor_Titrieranleitung.pdf).
- Nettmann, Edith (2010): Monitoring der methanbildenden Mikroflora in Praxis-Biogasanlagen im ländlichen Raum. Online verfügbar unter <http://www.depositonce.tu-berlin.de/handle/11303/2768>.

- Nwokolo, Nwabunwanne; Mukumba, Patrick; Obileke, KeChrist; Enebe, Matthew (2020): Waste to Energy: A Focus on the Impact of Substrate Type in Biogas Production. In: *Processes* 8 (10), S. 1224. DOI: 10.3390/pr8101224.
- Pavlostathis, S. G. (2011): Kinetics and Modeling of Anaerobic Treatment and Biotransformation Processes. In: *Comprehensive Biotechnology*: Elsevier, S. 336–348.
- Peters, J. (2011): Steuerung von Biogasanlagen FOS/TAC ein wichtiger Parameter für die Effizienz von Biogasanlagen. SI Analytics GmbH.
- Rosenwinkel, Karl-Heinz; Kroiss, Helmut; Dichtl, Norbert; Seyfried, Carl-Franz; Weiland, Peter (2015): Anaerobtechnik. Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung: Springer-Verlag.
- Sarmiento, Felipe B.; Leigh, John A.; Whitman, William B. (2011): Genetic Systems for Hydrogenotrophic Methanogens. In: *Methods in Methane Metabolism, Part A*: Elsevier, S. 43–73.
- Szuhaj, Márk; Ács, Norbert; Tengölics, Roland; Bodor, Attila; Rákhely, Gábor; Kovács, Kornél L.; Bagi, Zoltán (2016): Conversion of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> and acetate in fed-batch biogas reactors by mixed biogas community: a novel route for the power-to-gas concept. In: *Biotechnol Biofuels* 9 (1), S. 102. DOI: 10.1186/s13068-016-0515-0.
- Tezel, U.; Tandukar, M.; Pavlostathis, S. G. (2011): Anaerobic Biotreatment of Municipal Sewage Sludge. In: *Comprehensive Biotechnology*: Elsevier, S. 396–410.
- Voelklein, M. A.; Rusmanis, Davis; Murphy, J. D. (2019): Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion. In: *Applied Energy* 235, S. 1061–1071. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.11.006.
- Voß et al. (2009): FOS/TAC–deduction, methods, application and significance. Online verfügbar unter <https://scholar.google.com/citations?user=g9mqznoaaaaj&hl=de&oi=sra>.
- Weiland (2008): Wichtige Messdaten für den Prozessablauf und Stand der Technik in der Praxis. Online verfügbar unter [https://renewable-carbon.eu/news/wp-content/uploads/news-images/20080509-03/pdf\\_328-gf\\_band\\_27\\_biogaserzeugung\\_bf.pdf#page=18](https://renewable-carbon.eu/news/wp-content/uploads/news-images/20080509-03/pdf_328-gf_band_27_biogaserzeugung_bf.pdf#page=18).
- Wilhelm, Emmerich; Battino, Rubin; Wilcock, Robert J. (1977): Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water. In: *Chem. Rev.* 77 (2), S. 219–262, zuletzt geprüft am 28.10.2014.
- Zink (2010): Regelung und Steuerung eines Bioreaktors mit dem Prozessleitsystem WinErs.

## 12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Skizze zum Entwicklungsablauf in BioMeth. ....	3
Abbildung 2: Beispielhafte Darstellung eines Power-to-Gas-Konzepts mit ex-situ Methanisierung in Kombination mit einer Biogasanlage mit Aufbereitungseinheit .....	2
Abbildung 3: Ursprüngliches Gantt-Diagramm zum Forschungsprojekt BioMeth.....	4
Abbildung 4: Mehrfachreaktor-Teststand zur parallelen Untersuchung der in-situ und ex-situ Methanisierung sowie eines klassischen Biogasprozesses als Referenzverfahren. (A) Steuereinheit mit mehreren Massendurchflussreglern, (B) Reaktoreinheit mit Kreislaufpumpe zur Substratbereitstellung, (C) Membranmodul. ....	9
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Prozessfahrweise am Mehrfach-Testreaktor. ....	10
Abbildung 6: Übersicht zur Prozessfahrweise am Mehrfach-Testreaktor für die Referenzreaktoren R5 und R6 im klassischen Biogasbetrieb (grün), den Übergang vom klassischen Biogasbetrieb auf die in-situ Methanisierung (grün auf blau) in R1 und R2 und den Übergang vom klassischen Biogasbetrieb grün über die in-situ Methanisierung (blau) auf die ex-situ Methanisierung (gelb) in R3 und R4. ....	11
Abbildung 7: Volumetrische Biogasbildungsrate für das klassische Biogas-Verfahren.....	14
Abbildung 8: Durchschnittliche volumetrische Biogasproduktion für verschiedene OLRs an den sechs parallel betriebenen Bioreaktoren.....	15
Abbildung 9: Methan- und Kohlenstoffdioxidgehalt und pH-Werte für den klassischen Biogasprozess. Achse: links vertikal: Gaskomponenten, rechts vertikal: pH-Werte, horizontal: Zeit in Tagen. ....	16
Abbildung 10: FOS/TAC-Verhältnis (A), FOS- (B) und TAC-Werte (C) für das klassische Biogas-Verfahren. Farbige Hintergründe kennzeichnen die einzelnen OLR vergleichbar zu Abbildung 9. ....	17
Abbildung 11: Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, einschließlich aller Archaeen, Methanobacteriales und Methanosaetaceae, während des klassischen Biogasbildungsprozesses (Reaktor 6). Die Standardabweichung ist ein Wert aus 4 Einzelmessungen (2 pro doppelter DNA-Extraktion). ....	19
Abbildung 12: Spezifische volumetrische Biogasbildungsrate für das in-situ-Methanisierungsverfahren. ....	20
Abbildung 13: Produktgaszusammensetzung, Wasserstoffzugab, H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> -Verhältnis und pH-Werte für den In-situ-Methanisierungsprozess. ....	23
Abbildung 14: Produktgaszusammensetzung, Wasserstoffeintrag und pH-Werte für den in-situ Methanisierungsprozess - Nahaufnahme für den Zeitraum zwischen Tag 80 und 110 des Prozesses.....	24
Abbildung 15: Essig- und Propionsäurekonzentrationen, Säureverhältnisse, Produktgaszusammensetzung und Wasserstoffeintrag während des gesamten Versuchszeitraums für Reaktor 2 (In-situ-Methanisierung). Schwarze Pfeile kennzeichnen die für die RT-PCR ausgewählten Proben und orangefarbene Pfeile die für GC-Messungen ausgewählten Proben. ....	26
Abbildung 16: FOS/TAC-Verhältnis (A), FOS- (B) und TAC-Werte (C) für den In-situ-Methanisierungsprozess. Farbige Hintergründe kennzeichnen die einzelnen OLR (wie in Abbildung 13). ....	29
Abbildung 17: Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, einschließlich aller Archaeen, Methanobacteriales und Methanosaetaceae, während des In-situ-Methanisierungsprozesses (Reaktor 2). Die Standardabweichung ist ein Wert aus 4 Einzelmessungen (2 pro doppelter DNA-Extraktion). ....	31
Abbildung 18: Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, einschließlich Methanobacteriales und Methanosaetaceae, und pH-Werte während des In-situ-Methanisierungsprozesses (Reaktor 2). Die Standardabweichung ist ein Wert aus 4 Einzelmessungen (2 pro doppelter DNA-Extraktion). ....	31
Abbildung 19: Spezifische volumetrische Biogasbildungsrate für das ex-situ-Methanisierungsverfahren. ....	32
Abbildung 20: Produktgaszusammensetzung, Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxideintrag und pH-Werte für den Ex-situ-Methanisierungsprozess. ....	34
Abbildung 21: FOS/TAC-Verhältnis (A), FOS- (B) und TAC-Werte (C) für den Ex-situ-Methanisierungsprozess. Farbige Hintergründe kennzeichnen die einzelnen OLR (wie in den vorherigen Abbildungen in Kapitel 5.3) ....	37
Abbildung 22: Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, einschließlich aller Archaea, Methanobacteriales und Methanosaetaceae, während des Ex-situ-Methanisierungsprozesses (Reaktor 4). Die Standardabweichung ist ein Wert aus 4 Einzelmessungen (2 pro doppelter DNA-Extraktion). ....	39

