



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Diplomarbeit

# Untersuchung des Spurenelementbe- darfs eines Rieselbettreaktors zur biolo- gischen Methanisierung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs (Dipl.-Ing oder DI)

eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwesen

von

**Daniel MÖSTL**

Mat.Nr.: 01225659

Hauptbetreuung: Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl Svardal

Mitbetreuung: Projektass. Dipl.-Ing. Joseph Tauber, BSc

# Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement, E226-01

begutachtet von:

Diese Arbeit wurde von KPC - Kommunalkredit Austria Public Consulting GmbH und Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus im Rahmen des Projekts BioMAra (Fördernummer B701315) unterstützt.

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

## **Diplomarbeit**

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

### *Eidesstattliche Erklärung*

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/ einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, Juni 2023

## Abstrakt (deutsch)

Bei der biologischen Abwasserreinigung anfallende Schlämme müssen, um sie lagerfähig zu machen und Geruchsemissionen zu vermeiden, aerob (durch Belüften) oder anaerob (durch Faulung unter Sauerstoffausschluss) stabilisiert werden. Der in Kläranlagen anfallende Rohschlamm, eine Mischung aus Primär- und Sekundär- (Überschuss)schlamm, wird im zweiten Fall unter anaeroben Bedingungen bei etwa 38 °C umgesetzt. Das dabei entstehende Gas besteht in etwa aus zwei Dritteln Methan ( $\text{CH}_4$ ) und einem Drittel Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), sowie Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Wasserdampf und Spurengasen.

Für die Verwendung als Treibstoff für Fahrzeuge oder die Einleitung in das Gasnetzwerk sind jedoch höhere Methangehalte vonnöten. Um dies zu bewerkstelligen, kann dem Faulturm ein Rieselbett nachgeschaltet werden, in welchem das Kohlenstoffdioxid des Biogases mit Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) biologisch zu Methan umgesetzt wird.

In dieser Arbeit wurde ein Faulgasreaktor im Labormaßstab betrieben. Das dabei entstandene Produktgas wurde mit Wasserstoff aus einer Druckflasche in ein nachgeschaltetes Rieselbett eingeleitet. Das Rieselbett wurde mit porösen Polyurethanwürfeln als Aufwuchsmaterial für die Bakterien gefüllt, welche die biologische Methanisierung bewerkstelligen, und mit Faulschlamm beimpft. Mit Hilfe einer Pumpe erfolgte die Zirkulation der flüssigen Phase im Rieselbett. Da ein Mangel an essenziellen Spurenelementen bei den anaeroben Bakterien zu einem eingeschränkten Stoffumsatz führen, wurde eine Nährlösung mit unterschiedlichen Spurenelementen hergestellt und zugesetzt. Ziel dieser Arbeit war es, den benötigten Bedarf an Spurenelementen zu ermitteln, um eine gezielte Zugabe der nötigen Chemikalien zu ermöglichen, um in Hinblick auf dieses Kriterium eine Limitierung im Stoffumsatz zu verhindern. Hierfür wurden Proben aus der Rieselflüssigkeit entnommen, welche mit Hilfe einer ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) analysiert wurden. Des Weiteren wurde untersucht, ob sich die hydrogentrophen Methanbildner überwiegend in der Rieselflüssigkeit oder auf den Aufwuchskörpern befinden.

## Abstract (english)

Sludge (biosolids) produced during biological wastewater treatment has to be stabilised aerobically (by aeration) or anaerobically (by digestion in the absence of oxygen) for storage and to avoid odour emissions. In the second case, the raw sludge produced in wastewater treatment plants - a mixture of primary and secondary (overflow) sludge - is converted under anaerobic conditions at about 38 °C. The produced gas consists of approximately two-thirds methane (CH<sub>4</sub>) and one-third carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), as well as hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), water vapour and trace gases.

However, higher methane contents are required to use biomethane as fuel for vehicles or for direct injection it into the gas network. To accomplish this, a trickle bed can be installed subsequent of the digester, in which the carbon dioxide from the biogas of the digester biologically can be converted with hydrogen (H<sub>2</sub>) to methane.

In this work, a laboratory-scale digester was operated for biogas production. The resulting product gas was introduced with hydrogen into a post reactor trickle bed. The trickle bed was filled with porous polyurethane cubes acting as carrier for the bacteria and inoculated with digested sludge. A pump was used to circulate the trickling liquid. Since deficiencies in essential trace elements lead to limited functionality of the anaerobic bacteria, a nutrient solution with different trace elements was added. The aim of this work is to determine the required amount of trace elements to enable a controlled addition of the necessary chemicals to avoid limiting conditions. For this purpose, samples from the trickle bed liquid were taken and analyzed by ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry). Furthermore, it was investigated whether the hydrogenotrophic methane producers are located rather in the trickling liquid or on the growth bodies.

<b>1. Einleitung.....</b>	<b>8</b>
1.1. Fragestellung.....	9
1.2. Struktur der Arbeit .....	10
<b>2. Grundlagen.....</b>	<b>10</b>
2.1. Biogasproduktion auf Kläranlagen.....	10
2.2. Bestandteile des Biogas .....	11
2.2.1. Methan.....	11
2.2.2. Kohlendioxid .....	11
2.2.3. Schwefelwasserstoff .....	11
2.3. Technologien zur Biogasaufbereitung .....	12
2.3.1. Physikalisches Biogasupgrade .....	12
2.3.2. Chemisches Biogasupgrade .....	12
2.3.3. Biologische Methanisierung .....	15
Grundlagen.....	15
Technologische Umsetzung.....	19
2.4. Rieselbettreaktor .....	20
2.4.1. Allgemeiner Aufbau und Funktionsweise .....	20
2.4.2. Vorteile des Rieselbettreaktors .....	21
2.5. Chemische Grundlagen.....	22
2.5.1. Chemische Gleichgewichte.....	22
2.5.2. Löslichkeit von Gasen .....	23
2.5.3. Dissoziationsgleichgewicht schwacher Säuren und Basen.....	24
2.5.4. Dissoziationsgleichgewicht schwer löslicher Salze (Löslichkeitsprodukt) ..	26
2.6. Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) .....	28
2.7. CSB-Massenbilanz .....	29
2.8. Stickstoffverbindungen .....	31

2.9. Spurenelemente .....	32
2.10. pH-Wert.....	33
<b>3. Material und Methoden .....</b>	<b>36</b>
3.1. Reaktor im Labormaßstab .....	36
3.2. Linpor®-Technologie .....	38
3.3. Nährmedium .....	39
3.4. Laboranalytik .....	40
3.5. TS- und oTS-Bestimmung im Linpor®-Material .....	41
3.6. CSB-Bestimmung im Linpor®-Material.....	43
3.7. CSB-Massenbilanz .....	43
3.8. Bestimmung der Wasseraufnahme des Linpor®-Materials .....	44
3.9. Bestimmung des verdrängten Volumens des Linpor®-Materials.....	44
3.10. GRT (Gas retention time) .....	45
3.11. Methanausbeute .....	45
3.12. Bestimmung der Spurenelementkonzentration mit ICP-OES .....	45
3.12.1. Untersuchung der Rieselflüssigkeit mit ICP-OES .....	46
3.12.2. Untersuchung der partikulären Form des Linpor®-Material mit ICP-OES.....	46
3.13. Mikroskopie .....	47
<b>4. Ergebnisse.....</b>	<b>49</b>
4.1. Anfangsphase.....	49
4.2. Gasumsatz und Methanausbeute.....	50
4.3. Gasaufenthaltszeit.....	52
4.4. Wasserstoffzufuhr.....	52
4.5. TS- und oTS-Bestimmung .....	54
4.6. CSB-Bilanz .....	55
4.7. Mikroskopie .....	56

4.8.	Chemische Zusammensetzung der Methanbildner .....	59
4.9.	Spurenelementanalyse mittels ICP-MS .....	61
4.9.1.	Eisen .....	64
4.9.2.	Nickel .....	65
4.9.3.	Kalzium und Magnesium .....	66
4.9.4.	Natrium und Kalium .....	68
<b>5.</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>70</b>
5.1.	Anfangsphase .....	70
5.2.	Wasserstoffzufuhr .....	71
5.3.	TS- und oTS-Bestimmung .....	72
5.4.	CSB-Bilanz .....	72
5.5.	Spurenelementanalyse mittels ICP-MS .....	73
5.5.1.	Eisen .....	73
5.5.2.	Nickel .....	76
5.5.3.	Kalzium und Magnesium .....	77
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>79</b>
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>82</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>90</b>
8.1.	Tabellenverzeichnis .....	90
8.2.	Abbildungsverzeichnis .....	90

## 1. Einleitung

Die Methanisierung von Kohlendioxid gewinnt zunehmend an Bedeutung, da das produzierte Methan in die Erdgasnetze eingespeist werden kann und somit zur Substitution von Erdgas, wie zum Beispiel zur Stromerzeugung, in Industrieprozessen oder als Synthesegas für grüne Chemie verwendet werden kann. Da sowohl chemische als auch physikalische Aufbereitungsmethoden, wie die chemische Hydrierung, die kryogene Separation oder absorptive und adsorptive Verfahren, mehr Energie benötigen als die aufkommenden biologischen Methoden, sind diese von besonderer Bedeutung, um den CO<sub>2</sub>-Footprint so gering wie möglich zu halten.

Es sind bereits mehrere kommerzielle, sowie semikommerzielle Technologien zur Aufbereitung von Biogas im Einsatz (JUNGINGER & BAXTER 2014), von denen die meisten mittels physikalischer und chemischer Technologien betrieben werden, welche die Vorteile einer hohen Selektivität, Effizienz als auch eines hohen Methangehalts im aufgereinigten Biogas aufweisen (SCHODER ET AL. 2013). Da diese kommerziellen Technologien jedoch hauptsächlich absorptive und adsorptive Verfahren sowie auf Membranfiltration oder kryogener Trennung basierende Verfahren für den Erhalt von Methan mit einspeisefähiger Qualität darstellen, bei welchen der hohe Energieverbrauch sowie die Betriebskosten zu erheblichen Ausgaben führen als auch teilweise der Bedarf an toxischen Lösungsmitteln anfällt (ANGELIDAKI ET AL. 2018), stellt die biologische Methanisierung über die hydrogeotrophe Methanogenese eine vorteilhafte Alternative dar (WU ET AL. 2015, SUN ET AL. 2016). Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass CO<sub>2</sub> zu neuen Produkten, wie Methan recycelt wird, was den Endenergiewert des gesamten Prozesses verbessert. Dies trägt zu einem geringeren „CO<sub>2</sub>-Footprint“ bei und der Einsatz von Mikroorganismen bringt den weiteren Vorteil moderater Betriebsbedingungen mit sich, wie beispielsweise eine Reaktion bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck (FU ET AL. 2021).

Dem entgegen steht der für die biologische Methanisierung benötigte Wasserstoff, wofür sich als nachhaltige Lösung anbietet, diesen aus der Elektrolyse von Wasser zu beziehen, welche mit Hilfe der überschüssigen Energie von Solar- oder Windkraftanlagen betrieben wird (TURNER ET AL. 2008). Dies bietet sich an, da sowohl Solar- als auch Windkraftanlagen während der Spitzenzeiten einen Überschuss an Elektrizität produzieren, welcher

verbraucht oder exportiert werden muss, um den Stromverlust oder eine Instabilität des Stromnetzes zu vermeiden (KOUGIAS ET AL. 2017, GEORGILAKIS 2008, CARTON & OLABI 2010).