Abbildung 23: Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, einschließlich Methanobacteriales und Methanosaetaceae, und Kohlenstoffdioxidgehalt in einem Produktgas während des Ex-situ-Methanisierungsprozesses (Reaktor 4). Die Standardabweichung ist ein Wert aus 4 Einzelmessungen (2 pro doppelter DNA-Extraktion). .....	39
Abbildung 24: Bild des Reaktoraufbaus zum neuen Verfahrenskonzept unter Nutzung kommerzieller Ultrafiltrationsmodule zum Gaseintrag. ....	42
Abbildung 25: Schematische Darstellung der Laboranlage des Invers-Membranreaktors zur biologischen ex-situ Methanisierung mit Gaseintrag über kommerzielle Membranmodule – (A) Gaseintrag am zweiten Membranmodul mit kurzer Verweilzeit bis zum Entgasungstank, (B) Gaseintrag am ersten Membranmodul mit Verlängerung der Verweilzeit bei gleichem Flüssigkeitsvolumenstrom. ....	43
Abbildung 26: Schemazeichnung eines Membranmoduls mit innengeführtem Flüssigkeitsvolumenstrom und außenliegenden Gasraum. ....	44
Abbildung 27: Schemazeichnung des Membran-Testmoduls von Typ MEMOS .....	46
Abbildung 28: Schematische Darstellung des Membranmoduls vom Typ Berghof (L1 = 1000 mm, D = 50 mm). ....	46
Abbildung 29: Gasdurchlässigkeit der drei untersuchten Membranmodule in Abhängigkeit vom aufgegebenen Gasdruck: MEMOS UF 100 kDa, MEMOS UF 30 kDa und Poesia .....	47
Abbildung 30: Produktgaskonzentration bei volumenstromgesteuertem Wasserstoffeintrag mittels Berghof-Membranmodul und druckgesteuertem Kohlendioxideintrag über MEMOS-Modul.....	48
Abbildung 31: Eduktgasvolumenströme und Produktgasvolumenstrom über die gesamte Versuchslaufzeit ....	49
Abbildung 32: Im neuen Verfahrenskonzept eingesetzte Magnetkreislumpen – (A) Renner RM 2 mit maximalem Ausgangsdruck von ~0,83 bar,ü, (B) Renner RM 2D mit maximalem Ausgangsdruck von ~1,6 bar,ü. ....	51
Abbildung 33: Vergleich der Flüssigkeitsvolumenströme FL für die Magnetkreislumpen Renner RM 2 (blau) mit maximalen Pumpenausgangsdruck von ~0,83 bar,ü und Renner RM 2D (blau schraffiert) mit maximalen Pumpenausgangsdruck von ~1,6 bar,ü bei unterschiedlichen Ventilstellung. ....	51
Abbildung 34: Einstellung verschiedener Betriebspunkte mit Renner RM 2 – (A) Manometer zwischen dem Auslass des Berghof-Moduls und dem Entgasungstank zur Anzeige des Druck $p_{L,3}$ , (B) Bestimmung der "Öffnungsmaßes" am Rücklaufhahn V2 am Entgasungstank.....	52
Abbildung 35: Vergleich der Flüssigkeitsvolumenströme, hydraulischer Drücke und hydraulischer Verweilzeiten (HRT) für verschiedene Konfigurationen des Rücklaufventils V2 bei geschlossenem Bypassventil V1 unter Verwendung der Renner-Magnetkreislumpen Typ RM2. ....	53
Abbildung 36: Modifikation des Berghof-Membranmoduls durch Integration statischer Mischer in alle 13 Hohlmembranen des Moduls.....	53
Abbildung 37: Flüssigkeitsvolumenströme für verschiedene Ventilstellungen an V1 und V2 für das Berghof-Membranmodul mit (blau schraffiert) und ohne statische Mischer (blau gefüllt) unter Verwendung der Renner RM 2.....	54
Abbildung 38: Produktgaszusammensetzung für den Invers-Membranreaktors zur biologischen ex-situ Methanisierung mit Membran-basiertem Eduktgaseintrag über einen Versuchszeitraum von 415 Tagen.....	56
Abbildung 39: Eduktgas- und Flüssigkeitsvolumenstrom sowie Eduktgas- und Flüssigkeitsdruck für den Invers-Membranreaktor zur biologischen ex-situ Methanisierung mit Membran-basiertem Eduktgaseintrag über einen Versuchszeitraum von 415 Tagen. ....	58
Abbildung 40: Eduktgasvolumenstrom, Produktgasvolumenstrom, $H_2:CO_2$ -Verhältnis und pH-Wert für den Invers-Membranreaktor zur biologischen ex-situ Methanisierung über einen Versuchszeitraum von 415 Tagen. ....	60
Abbildung 41: Einfluss des $H_2:CO_2$ -Verhältnisses auf den pH-Wert während des Betriebs des Invers-Membranreaktors zur biologischen ex-situ Methanisierung über einen Versuchszeitraum von 415 Tagen. ....	61
Abbildung 42: Ausgewählte Prozessgrößen zur vergleichenden Beurteilung unterschiedlicher Betriebspunkte am Invers-Membranreaktor zur biologischen ex-situ Methanisierung mit Membranmodulbegasung – Flüssigkeitsvolumenstrom $F_L$ (orange), Flüssigkeitsdruck $p_{L,3}$ (grün) vorm Entgasungstank,	



Wasserstoffvolumenstrom (blau) und Wasserstoffproduktgasanteil (rot), Wasserstoffgrenzanteil von 5 Vol.% im Produktgas (schwarz).....	63
Abbildung 43: Einfluss des Flüssigkeitsvolumenstroms FL und des hydraulischen Druckes $p_{L,3}$ auf den maximal eingetragenen Wasserstoffvolumenstrom (blau) bei einem Wasserstoffproduktgasanteil unter 5 Vol.% im Betrieb mit der Magnetkreiselpumpe Renner RM 2 (Datensätze 1 bis 7) und Renner RM 2D (Datensatz 8 ganz rechts). Zusätzlich zum maximalen H <sub>2</sub> -Eintrag (blau) sind der auf den Flüssigkeitsvolumenstrom bezogene H <sub>2</sub> -Eintrag (orange) und der auf das Produkt aus Flüssigkeitsvolumenstrom und hydraulischem Druck bezogene H <sub>2</sub> -Eintrag (lila) dargestellt. ....	65
Abbildung 44: Ausschnitt aus dem Gesamtprozessverlauf zur Untersuchung des Unterschiedes zwischen einer neuen (Membran 2) und einer bereits im Einsatz befindlichen Berghof-Membran (Membran 1), sowie eines Rückspülens, dem Einsatz eines statischen Mischers und einer verlängerten hydraulischen Verweilzeit (HRT). 68	68
Abbildung 45: Vergleich der H <sub>2</sub> -Eduktgaseintrages (blau) und des mittleren H <sub>2</sub> -Produktgasanteils (rot) für verschiedene Versuchszeitfenster mit dem gealterten Berghof-Membranmodul M1 und dem neuen Berghof-Membranmodul M2.....	69
Abbildung 46: Einfluss der hydraulischen Verweilzeit auf den maximal möglichen H <sub>2</sub> -Eintrag für einen H <sub>2</sub> -Produktgasanteil von unter 5 Vol.%.....	70
Abbildung 47: Vergleich ähnlicher hydrodynamischer Betriebspunkte mit und ohne Einsatz statischer Mischer im gaseintragenden Berghof-Membranmodul bei Betrieb mit der Pumpe RM 2 und Membranreihenfolge mit kurzer Verweilzeit (HRT).....	71
Abbildung 48: Fertiger Versuchsstand, (links) Rohr Entgasungs-Reaktor, (rechts) Rohr Begasungs-Reaktor. ....	72
Abbildung 49: Fließschema der Versuchsanlage zur biologischen Methanisierung in einer Gegenstromblasensäule.....	73
Abbildung 50: Füllkörper.....	74
Abbildung 51: Begaser eingebaut (links) und Schema (rechts).....	74
Abbildung 52: Messstrecke mit Schnellwechselarmaturen und Absperrhahn. ....	74
Abbildung 53: Schaltschrank mit ET200.....	75
Abbildung 54: Schema zur Untersuchung des Stoffübergangs am neuentwickelten Reaktorsystem (A) und Versuchsstand (B). ....	77
Abbildung 55: Einfluss der Gasleerrohrgeschwindigkeit auf die relative Sauerstoffsättigung im neuentwickelten Verfahrenskonzept auf Basis zweier Säulenreaktoren mit Gaseintrag über Sinterplatten. ....	79
Abbildung 56: Produktgasvolumenstrom in Abhängigkeit der Gasleerrohrgeschwindigkeit am neuentwickelten Verfahrenskonzept auf Basis zweier Säulenreaktoren mit Gaseintrag über Sinterplatten zirkulierendem Flüssigkeitsvolumenstrom.....	80
Abbildung 57: Schematische Darstellung des IMR. ....	81
Abbildung 58: Direkte Kohlendioxidzeugung und -nutzung .....	83
Abbildung 59: Verschiedene Magnetkreiselpumpen zur Realisierung unterschiedlicher Volumenstrom-Druck-Betriebspunkte im neuen Verfahrenskonzept – (A) Renner RM2 und (B) Renner RM 2D (links: Bild der Pumpe, rechts: Pumpenkennlinie). ....	100
Abbildung 60: Beispielhaftes Chromatogramm eine Produktgasprobe – (A) Channel 1 (CP-Molsieve 5a Kapillarsäule) zur Trennung und Quantifizierung von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Methan, (B) Channel 2 (CP-PoraPLOT U Kapillarsäule) zur Quantifizierung von Kohlendioxid.....	103
Abbildung 61: Produktionskosten-Anteile in % bei unterschiedlichem hydraulischem Druck einer IMR-Anlage. Der entscheidende Preisfaktor bildet der Wasserstoff bzw. der Strompreis. ....	111

## 13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bewertung der FOS/TAC-Verhältnisse nach den empirischen Erfahrungen von DEULA-Nienburg (Mezes et al. 2011). .....	18
Tabelle 2: Konzentrationen der flüchtigen organischen Säuren für Reaktor 2 (In-situ-Methanisierung).....	25
Tabelle 3: Fettsäurekonzentrationen für Reaktor 3 (Ex-situ-Methanisierung). .....	36
Tabelle 4: Fettsäurekonzentrationen für Reaktor 4 (Ex-situ-Methanisierung). .....	36
Tabelle 5: Vergleich der Ergebnisse zwischen In-situ- und Ex-situ-Methanisierung für den stabilen Prozessbetrieb mit der höchsten Methanbildungsrate. ....	40
Tabelle 6: Bisher erzielte maximale spezifische Methanbildungsraten für das neuentwickelte Verfahrenskonzept zur biologischen ex-situ Methanisierung mit Membran-basiertem Eduktgaseintrag unter Angabe der jeweils eingebrachten spezifischen Wasserstoff- und Kohlendioxidmengen. ....	66
Tabelle 7: Konferenzbeiträge .....	87
Tabelle 8: Press- und Tagungsbandveröffentlichungen. ....	87
Tabelle 9: Konferenzteilnahmen und weiterer Ergebnistransfer. ....	87
Tabelle 10: Studentische Arbeiten. ....	88
Tabelle 11: Technische Informationen und Aufbau der Membranmodule. ....	95
Tabelle 12: Auflistung der verwendeten Geräte .....	101
Tabelle 13: Verwendete Software-Tools. ....	102
Tabelle 14: Liste der verwendeten Materialien und Chemikalien. ....	102
Tabelle 15: Zusammensetzung der beiden Kalibriergase für die Kalibrierung und Kontrolle der Quantifizierung der Biogaszusammensetzung. ....	103
Tabelle 16: Für die real-time q-PCR verwendeten Primer- und Sondensequenzen passend zu den jeweiligen Zielorganismen. ....	106
Tabelle 17: Anzahl der Kopien pro Standard in einem Reaktionsansatz. ....	106
Tabelle 18: Für PCR-Ansätze verwendete Komponenten. Pro Komponente sind die Ausgangskonzentrationen sowie Volumina und daraus resultierende Endkonzentrationen aufgeführt. ....	106
Tabelle 19: Temperaturprofile zur Amplifikation der gruppenspezifischen 16SrDNA-Gene. ....	107
Tabelle 20: Beispielhafte Berechnung der theoretischen CO <sub>2</sub> -Freisetzung aus Glucose als Kohlenstoffquelle. ....	108
Tabelle 21: Stoffmengen-, Massen- und Energiebilanz der biologischen Methanisierung basierend auf der Sabatier-Reaktion.....	109
Tabelle 22: Kosten - Nutzen Müllverbrennung .....	110
Tabelle 23: Geschätzte Kosten für eine IMR-Anlage mit Elektrolyseur für die KVA-Linth .....	110
Tabelle 24: Kosten - Nutzen Zementwerk (Holcim) .....	110
Tabelle 25: Geschätzte Kosten für eine IMR-Anlage und Elektrolyseur zur Angliederung an das Zementwerk Untervaz. ....	111
Tabelle 26: Geschätzten Produktions- und Investitionskostenkosten einer IMR-Anlage der HS-Offenburg anhand vorläufiger Labordaten.....	111

## 14 Anhang

### 14.1 Technische Informationen zu den Silikonholmembranen am Mehrfachreaktor-Teststand

Die in Reaktor 1, 2 und 4 eingebrachten Membranen stammen aus der gleichen Charge (mit der gleichen Chargennummer), während die Membranen in Reaktor 3 aus einer anderen Charge kommen. Alle technischen Informationen zu den Membraneigenschaften sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die Reaktoren 5 und 6, die als Referenz in der klassischen Biogasprozessfahrweis unter Einbringung von Glucose als Kohlenstoffquelle betrieben wurden, waren entsprechend keine Membranmodule verbaut.

Tabelle 11: Technische Informationen und Aufbau der Membranmodule.

Merkmal	Reaktor 1 und 2	Reaktor 3	Reaktor 4
Lieferant	Roth	Roth	Roth
Name der Membran	Rotilabo 9555.1	Rotilabo 9555.1	Rotilabo 9555.1
Chargen-Nr.	73965	70183	73965
Material	Silicon	Silicon	Silicon
Membranlänge für H <sub>2</sub>	17 m	17 m	17 m
Membranlänge für CO <sub>2</sub>	-	8 m	8 m
Innendurchmesser	1,0 mm	1,0 mm	1,0 mm
Außendurchmesser	1.8 mm	1.8 mm	1.8 mm
Wandstärke	0,4 mm	0,4 mm	0,4 mm
H <sub>2</sub> -Membranoberfläche* (cm <sup>2</sup> )	961,33	961,33	961,33
CO <sub>2</sub> -Membranoberfläche* (cm <sup>2</sup> )	-	452,39	452,39
Animpfvolumen (L)	1,9	1,9	1,9
Volumenspez. Membranoberfläche (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	50,6 für H <sub>2</sub>	50,6 für H <sub>2</sub> 23,81 für CO <sub>2</sub>	50,6 für H <sub>2</sub> 23,81 für CO <sub>2</sub>

\*Basierend auf dem Außendurchmesser der Membran.

## 14.2 Technische Datenblätter des Berghof-Membranmoduls

TECHNISCHES DATENBLATT

S. 1/2

# HyperFlux Rohrmodul MO P13U(1m)\_I8LE

Filtrationsverfahren	BioPulse und BioFlow
Modulabmessung	Länge 1 m, Anschlussdurchmesser 2,25"
Modulmaterial	PVC-U, Harz
Membrandurchmesser (innen)	8,0 mm

<b>Allgemeine Eigenschaften</b>	Berghof HyperFluxLE Module sind optimiert für Rückspülvorgänge. Die HyperFluxLE Module basieren auf Standardabmessungen mit Standardanschlüssen und bieten ein optimales Moduldesign für kleine, mittlere und große BioPulse UF-Systeme. Der Einsatz von HyperFluxLE Modulen gewährleistet ein kompaktes System mit geringen Investitionskosten. Das PVC-Modulgehäuse, zusammen mit den belastbaren, rückspülbaren Rohrmembranen, garantiert eine lange Lebensdauer mit minimalen Betriebskosten. Für eine optimale Anwendung der HyperFluxLE Module empfehlen wir die Betriebsanleitung sowie die Reinigungs- und Konservierungsanleitung vor Inbetriebnahme zu beachten.
---------------------------------	--

<b>Einsatzbereiche</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Membranbioreaktor</li> <li>– Klarfiltration</li> <li>– Abtrennung von Biomasse</li> <li>– Abwasserbehandlung</li> <li>– Vorfiltration</li> <li>– Abtrennung von Enzymen</li> <li>– Emulsionstrennung</li> <li>– Aufkonzentrierung</li> <li>– Filtration von Vergärungsabwässerem</li> <li>– Wertstoffrückgewinnung</li> </ul>
------------------------	--

Moduldaten	
<b>Modultyp</b>	MO P13U(1m)_I8LE
Membranfläche [m <sup>2</sup> ]	0,31
Membrandurchmesser, innen [mm]	8,0
Modullänge [mm]	1.000
Moduldurchmesser, außen [mm]	50
Modulmaterial	PVC-U, Harz
Retentatanschluss	Außengewinde G 2,25"
Filtratanschluss	Schlauchtülle 12 mm
Filtratanschlüsse, Anzahl und Positionierung	1
Abstand, Mitte Permeatablauf und Modulende [mm]	120



Moduldaten	
Modultyp	MO P13U(1m)_I8LE
Transmembrandruck [kPa]	-80... +600
Umwälzvolumen [m <sup>3</sup> /h]	2,4 · v <sup>-1</sup> )
Druckabfall über Modullänge [kPa] (näherungsweise für Wasser bei 25 °C)	2,0 · v <sup>-1,75</sup> )
max. Betriebsdruck [kPa]	600 <sup>**)</sup>
Permeatdruck [kPa]	-80 ... +600 <sup>**)</sup>
max. Temperatur [°C]	40
Volumen Retentat [l]	0,7
Volumen Permeat [l]	0,5
Gewicht, trocken [kg]	4

) v – Oberströmgeschwindigkeit [m/s]

\*\*) **Beachte:** Der angegebene Bereich für den Transmembrandruck muss eingehalten werden.