Ein technologisches Problem, welches mit der Produktion von Wasserstoff aus der überschüssigen Energie von Windkraft- und Solaranlagen einhergeht, ist, dass die notwendige Infrastruktur für die Nutzung des produzierten Wasserstoffes aufgrund seiner geringen Dichte, Speicher mit großen Volumen benötigt (JÜRGENSEN ET AL. 2014). Dies ist ein großer Vorteil der biologischen Methanisierung mittels Methanbildner, da die Dichte des produzierten Methans höher ist als des verwendeten Wasserstoffes (BASSANI ET AL. 2017) und für Erdgas bestehende Infrastrukturen genutzt werden können.

### 1.1. Fragestellung

Das zentrale Ziel in dieser Arbeit war die Untersuchung des Nährstoffbedarfs der anaeroben Bakterien, welche Kohlendioxid und Wasserstoff zu Methan umwandeln, da der Mangel an essenziellen Spurenelementen der anaeroben Bakterien zur eingeschränkten mikrobiologischen Funktionalität führen. Dabei ist zu beachten, dass eine Überdosierung der für die Anaerobier notwendigen Nährstoffe nicht nur für diese selbst schädlich sind. Einige der verwendeten Stoffe sind generell toxisch und umweltschädlich, weswegen die richtige Handhabung und Dosierung von großer Bedeutung sind. Aus diesem Grund ist das Ziel dieser Arbeit, den benötigten Bedarf an Spurenelementen zu ermitteln, was im vierten Kapitel beschrieben wird, um in Zukunft eine gezielte Zugabe der nötigen Chemikalien zu ermöglichen.

Aus diesen Zielen lassen sich folgende konkrete Fragestellungen für die Bearbeitung ableiten:

- Welcher Spurenelementbedarf wird für die anaeroben Bakterien in einem Rieselreaktor für die biologische Methanisierung benötigt?
- Befinden sich die Mikroorganismen im Rieselbettreaktor auf den Aufwuchskörpern oder in der flüssigen Phase?

## 1.2. Struktur der Arbeit

Nach einer kurzen Einführung in die Thematik der vorliegenden Arbeit und einer zugrunde liegenden Fragestellung werden im zweiten Kapitel die notwendigen Grundlagen für die Biogasproduktion dargelegt, wobei auf die chemischen Grundlagen für die biologische Methanisierung genauer eingegangen wird. Im dritten Kapitel wird die Funktionsweise und Inbetriebnahme eines Rieselreaktors beschrieben, mit Hilfe dessen die biologische Methanisierung von Kohlendioxid aus Biogas einer Schlammfaulungsanlage realisiert werden konnte. Zusätzlich werden die verwendeten Materialien und Methoden aufgezeigt und näher erläutert. Es folgen im vierten Kapitel die aus dem Labor erhaltenen Ergebnisse, welche ebenfalls in einer Diskussion interpretiert werden. Abschließend folgt eine kurze Zusammenfassung zur Abrundung der Arbeit.

## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die chemischen Grundlagen als auch die Grundlagen für die Biogasproduktion dargelegt.

### 2.1. Biogasproduktion auf Kläranlagen

In der Kläranlage fällt in der Vorklärung Primärschlamm an, der statisch eingedickt wird, sowie Überschussschlamm, der aus dem Belebungsbecken abgezogen wird und anschließend maschinell eingedickt wird. Diese werden im Faulturm anaerob stabilisiert, wodurch mittels unterschiedlicher Mikroorganismen in einem mehrstufigem Prozess Biogas produziert wird. Diese geschlossenen Faultürme bestehen meist aus Beton oder Stahl und der Klärschlamm wird unter ständigem Rühren mittels Heizung erhitzt. In einem Blockheizkraftwerk wird im Anschluss das im Faulturm produzierte Biogas energetisch verwertet, während der angefaulte Schlamm mittels einer Zentrifuge entwässert wird. Der entwässerte Schlamm wird in einer Monoverbrennungsanlage verbrannt und das ammoniumreiche Zentrat wird in das Belebungsbecken zurückgeführt. Das produzierte Biogas kann aber auch wie in weiterer Folge beschrieben aufgearbeitet werden (PARRAVICINI et al. 2020).

## **2.2. Bestandteile des Biogas**

Das Biogas fällt, wie beschrieben, im Faulurm der Kläranlage an und ist ein Gasgemisch, welches die in diesem Teilkapitel dargelegten Komponenten enthält.

### **2.2.1. Methan**

Der Anteil des Methans liegt bei etwa zwei Drittel des gesamten Biogases und ist abhängig vom abgebauten Substrat. Es handelt sich dabei um ein geruchloses, nicht toxisches und brennbares Gas mit einem Heizwert von  $40 \text{ MJ/Nm}^3$  und ist somit der Energieträger. Die Ermittlung des Gehalts kann zum einen gaschromatografisch, als auch mittels IR-Absorption erfolgen, welche bereits mit mobilen Gasmessgeräten durchgeführt werden kann.

### **2.2.2. Kohlendioxid**

Der Anteil von Kohlendioxid im Biogas liegt bei etwa einem Drittel.  $\text{CO}_2$  ist ein geruchloses, atoxische und inertes Gas, weswegen es den Heizwert des Faulgases reduziert. Die Bestimmung erfolgt ident zu jener von Methan, jedoch kommt noch hinzu, dass  $\text{CO}_2$  gasvolumetrisch mittels Absorption in einer Lauge unter Mitbestimmung von Schwefelwasserstoff bestimmt werden kann.

### **2.2.3. Schwefelwasserstoff**

Schwefelwasserstoff ist im Gegensatz zu Methan und Kohlendioxid ein toxisches Gas, welches zudem einen unangenehmen Geruch aufweist und brennbar ist. Der Schwefelwasserstoffgehalt im Faulgas ist zwar gering, jedoch gilt es zu beachten, dass er eine stark korrosive Wirkung aufweist (SVARDAL 2015, S. 70-71).

## 2.3. Technologien zur Biogasaufbereitung

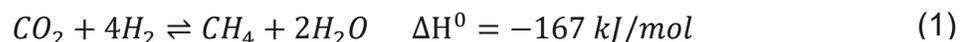
Wie bereits erwähnt, besteht Biogas hauptsächlich aus Methan, Kohlendioxid und Spurengasen und ist vollständig mit Wasserdampf gesättigt. Vor einer weiteren Anwendung wird dieses entschwefelt, getrocknet und entstaubt. Der Methangehalt von Rohbiogas beträgt in etwa 60 % (variiert je nach verwendetem Substrat) und wird auf einspeisefähige Qualität bis zu 98 % angereichert, in dem das vorhandene Kohlendioxid mit Wasserstoff umgesetzt oder entfernt wird (SALBRECHTER ET AL. 2021). Zu Biomethan (>97% CH<sub>4</sub>) aufbereitetes Biogas hat ein weites Einsatzspektrum und kann unter anderem als Ersatz für Erdgas zum Beispiel verflüssigt als Fahrzeugtreibstoff, als Energieträger, als Synthesegas oder zur langfristigen Speicherung von grüner Energie verwendet werden. Zur Aufbereitung von Biogas zu Biomethan kommen sowohl physikalische, chemische und biologische Verfahren, als auch eine Kombination dieser Verfahren zum Einsatz (KOUGIAS ET AL. 2017). Die physikalischen Technologien sind gegenwärtig jene, die am häufigsten vertreten sind. Die biologischen Verfahren haben jedoch in den letzten Jahren eine enorme Entwicklung erfahren. In Tabelle 1 sind neben den Mechanismen die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Verfahren aufgelistet (FU ET AL. 2021).

### 2.3.1. Physikalisches Biogasupgrade

Unter „physikalischem Biogasupgrade“ wird im Allgemeinen die physikalische Entfernung von Kohlendioxid aus dem Biogas verstanden. Dies kann mittels Membrantrennprozessen, Druckwechselabsorption, kryogener Separation, „water scrubbing“ oder Absorption mit organischen Lösungsmitteln bewerkstelligt werden. Diese Verfahren sind in Tabelle 1 näher dargestellt.

### 2.3.2. Chemisches Biogasupgrade

Beim chemischen Biogasupgrade kommt die in Gleichung 1 dargestellte Sabatier-Reaktion zum Einsatz.



Hierbei handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion, bei welcher Nickel- und Rutheniumkatalysatoren Anwendung finden. Es konnte eine sehr hohe Selektivität festgestellt werden, was bedeutet, dass Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff stöchiometrisch und beinahe vollständig miteinander reagieren. Diesem Vorteil stehen jedoch hohe Kosten für Katalysatoren und für die Wartung des Betriebs der Anlage, sowie hohe erforderliche Drücke, hohe Temperaturen und hohe Sicherheitsanforderungen gegenüber (JÜRGENSEN ET AL. 2014).

Tabelle 1: Mechanismen, Vor- und Nachteile der verschiedenen Technologien zum Biogasupgrade (FU ET AL. 2021)

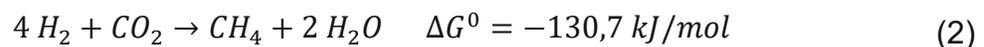
Strategies	Mechanism		Advantage	Disadvantage
Physical technologies	Water scrubbing	Based on the difference in solubility in water of different gases. Compared with CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> S have a much higher solubility in water.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High CH<sub>4</sub> purity up to 99%</li> <li>✓ Simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S</li> <li>✓ Simple process, easy operation, low CH<sub>4</sub> loss (&lt;2%)</li> <li>✓ No need of harmful chemicals, the water could be regenerated</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High investment</li> <li>✓ High pressure and energy needed</li> <li>✓ Huge amount of water needed</li> <li>✓ High risk of biological contamination</li> </ul>
	Pressure swing adsorption	Based on molecular characteristics of different and the affinity of the adsorbent material. The gases could be attracted to solid surfaces under high pressure and released with the decrease of pressure.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Low energy cost and capital investment</li> <li>✓ High CH<sub>4</sub> purity ranged 96–98%</li> <li>✓ Safety and easy operation</li> <li>✓ Water-free process and clean gas produced</li> <li>✓ Simplicity of operation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Higher CH<sub>4</sub> loss (up to 4%)</li> <li>✓ Prepurification equipment need to remove H<sub>2</sub>S from biogas</li> <li>✓ Predrying need to remove water from biogas</li> <li>✓ High risk of adsorbent material contamination by impurities in the biogas</li> </ul>
	Absorption using amine solutions	CO <sub>2</sub> could be bound into the solvent by an exothermic chemical reaction. The formed chemical bonds could be disrupted under a high temperature of 120–160°C.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High efficiency</li> <li>✓ High CH<sub>4</sub> purity up to 99%</li> <li>✓ Easy operation, low CH<sub>4</sub> loss (&lt;0.1%)</li> <li>✓ Simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High investment for amine solvents</li> <li>✓ Toxic solvents needed and loss due to evaporation</li> <li>✓ High energy needed for chemical solutions regeneration</li> <li>✓ Waste chemical solutions need to reasonable disposal</li> </ul>
	Absorption using organic solvents	Based on the difference in solubility in the organic solvent of different gases.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Fewer liquid inputs, smaller dimensions of the upgrading unit</li> <li>✓ High CH<sub>4</sub> purity up to 98%</li> <li>✓ Simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S</li> <li>✓ Simple process, easy operation, low CH<sub>4</sub> loss</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Toxic organic solvents needed</li> <li>✓ Difficult regenerated of organic solvents due to the high solubility of CO<sub>2</sub></li> <li>✓ High temperatures are required for H<sub>2</sub>S separation</li> </ul>
	Cryogenic separation	Different gases condense at different temperature and pressure domains	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High CH<sub>4</sub> purity &gt;97%</li> <li>✓ Recovery of CO<sub>2</sub> with high purity</li> <li>✓ Environmentally friendly</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High investment and operation costs</li> <li>✓ High energy needed</li> <li>✓ This technology is still under developing</li> </ul>
	Membrane separation	Based on the selective permeability properties of membranes allowing the separation of the biogas components	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Small space requirements</li> <li>✓ Fast installation and start-up, available at low capacities</li> <li>✓ Less operational and energy cost</li> <li>✓ High reliable and cheap process</li> <li>✓ Simple and environmentally friendly</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High cost and easy fragility of the membranes</li> <li>✓ For high purity product, multiple steps of the membrane are required</li> <li>✓ Low membrane selectivity</li> <li>✓ Pre-treatment necessary</li> </ul>
Chemical technologies	chemical hydrogenation/ Sabatier reaction	Reduction of CO <sub>2</sub> with H <sub>2</sub> based on Sabatier reaction.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High selectivity and process efficiency</li> <li>✓ Conversion of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub>, reduction of CO<sub>2</sub> emission</li> <li>✓ High CH<sub>4</sub> purity</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Easily affected by the trace gases in the biogas</li> <li>✓ High amount of pure H<sub>2</sub> gases needed</li> <li>✓ Expensive catalysts needed</li> <li>✓ High energy cost to maintain the operational conditions</li> </ul>
Biological technologies	Photosynthetic reaction	Photosynthesis by photoautotrophic biology to uptake CO <sub>2</sub> utilizing solar irradiation, water and nutrients to produce biomass, oxygen, and heat	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High methane recovery up to ~97%</li> <li>✓ Transformation of CO<sub>2</sub> into other products</li> <li>✓ Production of active biomass</li> <li>✓ Low requirements in terms of land and water</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High investment cost and energy demands</li> <li>✓ Low photosynthetic CO<sub>2</sub> uptake and high natural sources requirements</li> <li>✓ High risk of biological contamination</li> </ul>
	Chemoautotrophic reaction	Methanogenesis of CO <sub>2</sub> based on the action of methanogens	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High selectivity, process efficiency, and CH<sub>4</sub> purity</li> <li>✓ Conversion of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub>, reduction of CO<sub>2</sub> emission</li> <li>✓ Moderate temperatures and atmospheric pressure</li> <li>✓ Easily integrate with the AD process</li> <li>✓ Environmentally friendly</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ High amount of reductant needed</li> <li>✓ This technology is still under developing</li> </ul>