<b>Membranen</b>	Weitere Informationen können dem Membran-Datenblatt entnommen werden
<b>Modullagerung</b>	Neue Module können in der ausgelieferten Form, unter den in der Betriebsanleitung aufgeführten Lagerbedingungen, bis zu 2 Jahren gelagert werden. Nach Gebrauch müssen die Module in gereinigtem Zustand konserviert werden. Siehe auch Berghof Reinigungs- und Konservierungsanleitung.
<b>Hinweis</b>	Die Betriebsanleitung und die Reinigungs- und Konservierungsanleitung von Fa. Berghof sind zu beachten

Da die Bedingungen, unter denen unsere Produkte eingesetzt werden, außerhalb unserer Kontrolle sind, schließen die Angaben im Datenblatt keine Garantie ein und wir können einen Haftpflichtanspruch hinsichtlich der Benutzung unserer Produkte nicht akzeptieren.

Alle Angaben sind allgemeine Erfahrungswerte und dienen dazu, Richtlinien zur Auswahl und zum Einsatz der Produkte zur Verfügung zu stellen. Die Qualität unserer Produkte wird in den Verkaufsbedingungen gewährleistet.

Wir behalten uns das Recht vor, Änderungen aufgrund neuer Entwicklungen vorzunehmen.

# Rohrmembran

## 66.03 I8 LE

<b>Filtrationsart:</b>	Ultrafiltration
<b>Membranmaterial:</b>	Polyvinylidenfluorid (PVDF)
<b>Membrandurchmesser (innen):</b>	8,0 mm

<b>Allgemeine Eigenschaften</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Asymmetrische Membranstruktur</li> <li>– Filtration von innen nach außen</li> <li>– Hoch effiziente hydrophile Rohrmembran</li> <li>– Hohe Permeabilität</li> <li>– Sehr gutes Antifouling-Verhalten</li> <li>– Hohe Druckstabilität</li> <li>– Sehr gute chemische Stabilität</li> <li>– Optimiert für die BioPulse Anwendung</li> <li>– Einsatz im HyperFlux Modul (Low Energy)</li> </ul>
<b>Einsatzbereiche</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li style="width: 50%;">– Membranbioreaktor</li> <li style="width: 50%;">– Abtrennung von Enzymen</li> <li style="width: 50%;">– Klarfiltration</li> <li style="width: 50%;">– Emulsionstrennung</li> <li style="width: 50%;">– Abtrennung von Biomasse</li> <li style="width: 50%;">– Aufkonzentrierung</li> <li style="width: 50%;">– Abwasserbehandlung</li> <li style="width: 50%;">– Filtration von Vergärungsabwässern</li> <li style="width: 50%;">– Vorfiltration</li> <li style="width: 50%;">– Wertstoffrückgewinnung</li> </ul>

Leistungsdaten		
Membrantyp	Typ 66.03 I8 LE	Bemerkungen
Klarwasserfluss [l/m <sup>2</sup> ·h·100 kPa]	> 750	RO-Wasser, 25 °C
Transmembrandruck max. [kPa]*	-60 bis +600	
Mittlere Porengröße [nm]	ca. 30	Dextranmischung
pH-Einsatzbereich [-]	2 – 10	Bei 25 °C
Temperatur max. [°C]*	40	Bis 600 kPa

\* Hinweis: Die Maximalwerte für Druck und Temperatur des HyperFlux I8 LE Moduls sollte nicht überschritten werden!

Die Lebensdauer der Membranen wird beeinflusst durch die

- Betriebsbedingungen im Normalbetrieb,
- Reinigung, insbesondere durch die Kombinationen von Maximalwerten bei pH-Wert, Konzentration, Druck und Temperatur.



## Chemikalienbeständigkeit

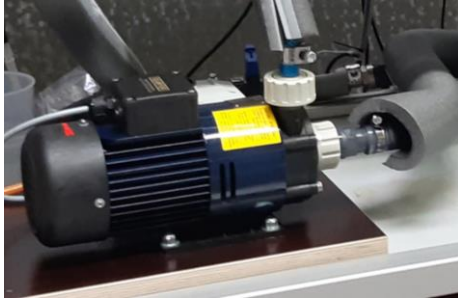
<b>Prozesschemikalien</b>	Die Beständigkeit einer Membran gegenüber den eingesetzten Chemikalien hängt stark von den tatsächlichen Prozessbedingungen ab. Folgende Hinweise können nur als Richtlinien verwendet werden.
Säuren (pH > 2)	+++
Basen (pH ≤ 10)	+++
Organische Ester, Ether, Ketone	+
Aliphatische Alkohole	++++
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	++++
Halogenierte Kohlenwasserstoffe	+++
Aromatische Kohlenwasserstoffe	+++
Polare organische Lösungsmittel	+
Öle	++++
<b>Legende:</b> ++++ = sehr gut beständig / + = sehr schwach beständig.	

<b>Reinigungschemikalien</b>	Abhängig von der Art und dem Grad der Verschmutzung können mit den nachfolgenden Chemikalien Membranreinigungen vorgenommen werden. Überschreitungen der in Klammern aufgeführten Werte können die Lebensdauer der Membranen reduzieren.  <ul style="list-style-type: none"><li>– Chlor, aktiv (max. 500 ppm)</li><li>– Chloreinwirkung 250.000 ppm-h (bei 25 °C)</li><li>– Wasserstoffperoxid (max. 1000 ppm)</li><li>– Natriumhydroxid (pH ≤ 11)</li><li>– Salpetersäure (pH ≥ 2)</li><li>– Phosphorsäure (pH ≥ 2)</li><li>– Zitronensäure</li><li>– Oxalsäure</li><li>– Enzyme</li></ul> Siehe auch Berghof Reinigungs- und Konservierungsanleitung.
<b>Membranlagerung</b>	Neue Membranen können in der ausgelieferten Form bis zu 2 Jahre gelagert werden. Lagerbedingungen: trocken, kühl, frostfrei und dunkel verpackt.  Nach Gebrauch müssen die Membranen in gereinigtem Zustand konserviert werden. Siehe auch Berghof Reinigungs- und Konservierungsanleitung.

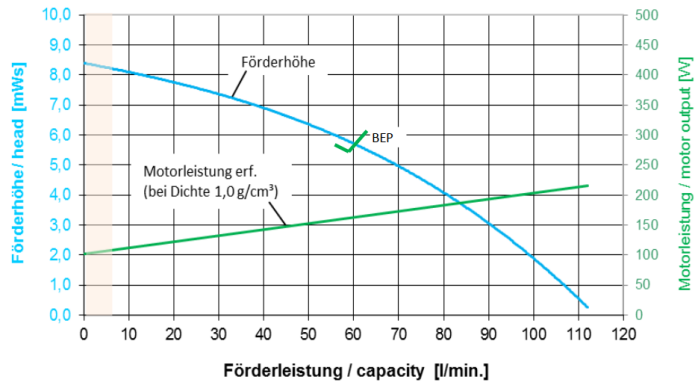
Da die Bedingungen, unter denen unsere Produkte eingesetzt werden, außerhalb unserer Kontrolle sind, schließen die Angaben im Datenblatt keine Garantie ein und wir können einen Haftpflichtanspruch hinsichtlich der Benutzung unserer Produkte nicht akzeptieren. Alle Angaben sind allgemeine Erfahrungswerte und dienen dazu, Richtlinien zur Auswahl und zum Einsatz der Produkte zur Verfügung zu stellen. Die Qualität unserer Produkte wird in den Verkaufsbedingungen gewährleistet. Wir behalten uns das Recht vor, Änderungen aufgrund neuer Entwicklungen vorzunehmen.

## 14.3 Pumpenkennlinien – Renner RM 2 und RM 2D

### (A) Renner Magnetkiesel-Pumpe RM 2



**Kennlinien RM 2 - 10/110**

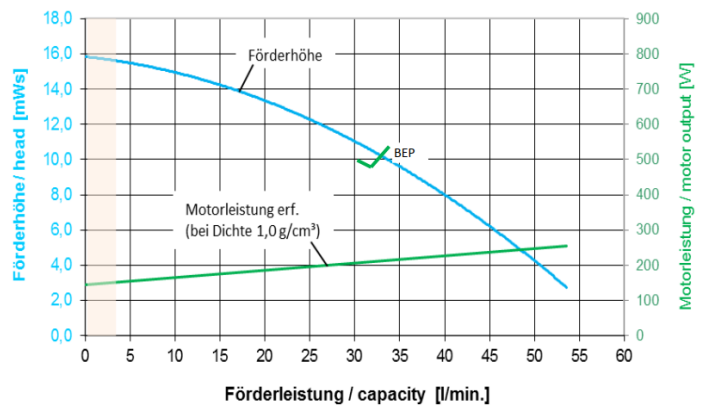


Drehzahl: 2900 U/min. @ 50Hz bzw. 3450 U/min. @ 60Hz

### (B) Renner Magnetkiesel-Pumpe RM 2D – 2-stufige Verrohrung



**Kennlinien RM 2D - 16/60**



Drehzahl: 2900 U/min. @ 50Hz bzw. 3450 U/min. @ 60Hz

Abbildung 59: Verschiedene Magnetkieselpumpen zur Realisierung unterschiedlicher Volumenstrom-Druck-Betriebspunkte im neuen Verfahrenskonzept – (A) Renner RM2 und (B) Renner RM 2D (links: Bild der Pumpe, rechts: Pumpenkennlinie).



## 14.4 Gerätschaften, Hardware und Software

### 14.4.1 Auflistung der Gerätschaften und Hardware

Tabelle 12: Auflistung der verwendeten Geräte

Gerätschaften und Hardware	Hersteller	Referenznummer/ Modell	Anwendung
Mehrfachreaktor-Teststand	Eigenbau HS-Offenburg		Versuchsstand in-situ/ex-situ
Durchflussmembran-modul-Teststand	Eigenbau HS-Offenburg		Versuchsstand ex-situ
Membranmodul	Membranes Modules Systems GmbH	MEMOS 30 kDa MEMOS 100 kDa	Wasserstoff- bzw. Kohlendioxideintrag
Membranmodul	Berghof Membranes	MO P13U	Wasserstoff- bzw. Kohlendioxideintrag
Probeentnahme Set	Roth GmbH&Co.KG	C005.1	Faulschlamm-entnahme
Elektronische Druckregler für Gase mit integrierter Durchflussmessung	Vögtlin Instruments GmbH	GSP-A9SA-BB21	Eduktgaseintrag: Wasserstoff/Kohlendioxid
Magnetkreislumppe	Renner GmbH	RM-PPsw-VKKK-7/55	Flüssigkeitspumpe
Magnetkreislumppe	Renner GmbH		
Impellerpumpe	ZUWA-Zumpe GmbH	NIROSTAR/V 2000-A/PF	Flüssigkeitspumpe
Kreislumppe	Teknofluor	Rover Pompa IPS 100	Flüssigkeitspumpe
Milli-Gascounter	Ritter Apparatebau GmbH&Co.KG	MGC-1 PMMA	Durchflussmesser
Gaschromatograph	Agilent Technologies	490 Micro GC Biogas Analyzer	Gasanalyse
GC-Ventilsteuerung	Teckso	TS 20010240	GC-Ventilschaltung
GC-Kapillare	Teckso	TS 20030200	Gasanalyse
Manuelle Positionssteuerung	Teckso	I-25052	Gasanalyse
Multipositions-Ventil	Teckso	EMT2CSD12MWE	Gasanalyse
Schwebekörper-Durchflussmesser	Georg Fischer AG	335 PVC 40	Flüssigkeitsvolumenstrommessung
Druckgasflaschen-aufsatz	TH.GEYER Rotarex GmbH	WC/07605462 RS3602021088	Gasanalyse
Pipetten, verschiedene Volumina	Eppendorf		Archivierung von Proben und FOS/TAC-Bestimmung
Drucksensor	Endress & Hauser	Cerabar T PMC 131/90262020	Druckmessung im Membranmodul
Magnetrührer	Thermo Scientific Prominent	Variomag Mono	Umwälzung des Faulschlamm
Titratoren	SI Analytictics	Titroline 6000 WA 20	FOS/TAC-Bestimmung, pH-Bestimmung

Einhängethermostat	Julabo GmbH	Julab ED	Messung der Raumtemperatur
Umwälzthermostat	Julabo GmbH	MV F12	Kühlen des Substrates
T-Stück-Rohrverbindungen	Landefeld	Verschiedene Größen	Flüssigkeits- und Gasleitung
Drei-Weg-Ventile	TH.GEYER	GY/09116776	Gasleitung
Temperatursensor	k.A.	Sensor Pt100 PTFE DN4	Messung der Raumtemperatur
Rückschlagventil	Bürkle	PP 8 – 10 mm	Verhindert Gasrückfluss

#### 14.4.2 Auflistung der genutzten Software

Tabelle 13: Verwendete Software-Tools.

Software	Hersteller	Anwendung
Open LAB (GC)	Agilent Technologies	Gasanalyse
Multi Teck	Teckso	Gasanalyse
Simatic PCS 7	SIEMENS	Benutzeroberfläche für Versuchsstand
Get-redy Version 5	Vögtlin Instruments GmbH	Steuerung Massflowcontroller

#### 14.4.3 Auflistung der Verbrauchsmaterialien

Tabelle 14: Liste der verwendeten Materialien und Chemikalien.

Verbrauchsmaterial	Hersteller	Anwendung
Argon 5.0	Basi Schöberl GmbH&Co.KG	Trägergas für Gasanalyse
Helium 5.0	Basi Schöberl GmbH&Co.KG	Trägergas für Gasanalyse
Stickstoff 5.0	Basi Schöberl GmbH&Co.KG	Durchspülen der Membranmodule
Wasserstoff 5.0	Basi Schöberl GmbH&Co.KG	Eduktgas
Kohlendioxid	Basi Schöberl GmbH&Co.KG	Eduktgas
Prüfgas SG24919	Basi Schöberl GmbH&Co.KG	GC-Kalibrierung
Prüfgas SG24920	Basi Schöberl GmbH&Co.KG	GC-Kalibrierung
Gasammelbeutel, 600 ml und 10 l	Tesseraux Spezialverpackung GmbH	Produktgasspeicher
Messzylinder	DURAN	Substratkalibrierung
Schottflaschen (Glasflaschen), 500 ml, 1000 ml, 2000 ml	DURAN	Aufbewahrung von Faulschlamm und Substrat
Falcon-Tubes 15 ml, 50 ml	Sarstedt	Archivierung der Flüssigkeitsproben
Pipettenspitzen 100-1000 µl, 0,5-5 ml	Sarstedt	Überführen der Flüssigkeitsproben
O-Ringdichtung, verschiedene Größen	Landefeld	Abdichtungen für Reaktoren
Tubes, 1,5 ml und 2 ml	Eppendorf	Archivierung der Flüssigkeitsproben

2-K-Epoxydharzkleber	UHU	Kleben und Abdichten der Membranverbindungen
Deionisiertes Wasser	HS-Offenburg	Kühl- und Heizwasser
Sauermolke	Monte Ziege GmbH&Co.KG	Substrat
Vitonschlauch, verschiedene Durchmesser	Deutsch & Neumann	Gasleitung
Silikonschlauch, 1 x 0,4 mm	Roth GmbH&Co.KG	Wasserstoffeinspeisung

## 14.5 Allgemeine Methoden und exemplarische Rechnungen

### 14.5.1 Bestimmung der Gaszusammensetzung mittels Gaschromatographie

Die Bestimmung der Biogaszusammensetzung erfolgte mittels Agilent 490 Micro GC. Die Separation zur Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Biogaszusammensetzung erfolgt über eine CP-PoraPLOT U Kapillarsäule mit Helium als Trägergas. Die Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Methankonzentration wurde mit Hilfe von Argon als Trägergas über die CP-Molsieve 5A Kapillarsäule gemessen. In Abbildung 60 ist ein beispielhaftes Chromatogramm der Biogaszusammensetzung gezeigt.

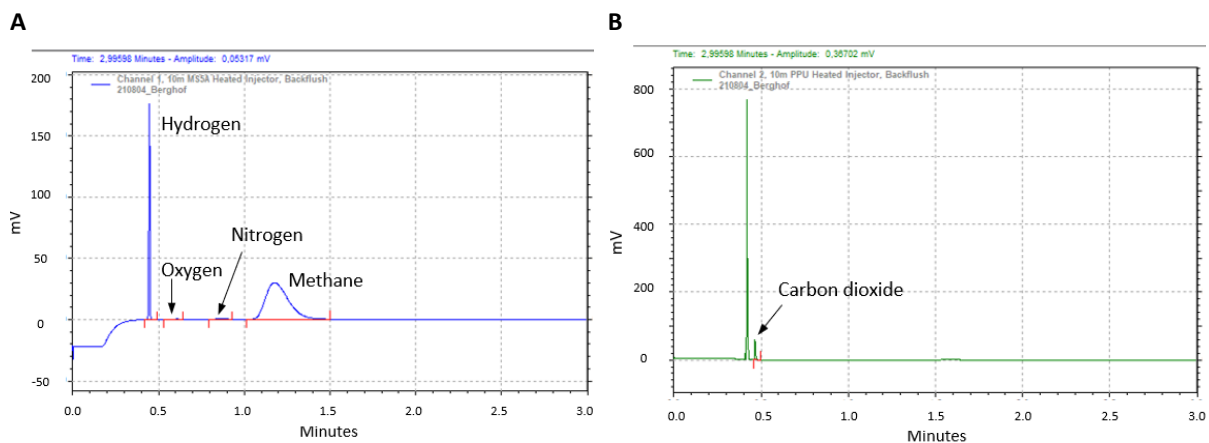


Abbildung 60: Beispielhaftes Chromatogramm einer Produktgasprobe – (A) Channel 1 (CP-Molsieve 5a Kapillarsäule) zur Trennung und Quantifizierung von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Methan, (B) Channel 2 (CP-PoraPLOT U Kapillarsäule) zur Quantifizierung von Kohlendioxid.