### 2.3.3. Biologische Methanisierung

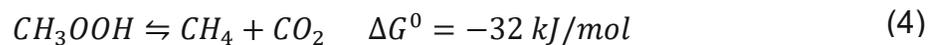
#### Grundlagen

Grundlage für die biologische Methanisierung bildet die Methanogenese, worunter die anaerobe Atmung verstanden wird, bei welcher Methan am Ende des Stoffwechsels als Produkt entsteht. Im Gegensatz zur aeroben Atmung, bei welcher organisches Material unter Reduktion des Sauerstoffs zu Wasser und Kohlenstoffdioxid oxidiert wird, wird bei der hydrogentrophen Methanogenese  $H_2$  zu  $H^+$  oxidiert und dazu herangezogen, Kohlenstoffdioxid zu Methan zu reduzieren (LYU ET AL. 2018).

Auf diese Weise können, wie in Gleichung 2,  $CO_2$  und  $H_2$  mit Hilfe der hydrogenotrophen methanogenen Bakterien (Methan bildende Archebakterien - Archaeen) biologisch zu  $CH_4$  umgewandelt werden, ohne dass ein zusätzlicher externer Energieaufwand erforderlich wäre.



Die Gruppe der methanogenen Archaeen ist nicht nur sauerstoffempfindlich, sondern benötigt für das Wachstum je nach pH-Wert des Mediums ein Redoxpotential von in etwa - 300 mV. Die unterschiedlichen Methanbildner, welche bereits in Reinkultur isoliert werden konnten, weisen unterschiedliche Morphologien wie Stäbchen, Kokken, Spirillen und Sarcinen auf. Des Weiteren gibt es nicht nur Methanbildner, welche Wasserstoff als Elektronendonator (Energiequelle) und Kohlenstoffdioxid als Kohlenstoffquelle für autotrophes Wachstum und als Elektronenakzeptor (für Methanbildung) nutzen, sondern auch solche, die Ameisensäure und Essigsäure als Substrat verarbeiten können. Wie in den Gleichungen 3 und 4 dargestellt, ist die Energie, welche bei dieser Umsetzung frei wird, geringer als jene aus Gleichung 2 erhaltene, was bedeutet, dass das Wachstum der methanogenen Archaeen auf diesem Substrat ebenfalls langsamer sein wird.

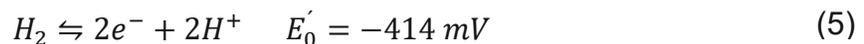


Eine weitere Auffälligkeit bei den Methanbildnern ist, dass diese für viele andere Bakteriengruppen untypische Coenzyme enthalten, wie das Coenzym M (2-Mercaptoethansulfonsäure) und das Coenzym  $F_{420}$ , welches als Diazariboflavin-Derivat fluoresziert, was

eine Erkennung der Archaeen unter einem Fluoreszenzmikroskop ermöglicht. Mit Hilfe der Basensequenz der ribosomalen RNS konnte festgestellt werden, dass die methanogenen Bakterien sich genetisch deutlich von anderen Bakterienarten unterscheiden und somit sogar einer eigenen phylogenetischen Domäne (Archaea) zugewiesen werden und davon ausgegangen werden kann, dass bereits eine frühe evolutionäre Trennung von der Bakteriendomäne stattgefunden hat. Aus diesem Grund werden die methanogenen Bakterien auch als Archebakterien bezeichnet (SAHM 1981).

Es wird vermutet, dass aufgrund der in etwa 200 erforderlichen Gene, die für die an der Methanogenese beteiligten Enzyme und Coenzyme kodieren, ein horizontaler Gentransfer ausgeschlossen werden kann und keine Organismen der Domäne Bakteria diesen Stoffumsatz bewerkstelligen können (LYU ET AL. 2018).

Wie aus Gleichung 5 hervorgeht, benötigen Methanbildner für die Wasserstoffaktivierung aufgrund des negativen Standardpotentials Hydrogenasen.



Folgende Hydrogenasen konnten in Methanbildnern gefunden werden, welche ihrerseits in vier Untergruppen der [NiFe]-Hydrogenase und in eine [Fe]-Hydrogenase unterteilt werden können (THAUER ET AL. 2010):

- die membranassoziierten, energieumsetzenden [NiFe]-Hydrogenasen (EchA-F, EhaA-T, EhbA-Q und MbhA-N), welche Ferredoxine mit Wasserstoff reduzieren
- die zytoplasmatische [NiFe]-Hydrogenase (MvhADG), welche gemeinsam mit der Heterodisulfid Reduktase (HdrABC) mittels Wasserstoff die Ferredoxine und das Heterodisulfid CoM-S-S-CoB gekoppelt reduziert.
- die membran-assoziierte, Methanophenazin reduzierende [NiFe]-Hydrogenase (VhtACG)
- die zytoplasmatische Coenzym F<sub>420</sub> - reduzierenden [NiFe]-Hydrogenasen (FrhABG)
- Die zytoplasmatische [Fe]-Hydrogenase, welche gemeinsam mit der F<sub>420</sub>-abhängigen Methylentetrahydromethanopterin-Dehydrogenase einen Ersatz für die F<sub>420</sub>-reduzierende [NiFe]-Hydrogenase unter Nickel-limitierenden Wachstumsbedingungen darstellt (nur bei einigen Methanogenen ohne Cytochrome)

Wasserstoff wird nicht nur für die Produktion von Methan benötigt, sondern auch für weitere mikrobielle Reaktionen, wie das Zellwachstum, sowie Energiegewinnung für den Zellerhalt. Dies kann versuchstechnisch genutzt werden, indem ein erhöhter Verbrauch von Wasserstoff, welcher nicht nur für die Methanproduktion benötigt wird, sowie die Reduktion von Mikronährstoffen, die für den Zellwachstum benötigt werden, auf eine Adaptierung der mikrobiellen Gemeinschaft in Richtung methanogene Archaea hinweist (BASSANI ET AL. 2017, S. 313; KLEEREBEZEM & STAMS 2000; KAYHANIAN & RICH 1995).

Die Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu Methan erfolgt in den methanogenen Archaeen nicht in einem Schritt, sondern stufenweise, was mit Hilfe des Wolfe-Zyklus, welcher in Abb. 1 dargestellt ist, beschrieben werden kann.

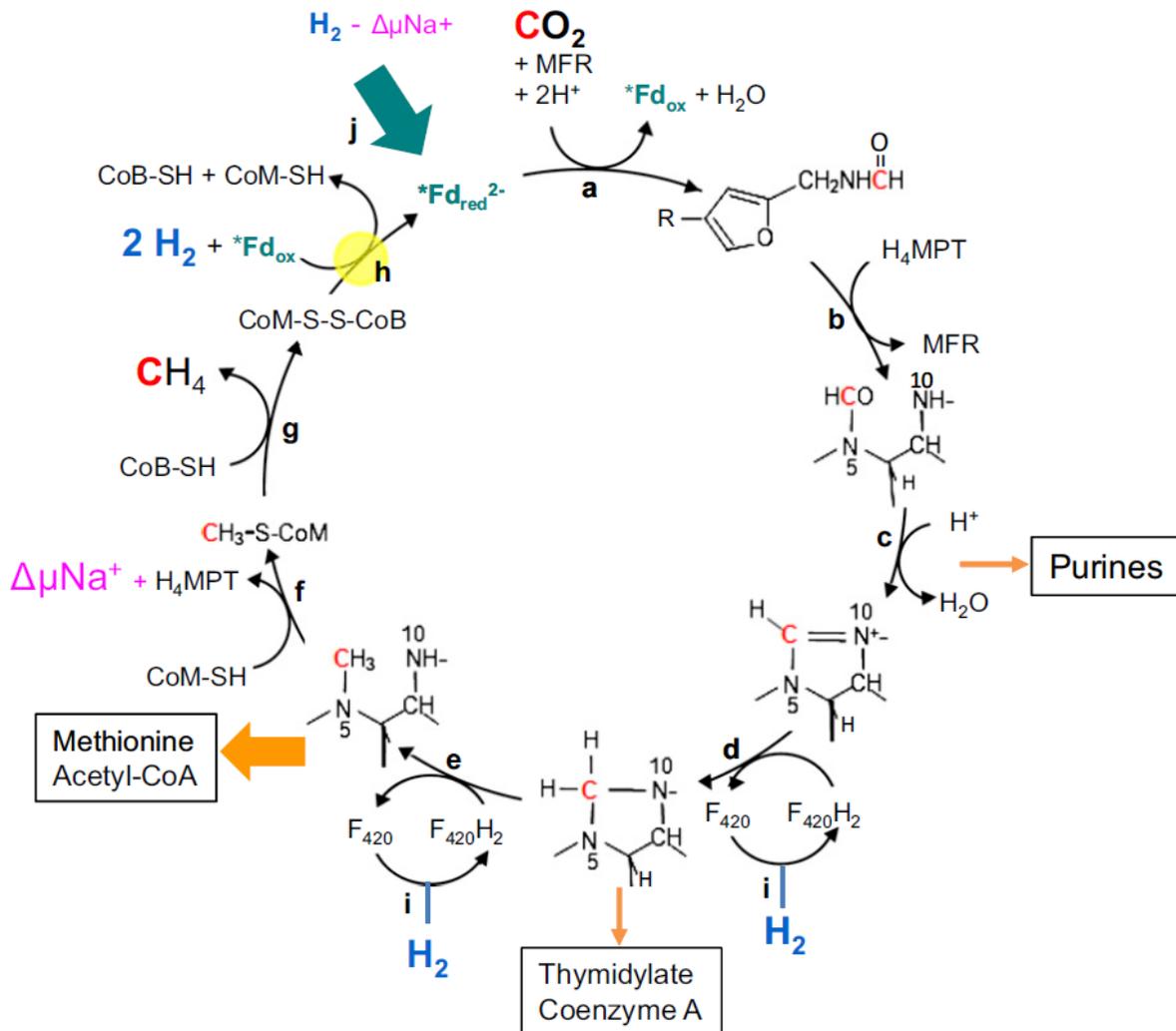


Abb. 1: Wolfe-Zyklus (THAUER 2012)