Zur Quantifizierung der Produktgaszusammensetzung wurde der GC mit zwei Kalibriergasgemischen kalibriert und in regelmäßigen Abständen zur Überprüfung der Quantifizierung Kontrollmessungen mit den Kalibriergasen durchgeführt. Die Zusammensetzung der beiden Kalibriergase ist in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Zusammensetzung der beiden Kalibriergase für die Kalibrierung und Kontrolle der Quantifizierung der Biogaszusammensetzung.

	Anteil in Vol.%				
	Wasserstoff H <sub>2</sub>	Sauerstoff O <sub>2</sub>	Stickstoff N <sub>2</sub>	Methan CH <sub>4</sub>	Kohlendioxid CO <sub>2</sub>
<b>Kalibriergas 1</b>	2,00	1,01	2,03	74,85	20,11
<b>Kalibriergas 2</b>	29,73	5,00	10,07	25,07	30,13

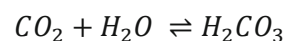
### 14.5.2 Externe Kontrolle des pH-Wertes und Bestimmung des FOS/TAC-Wertes

Der pH-Wert spielt bei der Biogasproduktion eine wesentliche Rolle. Zur externen pH-Kontrolle wurden sowohl aus dem Mehrfachteststand (vgl. Kapitel 5.1) als auch aus dem Versuchsaufbau zum neuen Verfahrenskonzept (vgl. Kapitel 6.1) in regelmäßigen Abständen Proben entnommen. Da der Stoffwechsel der Mikroorganismen während der Fermentation sowie die Umwandlung des Kohlenstoffdioxids zu Methan Einfluss auf den pH-Wert nehmen, musste dieser überprüft werden, damit ein pH-Optimum für den anaeroben Abbauprozess bestehen bleibt (Zink 2010).

Das pH-Optimum liegt für die Hydrolyse und Acidogenese bei pH-Werten von 5,2 bis 6,3. Für die Acetogenese und die Methanogenese liegt das Optimum zwischen pH 6,5 und pH 8. Während der Untersuchungen innerhalb des BioMeth-Projektes wurde ein pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 8 angestrebt.

Die Umwandlung von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zu Methan bei den Prozessvarianten der in-situ bzw. ex-situ Methanisierung nimmt Einfluss auf den pH-Wert. In wässriger Lösung steht der durch den anaeroben Abbau gebildete Kohlenstoffdioxid mit der Kohlensäure im Gleichgewicht (Rosenwinkel et al. 2015).

*Gleichung 7: Gleichgewicht von Kohlendioxid und Kohlensäure in Wasser.*



Durch die Abnahme der Kohlenstoffdioxidkonzentration, welche in Anwesenheit von Wasserstoff durch hydrogenotrophe *Archaeen* in Methan umgewandelt wird, nimmt auch die Konzentration an der Kohlensäure nach Gleichung 7 ab. Dies führt zu einer Erhöhung des pH-Wertes und kann bei pH-Werten > 8,3 zu einer deutlichen Abnahme der Methanbildung führen.

Zusätzlich zum pH-Wert wurde der FOS/TAC-Wert für flüssige Proben aus den unterschiedlichen Prozessvarianten bestimmt. Die Bestimmung von FOS (Flüchtig Organischen Säuren) und TAC (Totales Anorganisches Carbonat) wurden entsprechend nach DIN 38409 H21 und DIN 38409 H7 durchgeführt. Der FOS/TAC-Wert gibt Auskunft über den Ablauf des anaeroben Abbauprozesses und wird vielfach als wichtiger Indikator zur Beurteilung der Prozessstabilität im Biogasprozess beschrieben. Die Gehaltsbestimmungen von Essigsäure, Kohlensäure und ihren Salzen wurden als Säure-Base-Titrationen durchgeführt. Der durch die Titration bestimmte FOS/TAC-Wert ist der Quotient aus den flüchtigen organischen Säuren und dem gesamten anorganisch gebundenen Carbonat einer Probe. Der FOS-Wert gibt den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren in der Probe wieder. Der TAC-Wert gibt an, wie stark der pH-Wert einer Probe der Zugabe von Säuren widersteht (Peters 2011).

Vor jeder Titration wurde der pH-Wert der Proben bestimmt. Das Probenvolumen  $V_P$  setzte sich aus 10 mL Probe  $V_F$  und 40 mL deionisiertem Wasser  $V_{dH_2O}$  zusammen und wurde mit 0,05 molarer Schwefelsäure titriert. Durch das Volumen der verbrauchten Schwefelsäure  $V_{H_2SO_4, pH5}$  bis zu einem pH-Wert von 5 wurde der TAC-Wert über Gleichung 8 berechnet.

*Gleichung 8: Berechnung des TAC-Wertes bei der titrimetrischen FOS/TAC-Bestimmung.*

$$TAC = \frac{F_1}{V_F} * V_{H_2SO_4, pH5} * F_2$$

Dabei gilt für die Faktoren  $F_1 = 20$  und  $F_2 = 250$ . Der Faktor  $F_1$  berücksichtigt die Konzentration der Schwefelsäure mit  $c_{H_2SO_4}$  von  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und das eingesetzte Faulschlammvolumen  $V_F$  (Mörschner J. 2015). Der Faktor  $F_2$  stellt einen fixen Multiplikator der empirischen Formel dar. Dieselbe Probe wurde

dann für den FOS-Wert mit einem Volumen  $V_{H_2SO_4,pH4,4}$  an verbrauchter Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 4,4 titriert. Der FOS-Wert kann über Gleichung 9 bestimmt werden.

*Gleichung 9: Berechnung des FOS-Wertes bei der titrimetrischen FOS/TAC-Bestimmung.*

$$FOS = \left(\frac{F_1}{V_F}\right) * (V_{H_2SO_4,pH4,4} - V_{H_2SO_4,pH5}) * F_3 - F_4) * F_5 \quad (3.11)$$

Dabei gilt für die Faktoren  $F_3 = 1,66$ ,  $F_4 = 0,15$  und  $F_5 = 500$ . Der Faktor  $F_3$  berücksichtigt das verwendete Faulschlammvolumen  $V_F$  und die molare Masse der zum Titrieren eingesetzten Schwefelsäure mit  $M_{H_2SO_4}$  von  $98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Der Faktor  $F_4$  korrigiert das noch in der Probe enthaltene  $\text{CO}_2$  und Faktor  $F_5$  ist wie Faktor  $F_2$  ein fixer Multiplikator.

Der FOS/TAC-Quotient lässt direkte Rückschlüsse auf den Ablauf des Abbauprozesses in einem Biogasreaktor zu. Ein FOS/TAC Verhältnis von 0,8 sollte nicht überschritten werden, da ein zu hohes Verhältnis auf die Überfütterung des Bioreaktors weist (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe et al. 2016). Ein steigender FOS/TAC deutet auf die Gefahr einer Versäuerung des Faulschlammes hin. Bei einem zu geringen FOS/TAC Verhältnis  $< 0,2$  wurde im Gegenzug zu wenig Substrat in den Bioreaktor eingebracht (Mörschner J. 2015).

### 14.5.3 Monitoring der Mikrobiologie mittels PCR

Die methanbildende Mikroflora wurde mittels quantitativer real-time-PCR über verschiedene Versuchszeiträume untersucht. Es wurden spezifische DNA-Abschnitte aus der 16S-rDNA von Archaeen amplifiziert. Die zum Nachweis geeigneten Sequenzen wurden aus der Dissertation „Monitoring der methanbildenden Mikroflora in Praxis-Biogasanlagen im Ländlichen Raum“ (Nettmann 2010) entnommen und quantifizieren die Anzahl der Gesamtarchaeen (ARCH), sowie die Anzahl der zu der Ordnung *Methanobacteriales* (MBT) und der Familie *Methanosaetaceae* (Mst) gehörenden Archaeen. Die zielgruppenspezifischen Sequenzen für Primer und Sonden sind in Tabelle 16 aufgeführt und wurden von der Firma Eurofins Genomics GmbH (Ebersberg, DEU) bezogen. Quantifiziert wurde die Anzahl der Kopien in einem Nanogramm metagenomischer DNA, die zuvor aus den Biogasfermenterproben isoliert wurde. Die Proben-DNA wurde mittels GeneMATRIX Stool DNA Purification Kit des Herstellers EURx (Gdańsk, PL) aus den Biogasfermenterproben gewonnen. Die Probenentnahme erfolgte zu verschiedenen Zeitpunkten der ex- beziehungsweise in-situ-Methanisierung sowie der klassischen Biogasfermentation. Die Isolierung der metagenomischen DNA wurde für jede Probe zweifach durchgeführt und die Konzentration der DNA photometrisch bestimmt. Die Proben wurden zur Verwendung in der quantitativen real-time PCR auf eine einheitliche Konzentration von  $1 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$  verdünnt. Die Kopienzahl für ARCH, MBT und Mst wurde für jede Probe aus der DNA-Isolierung doppelt bestimmt und somit aus einer Vierfachbestimmung berechnet.