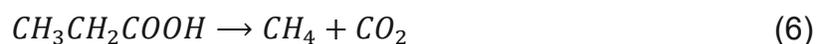
Der Ausgangspunkt der Biosynthese von Methan aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid ist in Abb. 1 in Punkt „a“ zu sehen, wo Kohlenstoffdioxid an Methanofuran (MFR) bindet und im Anschluss mittels Formyl-MFR-Dehydrogenase zu Formyl-MFR reduziert wird. Zusätzlich wird für diese Reduktion reduziertes Ferredoxin benötigt, welches mittels Reduktion von oxidiertem Ferredoxin mit Wasserstoff als Reduktionsmittel generiert wird. Da jedoch das Redoxpotential von  $Fd_{ox}/Fd_{red}^{2-}$  bei - 500 mV liegt und jenes von  $2H^+/H_2$  bei einem pH-Wert von 7 und einem Wasserstoffpartialdruck von 10 Pa nur bei etwa -300 mV, ist die endergone Reduktion von Ferredoxin mit der Übertragung der Methylgruppe von Methyl-Tetrahydromethanopterin (Methyl- $H_4MPT$ ) auf CoM-SH ( $\Delta G^0 = -30$  kJ/mol) gekoppelt. Im nächsten Schritt wird die Formyl-Gruppe mittels Formylmethanofuran/ $H_4MPT$ -Formyltransferase auf  $H_4MPT$  transferiert unter Bildung von Formyl- $H_4MPT$ . Mittels Methenyl- $H_4MPT$ -Cyclohydrolase wird die Zyklisierung zu Methenyl- $H_4MPT$  katalysiert. In den nächsten beiden Schritten erfolgt eine sequentielle Reduktion von Methenyl- $H_4MPT$  über Methylen- $H_4MPT$  zu Methyl- $H_4MPT$  mit Hilfe von Methylen- $H_4MPT$ -Dehydrogenase und Methylen- $H_4MPT$ -Reduktase als Katalysatoren, sowie dem Coenzym  $F_{420}$  als Elektronenträger. Anschließend findet eine Übertragung der Methylgruppe auf CoM mittels Methyl- $H_4MPT$ /Coenzym M-Methyltransferase unter Bildung von Methyl-S-CoM statt, was, wie bereits beschrieben, die notwendige Kopplungsreaktion für die Reduktion von Ferredoxin darstellt. Weiters läuft eine terminale Reduktion von Methyl-S-CoM mit HS-CoB als Reduktionsmittel und Methyl-CoM-Reduktase als Katalysator unter Bildung von Methan ab. Eine Flavin-basierte Elektronenbifurkation (FBEB), bei welcher das im vorherigen Schritt gebildete Heterodisulfid (CoM-S-S-CoB) mit Wasserstoff reduziert und Ferredoxin von der oxidierten in die reduzierte Form überführt wird, schließt den Zyklus (THAUER 2012, LYU ET AL. 2018, SOWERS 2019).

Schönheit und Schäfer (1995) stellten fest, dass methanogene Archaeen unter anaeroben Bedingungen Kohlenstoff ebenfalls über den Wood-Ljungdahl-Prozess fixieren können, welcher im Gegensatz zum Wolfe-Zyklus keine zyklische Kohlenstofffixierung darstellt. Hierbei werden zwei  $CO_2$ -Moleküle parallel reduziert, wobei das eine zu einem an das Tetrahydropterin-Coenzym gebundene Methylradikal und das andere zu einem Kohlenmonoxid reduziert wird, welches an ein Nickelradikal einer CO-Dehydrogenase gebunden ist. Diese CO-Dehydrogenase nimmt in weitere Folge das Methylradikal auf und verbindet

dieses mit dem Kohlenmonoxid sowie Coenzym A unter Bildung eines Acetyl-CoA-Moleküls (SOUZA & ROSADO 2019, S. 333-334). Des Weiteren konnte in einer Studie (BASSANI ET AL. 2017) festgestellt werden, dass es in einem mit Verpackungsmaterial gefüllten Biomethanisierungsreaktor aufgrund der partiellen Umsetzung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  zu Acetat von Homoacetogenen anstelle der Methanogenen zu einer Senkung des pH-Wertes gekommen ist.

Hierzu sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Produktion von Acetat von homoacetogenen Bakterien in letzter Zeit zunehmend an Aufmerksamkeit gewinnt. Den Bakterien ist es möglich, Acetat als Hauptprodukt herzustellen, welches lediglich Spuren an Nebenprodukten aufweist, womit sich eine wirtschaftliche Umsetzung anbietet und eine vielversprechende Produktionsroute darstellt. Damit stellt die Acetatproduktion eine Alternative zur Biomethanisierung dar, was die Flexibilität dieser Systeme bzw. das biochemische Potential der Archaeen zeigt (VRIEZE ET AL. 2019).

Bassani et al. (BASSANI ET AL. 2017) entgasten das verwendete Substrat einen Monat lang, um die weitere Produktion jeglichen Biogases zu vermeiden. Dabei stellten sie fest, dass während des gesamten Versuchszeitraums Biogas durch den Abbau von organischen Reststoffen entstand, wobei hauptsächlich flüchtige Fettsäuren abgebaut wurden. Dies waren hauptsächlich Acetat und Propionat, welche nach den Gleichungen 6 und 7 abgebaut werden.



### Technologische Umsetzung

Bei den Technologiekonzepten der biologischen Methanisierung wird grundsätzlich zwischen in-situ- und ex-situ-Prozessen unterschieden, sowie deren Kombination in hybriden Prozessen. Bei der in-Situ Methanisierung wird der benötigte Wasserstoff in die flüssige Phase eines Bioreaktors eingeleitet, wo dieser mit dem im Reaktor produziertem  $\text{CO}_2$  zu Methan umgewandelt wird. Im Gegensatz dazu wird bei der ex-Situ Methanisierung sowohl Kohlenstoffdioxid als auch Wasserstoff aus externen Quellen in die flüssige Phase

eines Bioreaktors eingeleitet, in welcher aufgrund der Anreicherung von hydrogenotrophen Archaeen deren Umwandlung in Methan erfolgt. Bei den hybriden Verfahrensvarianten wird anfänglich in-situ bis zur Erreichung eines pH-Wertes, welcher für biologische Prozesse geeignet ist, aufbereitet. Im Anschluss erfolgt ein ex-situ-Prozess, bei welchem das angereicherte Biogas auf einen höheren Methangehalt gebracht wird. Dies bietet zum einen den Vorteil, den steigenden pH-Wert während des in-situ-Prozesses besser kontrollieren zu können und zum anderen wird ein kleinerer separater Reaktor für den ex-situ-Prozess benötigt (KOUGIAS ET AL. 2017).

Aus Gleichung 2 geht hervor, dass für die stöchiometrische Umsetzung des eingeleiteten  $\text{CO}_2$  stöchiometrisch die vierfache Stoffmenge an Wasserstoff zugegeben werden muss.

## **2.4. Rieselbettreaktor**

In diesem Teilkapitel werden sowohl der allgemeine Aufbau und die Funktionsweise des Rieselbettreaktors als auch die Vorteile, die dieser mit sich bringt, dargelegt.

### **2.4.1. Allgemeiner Aufbau und Funktionsweise**

Rieselbettreaktoren sind aus der Sicht der Strömungsmechanik von oben nach unten durchströmte nichtideale Rohrreaktoren, welche Füllmaterialien enthalten. Diese Füllmaterialien können poröse, natürliche Materialien, wie beispielsweise Lavaschlacke oder poröse Materialien aus Kunststoff darstellen. Diese bieten den abbauenden Mikroorganismen nicht nur eine Aufwuchsfläche, sondern sorgen aufgrund der Strömung für eine erhebliche axiale Rückvermischung. Die Rieselflüssigkeit wird dabei oben eingeleitet, sodass sich diese gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt und anschließend langsam zwischen den mit anaeroben Biofilm bedeckten Aufwuchskörpern zum Boden des Reaktors tropft. Mit Hilfe einer Pumpe wird diese rezirkuliert. Am Boden des Reaktors wird im Gegenstrom das umzuwandelnde Gas eingeleitet. Wird dieser in Verbindung mit einem anaeroben Faulreaktor betrieben, so werden die in diesem produzierten Gasen unten in den Rieselbettreaktor eingeleitet und durchströmen jenen in einer gewissen Verweilzeit, je nach Größe und Packung des Rieselbettreaktors. Die Rieselflüssigkeit ist von großer

Bedeutung, da die Methanogenen die Gase in gelöster Form aufnehmen und zusätzlich können den Mikroorganismen über die Rieselflüssigkeit die notwendigen Nährstoffe zugeführt werden (BURKHARDT 2012).

Wie in Abschnitt 2.3.3 bereits beschrieben, benötigt die Umwandlung von Kohlendioxid in Methan nach Gleichung 2 Wasserstoff, welcher, wie bereits im gleichen Abschnitt beschrieben, dem Rieselbett hinzugefügt werden kann.

#### **2.4.2. Vorteile des Rieselbettreaktors**

Da sich der mikrobielle Biofilm auf inerten Trägern befindet und somit den Reaktor nicht verlässt, führt dies in weiterer Folge zu einer Erhöhung der Stabilität und zu einer Verbesserung der Leistung des Reaktors. Wichtige Parameter, die die Leistung des anaeroben Reaktors beeinflussen, sind zum einen die Porosität sowie die Größe der Poren und zum anderen die spezifische Oberfläche und die Oberflächenrauheit sowie die Ausrichtung des Packungsmaterials. Da in der Natur Mikroorganismen sowohl die äußeren als auch inneren Oberflächen von Stein, Kies und Sand besiedeln (Biofilmbildung), was einen bedeutenden Faktor für die Selbstreinigungskraft von Wasser darstellt, war es naheliegend diese als Trägermaterialien zu untersuchen. Des Weiteren fanden ebenfalls Untersuchungen mit Glas, Quarz und unterschiedlichsten Kunststoffen statt. Da die Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der Konzentrationen als auch Substanzen mit hemmender Wirkung herabgesetzt wird, verbessert die Biofilmbildung auf Trägermaterialien in weiterer Folge die Umsatzraten (SINGH & PRERNA 2009). Polyurethanschaum bietet mit einer hohen spezifischen Oberfläche von bis zu  $2400 \text{ m}^2/\text{m}^3$  und einer Porosität von 97 % eine ausgezeichnete Matrix für die Biofilmbildung (HUYSMAN ET AL. 1983). Die hochporösen Polyurethanwürfel, welche in der Linpor®-Technologie Anwendung finden, bieten den Vorteil, dass es aufgrund der kleinen Porengröße zu kleineren Blasen kommt, was den Kontakt zwischen der Flüssigphase und der Gasphase und in weiterer Folge die Verfügbarkeit der Substrate für die Mikroorganismen verbessert. Jedoch sollte die Porengröße nicht zu gering ausfallen, wie Merchuk et al. zeigen konnten, da die Durchmischung der Flüssigphase in kleineren Poren schlechter ist (MERCHUK ET AL. 1998). Der  $k_L a$ -Wert von Gasen wird durch eine angemessene Mischgeschwindigkeit erhöht, was in weiterer Folge zu

einem besseren Kontakt zwischen der Gasphase und dem flüssigem Medium führt (KRAMER & BAILEY 1991, LUO & ANGELIDAKI 2012). Bei der Zirkulation der in den Poren gebildeten Blasen in einer stark bewegten Gas-Flüssigkeits-Dispersion wird eine turbulente Strömung erzeugt, bei welcher die Blasen aufgrund der auf sie wirkenden Scherkräfte in kleinere Blasen zerschlagen werden (VILLADSEN ET AL. 2011). Aus diesem Grund wirkt sich eine zu geringe Porengröße negativ auf den Gas-/Flüssigkeitstransfer aus, da das effiziente Aufbrechen der Gasblasen bei einer intensiven Durchmischung zu einer Verbesserung des Gas-Flüssigkeits-Kontaktes führt (BASSANI ET AL. 2017).

## 2.5. Chemische Grundlagen

In diesem Teilkapitel werden die nötigen chemischen Grundlagen für den Betrieb eines Rieselbettreaktors dargelegt.

### 2.5.1. Chemische Gleichgewichte

Das chemische Gleichgewicht beschreibt einen Zustand, in welchem die Konzentrationen der Reaktanten als konstant angesehen werden können. Die Gleichung 8 stellt eine allgemeine reversible chemische Reaktion dar, für deren Beschreibung das chemische Gleichgewicht von großer Bedeutung ist. Gleichung 9 ist das Massenwirkungsgesetz, welches für die quantitative Beschreibung einer solchen Reaktion vonnöten ist.

Reaktion:



Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (9)$$

Chemische Gleichgewichte sind für den Betrieb eines Rieselbettreaktor von zentraler Bedeutung. Einerseits aufgrund des Gleichgewichts zwischen der Gasphase und den

gelösten Gasen, da die Mikroorganismen nur gelöste Gase aufnehmen können, als auch wegen der Dissoziationsgleichgewichte schwacher Säuren und Basen, sowie dem Dissoziationsgleichgewicht schwerlöslicher Salze (Löslichkeitsprodukt) für die Verfügbarkeit der essentiellen Spurenelemente (SVARDAL 2015, S. 53-54).

### 2.5.2. Löslichkeit von Gasen

Wie bereits erwähnt, spielt die Löslichkeit von Gasen in Rieselbettreaktoren eine große Rolle, da die Archaeen, welche für die biologische Umwandlung von Kohlendioxid zu Methan verantwortlich sind, die für diese Umwandlung nötigen Edukte lediglich in gelöster Form aufnehmen können. Gasförmige Stoffe sind unterschiedlich löslich in Wasser, was zum einen von der Art des Gases und zum anderen von der Temperatur, sowie dem Partialdruck abhängt. Mit Hilfe des Gesetzes von Henry-Dalton lässt sich die Löslichkeit von Gasen bei konstanter Temperatur in Wasser ermitteln:

$$c_i = K_H \cdot p_i \quad (10)$$

$c_i$  ... Konzentration des gasförmigen Stoffes  $i$  im Wasser [mol/m<sup>3</sup>]

$K_H$  ... Henry-Konstante [mol/(m<sup>3</sup>·bar)]

$p_i$  ... Partialdruck des Stoffes  $i$  in der Gasphase [bar]

Hierbei gilt es noch zu erwähnen, dass die Henry-Konstante auch vom Druck und dem Salzgehalt des Wassers abhängig ist, was jedoch in der Praxis vernachlässigt wird. Allgemein gilt, dass die Löslichkeit von Gasen in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt, bzw. sinkt die Henry-Konstante mit steigender Temperatur. Die im Rieselbettreaktor enthaltenen Gase sind Methan, Kohlendioxid, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, welche mit den jeweils in der Rieselflüssigkeit gelösten Mengen im Gleichgewicht stehen. Dies bedeutet in weiterer Folge, dass Methan ebenfalls gelöst vorliegt. Des Weiteren gilt noch zu beachten, dass der Gehalt an Wasserdampf, wie in Abb. 2 dargestellt (SVARDAL 2015, S. 55), mit steigender Betriebstemperatur ebenfalls steigt. Dies gilt es besonders bei den Gasleitungen zu beachten, da es aufgrund des geringeren

Sättigungsdampfdruckes bei niedrigeren Temperaturen zur Kondensation des Wassers kommen kann, in welchem sich die Gaskomponenten partiell lösen können (SVARDAL 2015, S. 54).

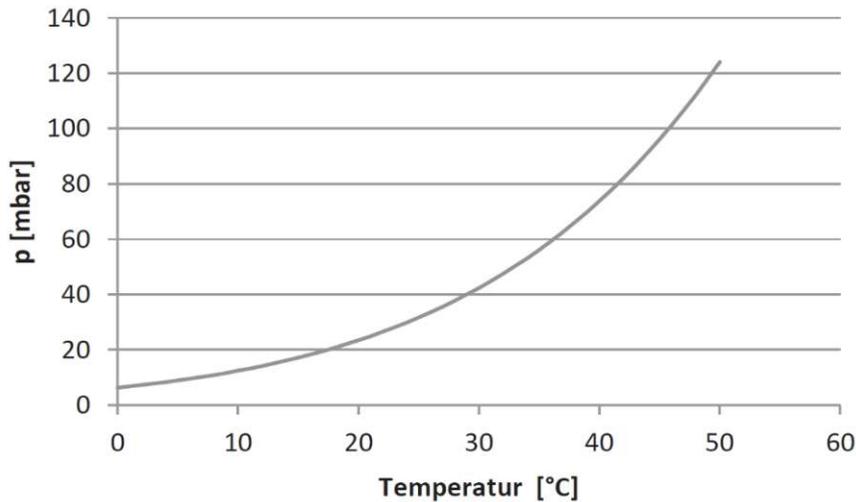


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Wasser (SVARDAL 2015, S. 55)

### 2.5.3. Dissoziationsgleichgewicht schwacher Säuren und Basen

Brönsted-Säuren sind laut Definition Protonendonatoren, was bedeutet, dass diese Moleküle beziehungsweise Ionen sind, die Protonen abgeben können. Basen sind im Gegensatz dazu Protonenakzeptoren, somit Moleküle beziehungsweise Ionen, die Protonen aufnehmen. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes lässt sich die Dissoziation mit folgender Formel notieren:

$$K_s = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (11)$$

$K_s$  ... Dissoziationskonstante (Säurekonstante)

Starke Säuren haben eine hohe Säurekonstante und liegen damit beinahe zur Gänze dissoziiert vor, womit diese bei deren Vorliegen pH bestimmend sind. Anders verhält sich dies mit schwachen Säuren, die nur zum Teil dissoziiert vorliegen, da hier das Gleichgewicht durch den pH-Wert bestimmt wird. Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der  $H^+$ -Aktivität. Unter der Annahme einer unendlich verdünnten Lösung sind die

Dissoziationskonstanten nur vom Druck und der Temperatur abhängig. In einer realen Lösung sind nicht die Konzentrationen, sondern die Aktivitäten der Ionen von Relevanz, welche mit Hilfe der nachstehenden Formel bestimmt werden können:

$$\{A^-\} = f_A \cdot [A^-] \quad (12)$$

$\{A^-\}$  ... Aktivität von  $A^-$

$[A^-]$  ... Konzentration von  $A^-$

$f_A$  ... Aktivitätskoeffizient von  $A^-$

Die potenziometrische Messung des pH-Wertes erfasst die Aktivität der  $H^+$ -Ionen, welche als solche in die nachstehende Gleichung zur Ermittlung sogenannter „gemischter“ Dissoziationskonstanten eingehen, während alle anderen Ionen beziehungsweise Moleküle als Konzentrationen eingehen.

$$K'_s = \frac{\{H^+\}[A^-]}{[HA]} \quad (13)$$

$K'_s$  ... „gemischte“ Dissoziationskonstante

$\{H^+\}$  ... Aktivität von  $H^+$

$[A^-]$  ... Konzentration von  $A^-$

$[HA]$  ... Konzentration von HA

Die für den Betrieb eines Rieselbettreaktors relevanten schwachen Säuren und Basen sind Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, organische Säuren (Essig-, Propion-, Butter-säure, ...) und Ammoniak. Der optimale pH-Bereich für methanogene Archaeen liegt zwischen 6,7 und 7,5, und sie reagieren sehr empfindlich auf niedrige pH-Werte, weswegen dieser nicht unter 6,7 fallen sollte. Durch die Acidogenese kommt es zur Bildung organischer Säuren, die zu einer pH-Senkung führen. Gleichzeitig kommt es durch die Methanogenese und Acetogenese, bei welcher die organischen Säuren abgebaut werden zu einer pH-Senkung, weshalb eine ausreichende Pufferkapazität besonders wichtig ist, damit die Änderung des pH-Werts möglichst gering ausfällt (SVARDAL 2015, S. 55-56).

#### 2.5.4. Dissoziationsgleichgewicht schwer löslicher Salze (Löslichkeitsprodukt)

Analog zu den anderen Gleichgewichten, welche in Kapitel 2.4 besprochen wurden, kann ebenfalls bei einer Lösungsreaktion deren Ausmaß mit Hilfe einer Gleichgewichtskonstante ausgedrückt werden, welche als Löslichkeitsprodukt bezeichnet wird. Diese gibt die in einer gesättigten Lösung gelöste Menge eines Feststoffes an und beschreibt damit das Gleichgewicht zwischen einer festen ionischen Verbindung und den in gesättigter wässriger Lösung befindlichen Ionen. Anhand des Beispiels von Kalziumkarbonat, kann das Löslichkeitsprodukt wie folgt ausgedrückt werden:

$$K_{CaCO_3} = \{Ca^{2+}\} \cdot \{CO_3^{2-}\} = [Ca^{2+}] \cdot f(Ca^{2+}) \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f(CO_3^{2-}) \quad (14)$$

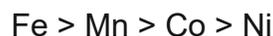
In weiterer Folge können hiermit Fällungsreaktionen beschrieben werden. Das Löslichkeitsprodukt ist nicht nur abhängig von der Temperatur, weswegen Werte in der Literatur mit zugehörigen Temperaturen angegeben werden, sondern beispielsweise ebenfalls von Konzentrationen und Ladungen anderer Ionen. Dies führt in weiterer Folge zu Abweichungen der pK-Werte für unterschiedliche Abwässer. Merrill und Jordan (1974) konnten mit der Ermittlung der pK-Werte von Kalziumkarbonat für unterschiedliche Abwässer zeigen, dass das Löslichkeitsprodukt von der Art der Abwässer abhängig ist und wie in Tabelle 2 ersichtlich ist verglichen mit jenem Wert einer unendlich verdünnten Lösung, welchen Langmuir mit  $4,01 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  angibt, um bis zu zwei Größenordnungen davon abweichen kann (SVARDAL 2015, S. 60).