Tabelle 16: Für die real-time q-PCR verwendeten Primer- und Sondensequenzen passend zu den jeweiligen Zielorganismen.

Zielorganismus	Primerset- /TaqMan-Sonden-Sequenz (5'-3')	Länge Amplikon (bp)
Gesamtarchaeen (ARCH)	Fwd-Primer: ATTAGATACCCSBGTAGTCC Rev-Primer: GCCATGCACCWCCTCT TaqMan: AGGAATTGGCGGGGAGCAC	~ 273
<i>Methanobacteriales</i> (MBT)	Fwd-Primer: CGWAGGGAAGCTGTTAAGT Rev-Primer: TACCGTCGTCCACTCCTT TaqMan: AGCACCACAACGCGTGGA	~343
<i>Methanosaetaceae</i> (Mst)	Fwd-Primer: TAATCCTYGARGGACCACCA Rev-Primer: CCTACGGCACCRCMAC TaqMan: ACGGCAAGGGACGAAAGCTAGG	~164

Um eine quantitative Aussage über die Anzahl der Kopien zu erhalten, wurden in jedem PCR-Lauf Standards eingesetzt. Als Standards wurden Plasmide von einer externen Firma (Eurofins Genomics GmbH, Ebersberg DEU) bezogen, in welche die Zielsequenz kloniert worden war. Ausgehend von der Masse eines Plasmids und der in der Lösung vorliegenden Gesamtmasse wurde das Volumen berechnet, das benötigt wird, um eine definierte Anzahl an Zielsequenzen im Reaktionsansatz zu erhalten. Die Kopienzahlen pro Standard sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Anzahl der Kopien pro Standard in einem Reaktionsansatz.

Bezeichnung	Anzahl Kopien MBT, Mst
Standard -1	$3 \cdot 10^7$
Standard 0	$3 \cdot 10^6$
Standard 1	$3 \cdot 10^5$
Standard 2	$3 \cdot 10^4$
Standard 3	$3 \cdot 10^3$
Standard 4	$3 \cdot 10^2$

Die für die Real-Time-qPCR benötigten Komponenten wurden bei -20 °C gelagert und vor jeder PCR bei Zimmertemperatur aufgetaut. Anhand eines Pipettierschemas wurde festgelegt, wo auf der Platte die Proben, Standards und Negativkontrolle platziert werden. Es wurden mindestens drei Standards als Triplet pro Platte aufgetragen. In Tabelle 18 sind die benötigten Volumina der Komponenten für eine einzelne Reaktion aufgeführt.

Tabelle 18: Für PCR-Ansätze verwendete Komponenten. Pro Komponente sind die Ausgangskonzentrationen sowie Volumina und daraus resultierende Endkonzentrationen aufgeführt.

Komponente	Ausgangs- konzentration	Eingesetztes Volumen ( $\mu$ l)	Endkonzentration im PCR-Ansatz
Aqua dest., steril	-	8,4	-
Master-Mix	x 2,5	10	x 1
Fwd-Primer	10000 nM	1,8	720 nM
Rev-Primer	10000 nM	1,8	720 nM
TaqMan-Sonde	5000 nM	1	200 nM
Probe	1 ng/ $\mu$ l	2	0,08 ng/ $\mu$ l

Da sich der Ansatz an Kopien pro Well nur durch die Probe beziehungsweise den Standard unterscheidet, wurde aus den restlichen Bestandteilen ein Master-Mix erstellt. In jedes zu belegende Well wurden 23  $\mu\text{L}$  des Master-Mix gegeben, was dem Reaktionsvolumen ohne Probenvolumen entspricht. Entsprechend des Pipettierschemas wurden dann 2  $\mu\text{L}$  der Probe beziehungsweise des Standards zugegeben. Die Platte wurde mit Klebefolie versiegelt und für drei Minuten bei 800 rpm zentrifugiert. Das Plattenschema wurde im PCR-Programm hinterlegt und das der Gruppe entsprechende Temperaturprofil eingestellt (siehe Tabelle 19). Die Platte wurde im Thermocycler platziert und die Reaktion gestartet.

*Tabelle 19: Temperaturprofile zur Amplifikation der gruppenspezifischen 16SrDNA-Gene.*

	<b>Initiale Denaturierung</b>	<b>Denaturierung</b>	<b>Annealing</b>	<b>Elongation</b>	<b>Zykluszahl</b>
ARCH	95 °C, 2 min	95 °C, 15 s	-	60 °C, 1 min	45
MBT	95 °C, 2 min	95 °C, 15 s	54 °C, 30 s	60 °C, 1 min	45
Mst	95 °C, 2 min	95 °C, 15 s	50 °C, 30 s	60 °C, 1 min	45

#### 14.5.4 Beispielhafte Berechnung der theoretischen CO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Glucose als Kohlenstoffquelle

Die Berechnungen zur theoretischen Biogasproduktion und zur Herstellung der Glukoselösung für die angestrebte organische Belastungsrate sind in Tabelle 20 beispielhaft für eine Ziel-OLR von 0,4 g/(L\*d) aufgeführt. Die Einstellung im Fütterungssystem waren 1 s Öffnungszeit am Magnetventil bei einer von 1 Upm und einem Fütterungsintervallen von 4 h. Die Menge des Glukoselösung bei den angegebenen Einstellungen betrug pro Zyklus an Reaktor 1 im Mittel 2,27 mL.

Tabelle 20: Beispielhafte Berechnung der theoretischen CO<sub>2</sub>-Freisetzung aus Glucose als Kohlenstoffquelle.

Reaktionsvolumen V <sub>R</sub>	1900 mL = 1,9 L = 0,0019 m <sup>3</sup>		
<b>Organische Beladungsrate OLR</b>	<b>0,4 kg/(m<sup>3</sup>*d) = 0,4 g/(L*d)</b>		
Massenstrom Glucose	OLR*V <sub>R</sub>		
	0,00076 kg Glucose/d = 0,76 g Glucose/d		
Molekulargewicht Glucose	180,156	g/mol	
Molekulargewicht Glucose Monohydrat	198,17	g/mol	
n Glucose Monohydrat = n Glucose			
$\dot{m}$ Glucose Monohydrat = $\dot{m}$ glucose * M Glucose Monohydrat / M Glucose			
Massenstrom Glucose Monohydrat	0,836	g Glucose Monohydrate/d	
Molenstrom Glucose Monohydrat	0,0042	mol Glucose Monohydrate/d	
Zufütterungsvolumen pro Fütterungszyklus	<b>2,27</b>	mL/Zufütterung	
Fütterungsintervall	4	h	
Anzahl Fütterungen pro Reaktor & Tag	6	Zufütterungen/d	
Fütterungsvolumen pro Reaktor & Tag	13,62	mL/d	
Konzentration Glucose-Lösung	<b>61,4</b>	g Glucose Monohydrate /1000mL Lösung	
<b>1n glucose -&gt; 3n CH<sub>4</sub> + 3n CO<sub>2</sub></b>			
Mol CH <sub>4</sub> pro Mol Glucose	3	mol	
Molenstrom CH <sub>4</sub>	0,0127	mol CH <sub>4</sub> /d	
Molekulargewicht CH <sub>4</sub>	16	g/mol	
Tägliche Masse an CH <sub>4</sub>	0,2025	g CH <sub>4</sub> /d	
Molenstrom CO <sub>2</sub>	0,0127	mol CO <sub>2</sub> /d	
Molekulargewicht CO <sub>2</sub>	44	g/mol	
Tägliche Masse an CO <sub>2</sub>	0,5569	g CO <sub>2</sub> /d	
<b>pV=nRT</b>			
Standarddruck p	101325	Pa	
Standardtemperatur T	273,15	K	
Gaskonstante R	8,314	J/mol*K	
<b>Volumen an CH<sub>4</sub></b>	<b>V=nRT/p</b>		
	0,000283649 m <sup>3</sup> /d = 0,284 L/d = 0,012 L/h		
<b>Volumen an CO<sub>2</sub></b>	<b>V=nRT/p</b>		
	0,000283649 m <sup>3</sup> /d = 0,284 L/d = 0,012 L/h		
<b>Volumen Biogas</b>	<b>V CH<sub>4</sub> + V CO<sub>2</sub></b>		
	0,024 L/h = <b>23,64 mL/h</b>		



### 14.5.5 Stoffbilanzinformationen

Wie im ursprünglichen Antrag beschrieben soll eine techno-ökonomische Bewertung des Konzepts durchgeführt werden. Hierbei sollen sämtliche relevanten Kenngrößen auf Basis der Versuchsreihen mit den unterschiedlichen Prozessfahrweisen zusammengetragen und ausgewertet werden. Wie in Tabelle 21 dargestellt, kann die Stoffmengen-, Massen- und Energiebilanz analog zur Sabatier-Reaktion nachvollzogen werden. Der brennwertbezogene rein stoffliche theoretische Wirkungsgrad der Reaktion liegt demnach bei 78,1 %.