Tabelle 2: Experimentell ermittelte  $pK(\text{CaCO}_3)$ -Werte in verschiedenen verschmutzten Wässern (SVARDAL 2015, S. 61)

Messung in	$pK_{\text{CaCO}_3}$
Reinwasser	7,4 <sup>a</sup>
biologisch gereinigtem Abwasser	6,7 <sup>a</sup>
Abwasser	6,4 <sup>a</sup>
Faulbehälter (Überstand)	6,3 <sup>a</sup>
anaerob gereinigtem Abwasser	7,3 <sup>b</sup>
Papierfabrik	7,3 <sup>b</sup>
Zuckerfabrik	7,4 <sup>b</sup>

Beim Betrieb eines Rieselbettreaktors, insbesondere bei der Verwendung einer Riesel- flüssigkeit, die als Nährlösung für die Mikroorganismen dienen soll, sind Fällungsreaktio- nen und schwer lösliche Salze von großer Bedeutung. Nicht nur Kalziumkarbonat weist eine geringe Löslichkeit auf, sondern insbesondere auch Schwermetallsulfide (SVARDAL 2015, S. 60-62).

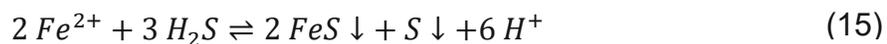
Das Produktgas aus dem Faulreaktor enthält nicht nur die Kohlenstoffquelle, welche die Mikroorganismen benötigen, sondern ebenfalls Schwefelwasserstoff in geringen Mengen. Dieses bildet mit den Schwermetallen aus der Rieselflüssigkeit Sulfidverbindungen, wel- che in einem neutralen oder basischen Milieu unlöslich sind. Hartinger konnte feststellen, dass die Affinität zur Bildung dieser unlöslichen Sulfide in folgender Reihenfolge abnimmt (HARTINGER 1991):



Die Verfügbarkeit dieser Sulfidverbindungen und damit einhergehend den Spurenelemen- ten aus dem Nährmedium hängt nicht von der Löslichkeit ab, sondern von der Partikel- größe der Sulfidpartikeln und möglichen Stabilisierungen, wie beispielsweise aufgrund von Kopräzipitation (DITTRICH-ZECHENDORF ET AL. 2015, JANSEN ET AL. 2007).

Die Fällung von Schwermetallsulfiden kann zur Entfernung des toxischen  $\text{H}_2\text{S}$  genutzt werden, hat jedoch im Rieselbettreaktor den großen Nachteil, dass die Spurenelemente

für die Mikroorganismen aus der Rieselflüssigkeit ausfallen und somit den Mikroorganismen nicht mehr zur Verfügung stehen. Dies ist anhand der nachstehenden Reaktion anhand von Eisen dargestellt, bei welchem davon ausgegangen werden kann, dass aufgrund des Löslichkeitsproduktes von FeS die Reaktion quantitativ ablaufen wird.



Hierbei muss darauf geachtet werden, dass dreiwertiges zuvor zu zweiwertigem Eisen reduziert werden muss, wobei für diese Reaktion ebenfalls H<sub>2</sub>S benötigt wird (SVA-RDAL 2015, S. 60-62).

## 2.6. Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB)

Der chemische Sauerstoffbedarf oder abgekürzt CSB ist einer der wichtigsten Parameter in der Abwasserreinigung mit Hilfe dessen Aussagen über den Abbau organischer Kohlenstoffverbindungen getroffen werden können. Der CSB gibt den Sauerstoffverbrauch (angegeben als g O<sub>2</sub> pro Liter oder Kilogramm) an, welcher für die Oxidation der organischen Stoffe in der Probe benötigt wird. Anders ausgedrückt gibt der CSB den Bedarf an Sauerstoff an, der für die (chemische) Oxidation des organischen Kohlenstoffes vonnöten ist. Für die Analyse des CSB wird Kaliumdichromat als Oxidationsmittel verwendet, welches im Zuge der Oxidation der in der Probe enthaltenen Stoffen von Cr<sup>4+</sup> zu Cr<sup>3+</sup> reduziert wird. Im Anschluss kann die verbrauchte Menge an Cr<sup>4+</sup> in einen äquivalenten Sauerstoffbedarf umgerechnet werden und als CSB in mg O<sub>2</sub>/L angegeben werden. Mit Ausnahme von quartären Ammoniumverbindungen, die zwar biologisch abbaubar sind, jedoch mit dieser Methode nicht erfassbar sind, kann angenommen werden, dass der gesamte Kohlenstoff nach der Analyse in der Oxidationsstufe +4 vorliegt. Jedoch ist hierbei zu beachten, dass nicht nur reduzierte organische Verbindungen, sondern ebenfalls reduzierte anorganische Verbindungen oxidiert werden und somit in weiterer Folge gemessen werden. Ein Beispiel hierfür wäre die Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen zu Sulfat. Da oft Schwefelwasserstoff sowie Sulfide in hohen Konzentrationen vorkommen, muss dies bei der Analyse berücksichtigt werden, indem der Gehalt an reduziertem Schwefel bestimmt und in weiterer Folge vom ermitteltem CSB abgezogen wird. Moser (MOSER 1993) konnte zeigen, dass mittels akkurater Probenvorbereitung und Analytik ein

Aufschlussgrad von mehr als 95 % bei der CSB-Bestimmung erreicht werden können. Des Weiteren ist mittels Verdünnung und Homogenisierung die CSB-Bestimmung von Schlämmen möglich (SVARDAL 2015, S. 62-63).

## 2.7. CSB-Massenbilanz

Für die Beschreibung der unterschiedlichen Stofftransportvorgänge dienen Bilanzen als Grundlage. Sie bieten zudem die Möglichkeit, die zugehörigen Messwerte auf deren Richtigkeit zu überprüfen. Stoffe, welche in den Rieselbettreaktor importiert oder exportiert werden, können ebenfalls innerhalb des Systems eine Umwandlung oder eine Speicherung erfahren. Aus diesem Grund ist für die Bilanzierung eines Stoffes nicht nur dessen quantitative Erfassung an den Systemgrenzen notwendig, sondern ebenfalls jene der innerhalb des Systems entstandenen Umwandlungsprodukte. Sollte ein Stoff unverändert das System passieren oder die Gesamtheit eines Stoffes analysiert werden können, so vereinfacht dies die Bilanzierung jener Stoffe. In Abb. 3 ist ein Schema einer Massenbilanz dargestellt, in welcher bereits zu erkennen ist, dass alle Transport-, Transformations- und Speichervorgänge erfasst und kombiniert werden müssen.

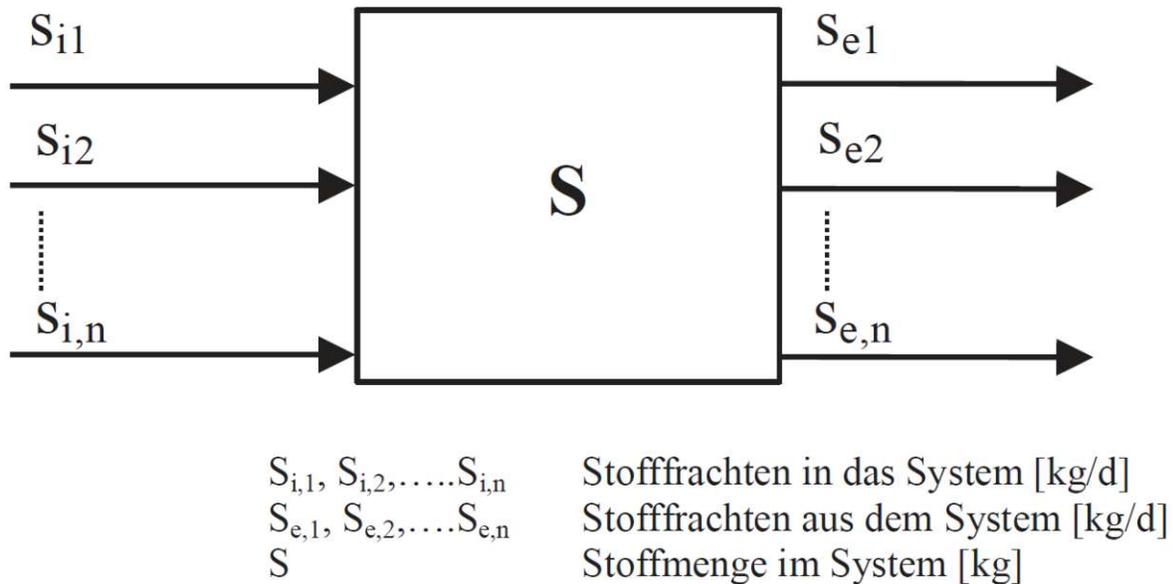


Abb. 3: Allgemeine Darstellung einer Massenbilanz (SVARDAL 2015, S. 73)

Mit der nachstehenden Formel kann ein gegebenes System beschrieben werden:

$$\sum_{i=1}^n S_i - \sum_{e=1}^n S_e = \frac{\Delta S}{\Delta t} \quad (16)$$

$S_i$  ... Stofffrachten in das System [kg/d]

$S_e$  ... Stofffrachten aus dem System [kg/d]

$S$  ... Stoffmenge im System [kg]

Dies bedeutet, dass in einem gegebenem Bilanzierungszeitraum für einen zu bilanzierenden Stoff gelten muss, dass die Differenz der Summe aller zufließenden Frachten und der Summe aller abfließenden Frachten, gleich der Änderung der Stoffmenge im System entsprechen muss. Hierbei muss noch erwähnt werden, dass die vorhandenen Stoffmengen im System größer als die täglich zu- bzw. abtransportierten Frachten sein können, was die Ermittlung der Änderung der im System vorhandenen Stoffmenge erschwert. Dies bedeutet in weiterer Folge, dass die Erstellung aussagekräftiger Massenbilanzen über Zeiträume, welche ein Vielfaches der Aufenthaltszeit des zu bilanzierenden Stoffes darstellen, erfolgen sollte. Die Aufenthaltszeit der verschiedenen Stoffe ist hauptsächlich vom Aggregatzustand abhängig. Da jedoch ein Stoff beziehungsweise dessen Umwandlungsprodukte in unterschiedlichen Aggregaten vorliegen können, muss dies bei der Wahl des Bilanzzeitraums ebenfalls berücksichtigt werden. Aufgrund von beispielsweise stichprobenhafter Beprobung und Messung kann es zu unsystematischen Schwankungen kommen, welche sich bei längeren Bilanzierungszeiträumen weniger stark auswirken oder sogar ausgleichen können.

Da bei anaeroben Prozessen kein Sauerstoff als Oxidationsmittel zur Anwendung kommt, kommt es beinahe ausschließlich zur Bildung von Methan mittels Umformung gelöster bzw. suspendierter kohlenstoffhaltiger Verbindungen. Allerdings kann es bei Vorliegen von Sulfat, welches beispielsweise in der Rieselflüssigkeit vorliegen kann, dazu kommen, dass dieses als Oxidationsmittel dient und dabei zu  $H_2S$  reduziert wird. Sowohl gelöster Schwefelwasserstoff als auch Sulfide werden bei der analytischen CSB-Bestimmung mit erfasst und der CSB von Schwefelwasserstoff im Faulgas lässt sich auf ähnliche Weise wie jener von Methan (siehe Abschnitt 3.7) ermitteln.

Für die CSB-Bilanz eines Rieselbettreaktors sind die folgenden zu- bzw. abfließenden Frachten messtechnisch zu erfassen:

CSB-Zulauf: Dieser entspricht dem Produktgas aus dem Faulreaktor.

Die in den Rieselbettreaktor eingeleitete CSB-Fracht entspricht dem aus dem Faulreaktor entstandenen Produktgas, dessen Zusammensetzung mit Hilfe eines Gasmessgerätes bestimmt werden und in weiter Folge der CSB ermittelt werden kann.

CSB-Ablauf: Mit Hilfe eines Gasmessgerätes kann wie beim CSB-Zulauf die Zusammensetzung des aus dem Rieselbettreaktors ausgeleiteten Gas bestimmt und der CSB ermittelt werden.

CSB-Gas: Faulgas enthält CSB in Form von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2$  und kann, wie in Abschnitt 3.7 gezeigt, berechnet werden (SVARDAL 2015, S. 73-76).

CSB-System: Dieser kann, wie in Abschnitt 3.6 gezeigt, ermittelt werden.

## 2.8. Stickstoffverbindungen

Stickstoffverbindungen sind für den Betrieb eines Rieselbettreaktors aus zwei Gründen von großer Bedeutung. Sowohl aerobe als auch anaerobe Bakterien benötigen Stickstoff zum Aufbau von Biomasse, was bereits daran erkennbar ist, dass deren chemische Zusammensetzung keine grundsätzlich andere ist. Es kann angenommen werden, dass die anaeroben Bakterien 4 – 15 % des entfernten CSB für den Biomasseaufbau verwenden und dass bezogen auf deren CSB die Biomasse in etwa 8 – 9 % Stickstoff enthält. Hierbei ist wichtig zu erwähnen, dass Ammoniumstickstoff jene Form ist, welche von den Mikroorganismen aufgenommen und zum Aufbau der Zellsubstanz verwendet wird (SVARDAL 2015, S. 64-65). Gallert und Winter (GALLERT & WINTER 2015, S. 27-29) konnten zeigen, dass die undissoziierte Form Ammoniak toxisch für die in der anaeroben Abwasserreinigung eingesetzten Bakterien ist. Eine zu hohe Ammoniakkonzentration kann sowohl unter mesophilen als auch thermophilen Bedingungen zu einer Ammoniakhemmung führen. Protonenungleichgewicht, Kaliummangel, Veränderung des intrazellulären pH-Wertes und Unterdrückung bestimmter enzymatischer Reaktionen resultieren aus der Diffusion von  $\text{NH}_3$ -Molekülen in die Zellen der Mikroorganismen. Dies untersuchten Wang et al. (WANG ET AL. 2016, WANG ET AL. 2020) in einer Studie, bei welcher festgestellt wurde, dass die Methanausbeute bei  $7 \text{ g NH}_4^+\text{-N L}^{-1}$  im Vergleich zu  $1 \text{ g NH}_4^+\text{-N L}^{-1}$  deutlich

geringer ausfällt. Dies konnte jedoch mit höheren Partialdrücken an Wasserstoff ausgeglichen werden, was zeigte, dass die Ammoniaktoxizität mit zunehmender Wasserstoffzufuhr geringer wird. Des Weiteren konnte aufgezeigt werden, dass es bei höheren Ammoniakwerten zu einer Veränderung der bakteriellen Zusammensetzung kommt, welche mit der Verschiebung des methanogenen Weges von acetoklastisch hin zu hydrogenotroph einhergeht. Die Dominanz von *Methanothermobacter thermautrophicus* und *Methanobacterium sp.* deuten darauf hin, da sich die Häufigkeit dieser beim Anstieg der Ammoniakkonzentration um mehr als das zwanzigfache erhöhte. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass die Resistenz hydrogenotropher Methanogene gegenüber Ammoniak höher ist als jene der essigsäuren Methanogenen. Die zweite wichtige Funktion von Stickstoff ist der Einfluss von Ammonium auf die Alkalität. Kapp (KAPP 1984) konnte bei der anaeroben Schlammfäulung eine direkte Korrelation zwischen der Alkalität und dem pH-Wert aufzeigen, woraus sich der Schluss ergibt, dass als Kationen nur die Ammoniumionen und die Hydrogenkarbonationen im Gleichgewicht stehen (SVARDAL 2015, S. 64-65).

## 2.9. Spurenelemente

Ein Einfluss, der sich negativ auf die Biomethanisierung auswirkt, ist die niedrige Konzentration von Mikronährstoffen, welche die methanogene Aktivität anaerober Biofilme beeinträchtigt, da bekannte Hydrogenasen in Archaeen, wie bereits in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, Ni-Fe-Enzyme sind, weswegen für eine effiziente Biosynthese sowohl Eisen als auch Nickel in einem bestimmten, nicht kimitierenden Konzentrationsbereich vorliegen müssen. Tsapekos et al. (TSAPEKOS ET AL. 2021) konnten in einem Versuch feststellen, dass es aufgrund eines Co- sowie Ni-Mangels zu einer geringeren biologischen Methanisierungsrate und einer Akkumulation an flüchtigen Fettsäuren kam.

Die Mikroorganismen nutzen das CO<sub>2</sub> aus dem Produktgas des vorgeschalteten Faulreaktors für ein autotrophes Wachstum als Kohlenstoffquelle. Da das Produktgas, die aus dem Abschnitt 2.2 beschriebenen Faulgaskomponenten enthält, würde es zu einer Limitierung des Wachstums sowie der Stoffumsätze der Bakterien durch Spurenelementmangel kommen. Aus diesem Grund ist es notwendig, ein Nährmedium bereitzustellen, welches alle Makro- sowie Mikronährstoffe enthält, welche die Bakterien benötigen. In

Tabelle 3 wurde basierend auf den Daten von Scherer (SCHERER 1989) und Gruber (GRUBER 2013) die Mindestkonzentration an Nährstoffen angegeben, die die Mikroorganismen für die Methanogenese bedürfen.

Tabelle 3: Nährstoffbedarf der Methanbildner (SCHERER 1989, GRUBER 2013)

Makronährstoffe [mg/L]								
Nges	P	S	K	Mg	Na	Ca	Fe	
150 – 450	50 – 150	5 – 10	75 – 250	10 – 40	45 – 200	0 – 75	10 – 200	
Mikronährstoffe [mg/L]								
Ni	Co	Mo	Se	Cu	Zn	Mn	Wo	B
0,5 – 30	0,5 - 20	0,1 – 0,35	0,1 – 0,35	0 – 0,75	0 - 3	0 – 0,1	0,1 – 0,35	~0,1

Wichtig ist zu erwähnen, dass es bei zu hohen Konzentrationen an Schwermetallen aufgrund deren Toxizität zu Hemmungen im Anaerobreaktor kommt. Ashley et al. konnten zum Beispiel feststellen, dass es ab einer Konzentration von 1 mg/L an gelöstem Nickel zu einer Hemmung der Bakterien im Klärschlamm kommt (WANG ET AL. 2019, ASHLEY ET AL. 1982).

Des Weiteren gilt es bei der Zusammenstellung der Nährlösung darauf zu achten, dass es zu keinen Fällungsreaktionen kommt, damit die enthaltenen Spurenelemente in der eingesetzten Konzentration vollumfänglich für die Bakterien nutzbar sind.

## 2.10. pH-Wert

Wie in Abschnitt 2.5.3 erwähnt, liegt der optimale pH-Bereich für methanogene Archaeen zwischen 6,7 und 7,5, weswegen eine ausreichende Pufferkapazität notwendig ist, damit die Änderungen des pH-Wertes während des Betriebes des Rieselbettreaktors möglichst gering sind. Ammoniak, welcher bei den im Rieselbettreaktor auftretenden pH-Werten als vollständig dissoziiert angesehen werden kann, Kohlensäure und in beinahe vernachlässigbaren Mengen Schwefelwasserstoff sowie organische Säuren, wie Essigsäure oder Propansäure sind jene schwache Säuren und Basen, die das Puffersystem im Rieselbettreaktor darstellen.

Das im Faulgas enthaltene Kohlendioxid, welches sich in der Rieselflüssigkeit löst, dissoziiert in wässriger Lösung nach Gleichungen 17 und 18.



Nachfolgend sind in den Gleichungen 19 und 20 die jeweiligen Säurekonstanten dargestellt und es geht hervor, dass lediglich der pH-Wert ausschlaggebend für die Gleichgewichtslage ist, was erwartungsgemäß das in Abschnitt 2.5.3 besprochenen Verhalten von schwachen Säuren widerspiegelt.

$$K'_{C_1} = \frac{\{H^+\}[HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad (19)$$

$$K'_{C_2} = \frac{\{H^+\}[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (20)$$

In weiterer Folge bedeutet dies, dass ein Anstieg des CO<sub>2</sub>-Gehaltes mit einem Abfall des pH-Wertes korreliert. Bei zu hohen Konzentrationen an CO<sub>2</sub> kann es weiters mit dem Kalzium aus der Rieselflüssigkeit zur Bildung von Kalziumkarbonat kommen, welches aufgrund der schlechten Löslichkeit ausfällt und zu Betriebsproblemen führen kann.

Vice versa verhält es sich mit dem Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Ammoniumstickstoff, was bedeutet, dass mit dem Anstieg des pH-Wertes die Konzentration der undissoziierten Form steigt, was es aufgrund der für die Bakterien höheren Toxizität zu vermeiden gilt. Im Gegensatz dazu steigt bei niedrigeren pH-Werten der undissoziierte Anteil von Schwefelwasserstoff, der sich in der Rieselflüssigkeit löst und ebenfalls toxisch für die anaeroben Bakterien ist. Jedoch ist die Konzentration an Schwefelwasserstoff im Faulgas, welches in den Rieselbettreaktor eingeleitet wird, vergleichsweise gering.

Die Konzentrationen der verschiedenen niedrigen organischen Säuren (Methansäure, Ethansäure, Propansäure und Butansäure) in einem Rieselbettreaktor sind von großer Bedeutung, da bestimmte Konzentrationen einer jeweiligen Säure zur einer Hemmung der Methanbildung führen können (KROISS & PLAHL-WABNEGG 1983, S. 58-72). Es handelt sich hierbei um schwache Säuren, welche bei steigenden Konzentrationen den pH-Wert senken. Da deren Gleichgewichtslage jedoch bei niedrigen Säurekonstanten vom pH-Wert abhängig ist, steigt bei niedrigen pH-Werten die Konzentration des undissoziierten

Anteils der organischen Säuren, welcher ebenfalls in dieser Form toxisch für die anaeroben Bakterien ist (SVARDAL 2015, S. 65-70).

### 3. Material und Methoden

In diesem Kapitel werden sowohl die verwendeten Materialien aufgezeigt als auch die Methoden, die zum Erarbeiten der Fragestellung notwendig waren, erklärt.