Tabelle 21: Stoffmengen-, Massen- und Energiebilanz der biologischen Methanisierung basierend auf der Sabatier-Reaktion

	Wasserstoff H <sub>2</sub>	Kohlendioxid CO <sub>2</sub>	Methan CH <sub>4</sub>	Wasser H <sub>2</sub> O	Einheit
Stoffmenge	4	1	1	2	mol
Molare Masse	2,01588	44,0095	16,04246	18,01528	g/mol
Masse	8,06352	44,0095	16,04246	36,03056	g
Massenbilanz	52,07		52,07		g
Dichte	0,079	1,729	0,630		kg/m <sup>3</sup>
Gasvolumen	0,1018	0,0255	0,0255		m <sup>3</sup>
Gasvolumen	127,3		25,5		L
Gasvolumenverhältnis	5,00		1		
Standardverbrennungsenthalpie (Brennwert)	12,745		39,819		MJ/m <sup>3</sup>
Heizwert	10,783		35,883		MJ/m <sup>3</sup>
Energie (brennwertbezogen)	1,30		1,01		MJ
Energie (heizwertbezogen)	1,10		0,91		MJ
stofflicher Wirkungsgrad (brennwertbezogen)	78,1%				%
stofflicher Wirkungsgrad (heizwertbezogen)	83,2%				%
Standardbildungsenthalpie H	0,0	-393,52	-74,87	-241,83	kJ/mol
	-393,5		-558,53		kJ
Reaktionswärme (exotherm)	-165,00				kJ
Wärmeleistung	-0,103				W
<b>Werte aus Experiment</b>					
Volumenstrom	4	1	0,95		ml/min
Volumenstrom	240		57		ml/h
Energie (brennwertbezogen)	0,85		0,63		W
Energie (heizwertbezogen)	0,72		0,57		W
Energetischer Wirkungsgrad (brennwertbezogen)	74,2%				
Energetischer Wirkungsgrad (heizwertbezogen)	79,0%				

## 14.6 Zwei Fallbeispiele zur Methanisierung von Groß-CO<sub>2</sub>-Emitenten in der Schweiz, sowie erste Kostenschätzungen zur Methanisierung anhand vorläufiger Labordaten

Nachfolgenden wird anhand der CO<sub>2</sub>-Emissionen zweier Werke in der Schweiz, die kaum Alternativen zur CO<sub>2</sub>-Reduktion haben, geschätzt, welches Potential der neu an der HS-Offenburg entwickelte IMR zur Methanisierung solcher CO<sub>2</sub>-Mengen hat.

Die Anlagekosten wurden anhand der benötigten Module (à 8'000 €) berechnet und diesen Betrag nochmals mit 3 multipliziert. Für die Betriebskosten (Pumpleistung) wurde der doppelte Modulwiderstand anhand der Fließgeschwindigkeit berechnet.

### 14.6.1 KVA-Linth (Niederurnen)

Tabelle 22: Kosten - Nutzen Müllverbrennung

CO <sub>2</sub> -Ausstoss/Jahr	100'000 t	55'000 t fossilen Ursprungs 45'000 t organischen Ursprungs
Potential an synthetischem Methan	36'300 t	
Geschätzter Marktwert von Methan (	41 bis 61 Mio. €	
Geschätzte jährliche Kosten Verklappung von 55'000 t fossilem CO <sub>2</sub> in der Nordsee (Südostschweiz, 22.5.20)	15 Mio. €	

Tabelle 23: Geschätzte Kosten für eine IMR-Anlage mit Elektrolyseur für die KVA-Linth

	Hydrostatischer Druck 150 MW-IMFR-Anlage		
	5 bar	7 bar	8 bar
Geschätzte Kosten Methanisierung €	35'000'000.-	25'000'000.-	22'000'000.-
Geschätzte Kosten AEL Elektrolyseur €	120'00'000.-		

### 14.6.2 Zementwerk Untervaz

Tabelle 24: Kosten - Nutzen Zementwerk (Holcim)

CO <sub>2</sub> -Ausstoss/Jahr	445'000 t	147'000 t fossilen Ursprungs 298'000 t geogenen Ursprungs
Potential an synthetischem Methan	161'800 t	
Geschätzter Marktwert von Methan	181 bis 272 Mio. €	
Kostenschätzung CO <sub>2</sub> Abgabe/Jahr	53.4 Mio. €	

Tabelle 25: Geschätzte Kosten für eine IMR-Anlage und Elektrolyseur zur Angliederung an das Zementwerk Untervaz.

	Hydrostatischer Druck 670 MW-IMR-Anlage		
	5 bar	7 bar	8 bar
Geschätzte Kosten Methanisierung €	155'000'000.-	112'000'000.-	96'500'000.-
Geschätzte Kosten AEL Elektrolyseur €	535'00'000.-		

### 14.6.3 Produktionskostenschätzung pro 1 kWh Methan und Anlagekosten pro kW

Um die vorliegenden Werte einer IMR-Anlage zu bewerten, wurden den Anlagekosten eine Amortisationszeit von 20 Jahren und für die Produktionskosten ein Strompreis 0.0342 €/kWh bei den Berechnungen zugrunde gelegt.

Tabelle 26: Geschätzten Produktions- und Investitionskostenkosten einer IMR-Anlage der HS-Offenburg anhand vorläufiger Labordaten.

	Hydrostatischer Druck IMR 670 und 150 MW-Anlage		
	5 bar	7 bar	8 bar
Investkosten Methanisierung	598 €/kW	427 €/kW	374 €/kW
Investkosten Methanisierung + Elektrolyseur	2666 €/kW	2496 €/kW	2442 €/kW
Methanproduktionskosten	0,096 €/kWh	0,090 €/kWh	0,088 €/kWh

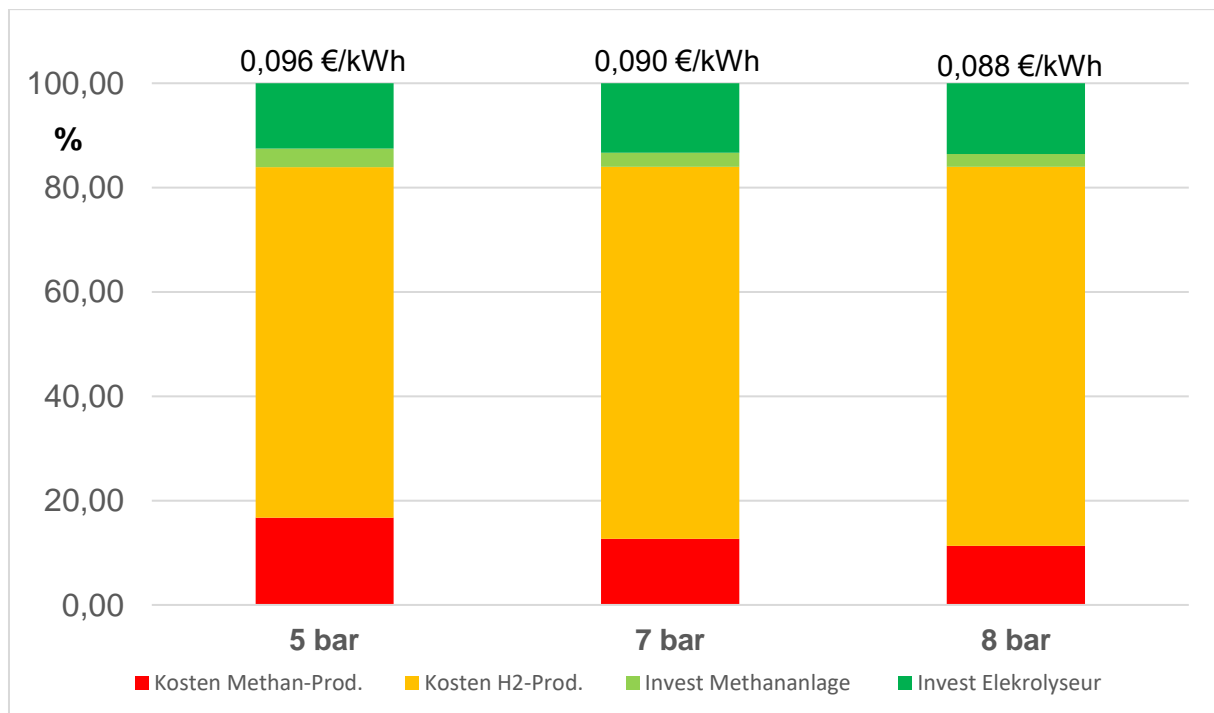


Abbildung 61: Produktionskosten-Anteile in % bei unterschiedlichem hydraulischem Druck einer IMR-Anlage. Der entscheidende Preisfaktor bildet der Wasserstoff bzw. der Strompreis.