#### 3.1. Reaktor im Labormaßstab

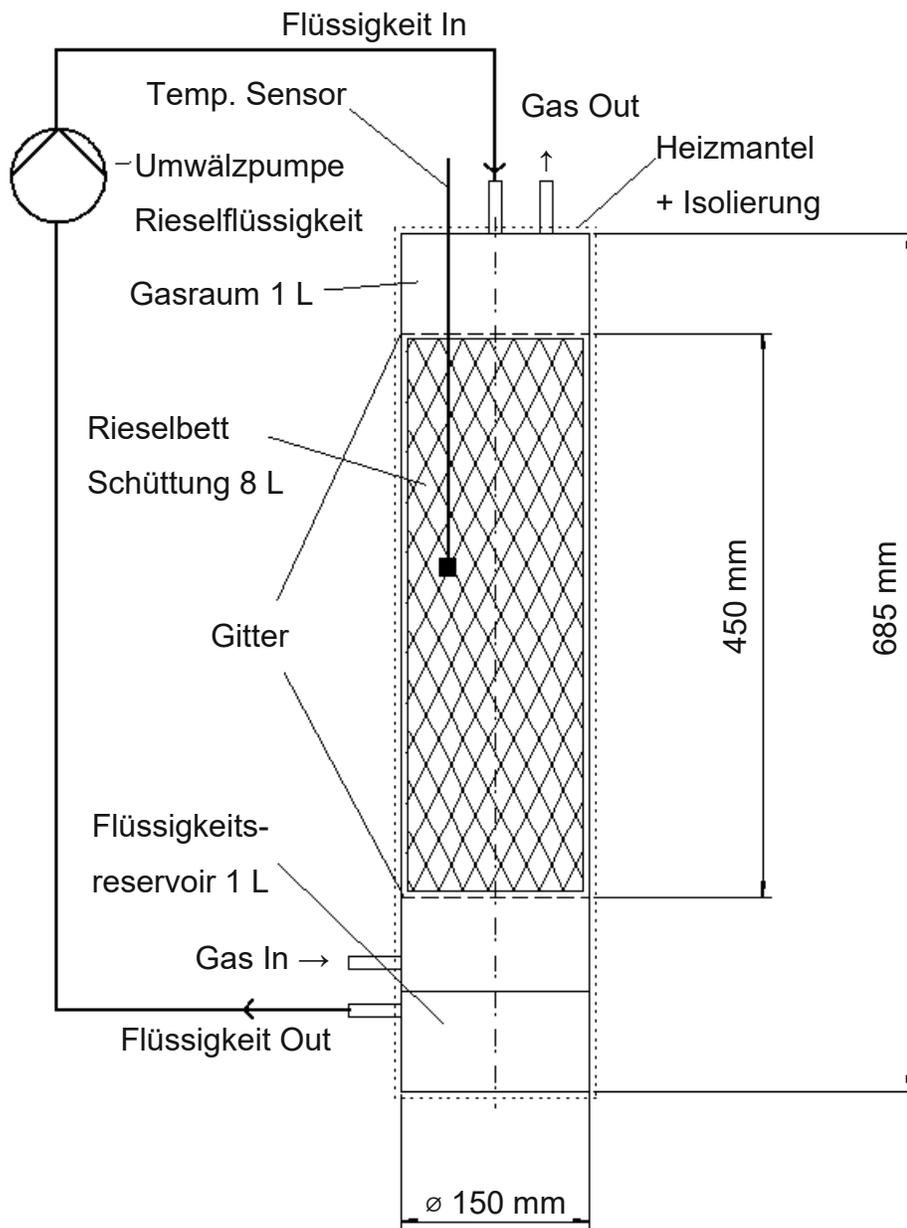


Abb. 4: Skizze des Rieselbettreaktors

Der Rieselbettreaktor, wie in Abb. 4 dargestellt, wurde anfänglich mit einem Schüttvolumen von 8 Litern Polyurethanwürfeln befüllt, was im Laufe des Versuches variiert wurde, um unterschiedliche Aufenthaltszeiten des Biogases zu untersuchen und mit 530 g Faulschlamm aus dem vorgeschalteten Faulreaktor beimpft. Nachdem der Reaktor verschlossen wurde, wurde dieser mit Methan gespült, um den durch das Öffnen eingedrungenen Sauerstoff zu entfernen. Der Faulschlamm wurde gewählt, da sich in diesem bereits eine adaptierte Biozönose mit Methanbildnern ausgebildet hat, wie an Abb. 7 gut an der Gaszusammensetzung des Faulreaktors erkannt werden kann. Die anfängliche Betriebstemperatur wurde auf 30 °C eingestellt. Um optimale Bedingungen für die Methanbildner zu gewährleisten, wurde eine Nährlösung zugegeben, deren Inhaltsstoffe in Tabelle 4 aufgelistet sind. Nach zwölf Tagen Betrieb des Rieselbettreaktors wurden 11,3 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hinzugefügt, da sich nach ersten Messungen der Stickstoff bereits als limitierend herausstellte. Des Weiteren wurde ab diesem Zeitpunkt mit der wöchentlichen Zugabe der hergestellten Nährlösung begonnen, damit die für die Methanbildner nötigen Spurenelemente zur Verfügung standen. Am 41. Tag wurde die Betriebstemperatur auf 38 °C erhöht und ab diesem Zeitpunkt nicht mehr verändert. Das Volumen des gebildeten Produktgases wurde mit Hilfe eines Trommel-Gaszählers (Ritter TG 05 PVC) täglich gemessen. Die Gaszusammensetzung nach dem Faulreaktor, sowie nach dem Rieselbettreaktor wurden mittels Handgasmessgerät täglich ermittelt. In einer Höhe von 6 cm über dem Reaktorboden befand sich ein Flüssigkeitsauslass, welcher mittels eines Silikonschlauchs mit dem Flüssigkeitseinlass am Deckel des Reaktorrohres verbunden wurde. Dieser Silikonschlauch wurde durch eine Schlauchquetschpumpe geführt, welche die Rezirkulation der Rieselflüssigkeit gewährleistete und diese mit einer Geschwindigkeit von 100 ml/min pumpte. Mit Hilfe eines Dreiwegeventils, welches sich vor der Schlauchquetschpumpe befand, konnte dem Reaktor sowohl Flüssigkeit entnommen als auch hinzugefügt werden. Über den Flüssigkeitsauslass wurde zudem mehrmals pro Woche der pH-Wert mittels pH-Handmessgerät gemessen. Der Gaseinlass befand sich in einer Höhe von 8,5 cm und aufgrund des Durchmessers des Reaktorrohres von 15 cm, ergab sich damit ein maximales Flüssigkeitsvolumen von 1,5 L.

### 3.2. Linpor®-Technologie

Die Linpor®-Technologie ist ein eingetragenes Markenzeichen der Firma STRABAG AG. Das Hauptmerkmal dieser Technologie sind die hochporösen Schaumstoffwürfel, welche in konventionellen Belebungsbecken als Aufwuchsmaterial für anhaftende Biofilme/ Mikroorganismen dienen. Hierbei soll die hohe Porosität zur Erhöhung der retentierten Biomasse im Becken führen, was in weiterer Folge im Belebungsbecken das Schlammalter erhöht, jedoch die Schlammbelastung reduziert. Das Material der Schaumstoffwürfel ist Polyurethan auf Basis von Polyethern und enthält laut Angaben des Herstellers (STRABAG AG) als völlig offenporige Struktur 40 Poren pro 2,5 cm bei einer spezifischen Dichte der Polyurethanwürfel von  $40 \text{ kg/m}^3$ . Die spezifische Oberfläche wird mit  $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  angegeben (STRABAG AG), was, basierend auf kinetischen Studien im Labormaßstab mit Literaturwerten zwischen  $850$  und  $2800 \text{ m}^2/\text{m}^3$  vergleichbar ist (WEF 2011, S. 280).

Die hohe Porosität der Schaumstoffwürfel bietet nicht nur den Mikroorganismen eine große Oberfläche, auf der diese wachsen können, sondern hat den weiteren Vorteil, dass gleichzeitig auch die Gasaustauschfläche vergrößert wird. Dies ist wichtig, da die schlechte Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser ein limitierender Faktor bei der Biometanisierung ist und eine Vergrößerung der Austauschfläche mit einer erhöhten Umsatzrate verbunden ist.

### 3.3. Nährmedium

Tabelle 4: In den Versuchen verwendetes Nährmedium

	mg/L	mmol/L	mg X/L	X	Quelle
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	300	1,476	35,865	Mg	STRÜBING ET AL. 2017
NH <sub>4</sub> Cl	7300	136,472	1911,522	N	
EDTA	750				
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,5	0,00125	0,84	Mo	
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,962	0,0379	2,222	Ni	
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	750	3,772	210,678	Fe	
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9	0,0378	2,228	Co	STRÜBING ET AL. 2017 ÜNAL ET AL. 2012
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,0390	0,000229	0,0145	Cu	ANGELIDAKI ET AL. 1990
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	51,308	0,349	13,994	Ca	
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,108	0,000377	0,0246	Zn	
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,0514	0,000260	0,0143	Mn	
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	410,614	1,799	70,338	K	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,0514	0,000831	0,00898	B	
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,0930	0,000385	0,0104	Al	
Cystein hydrochlorid	500	3,072			
NaCl	102,679	1,757	40,393	Na	

In Tabelle 4 sind die verschiedenen Chemikalien und deren Konzentrationen in der verwendeten Nährlösung angegeben. Als Basis für die Formulierung wurden drei Literaturstudien herangezogen und eine Mischung der in diesen Nährlösungen verwendeten Chemikalien gewählt (ANGELIDAKI ET AL. 1990, ÜNAL ET AL 2012, STRÜBING ET AL. 2017). Bis hin zu Tag 20 wurde der Rieselbettreaktor mit 350 ml der hergestellten Nährlösung beschickt. Anschließend wurde bei jeder Probenentnahme der Rieselflüssigkeit diese mit dem Nährmedium substituiert.

Zusätzlich zu der verwendeten Nährlösung wurden an den Tagen 27 und 170 je eine Vitamin B-Kapsel mit den in Tabelle 5 angegebenen durchschnittlichen Nährwerten hinzugefügt.

Tabelle 5: Durchschnittliche Nährwerte einer Vitamin B-Kapsel

B-Vitamine	mg
Riboflavin	4,5
Niacin	15
Pantothensäure	18
Vitamin B6	5,4
Biotin	0,15
Folsäure	0,45
Vitamin B12	0,01

Für die Untersuchung des Spurenelementbedarfs der Methanbildner wurde am Tag 189 der Reaktor geöffnet und das Volumen der sich im Reaktor rezirkulierenden Rieselflüssigkeit bestimmt. Nachdem das maximale Flüssigkeitsvolumen des Reaktors 1,5 Liter beträgt, wurde die Rieselflüssigkeit mit zuvor frisch hergestelltem Nährmedium auf 1422 ml aufgestockt. Bis hin zu Tag 219 wurde kein weiteres Nährmedium hinzugefügt und wöchentlich zweimal Proben genommen, um den Verbrauch der untersuchten Spurenelemente über die Zeit ermitteln zu können.

### 3.4. Laboranalytik

Jede Woche wurden dienstags und donnerstags Proben vom Faulschlamm des vorgeschalteten Faulreaktors, sowie von der Rieselflüssigkeit des Rieselbettreaktors entnommen. Diese wurden im Labor des Instituts für Wassergüte und Ressourcenmanagement analysiert. Die dafür verwendeten, analytischen Methoden sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Methoden für die Analyse der gemessenen Parameter

Parameter	Methode/n	
CSB	DIN 38409-43	DIN ISO 15705
PO4-P	DIN EN ISO 6878	
NH4-N	DIN EN ISO 11732	
TS	DIN 38409-1	
oTS	DIN EN 12879	

Des Weiteren wurde an diesen Tagen mit Hilfe eines Gaschromatographen die Konzentrationen der Milch-, Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure sowohl im Faulschlamm als auch in der Rieselflüssigkeit bestimmt. Bei der Probennahme der Rieselflüssigkeit wurde ebenfalls deren pH-Wert gemessen, während dieser vom Faulschlamm täglich gemessen wurde.

### 3.5. TS- und oTS-Bestimmung im Linpor®-Material

Die im Folgenden beschriebene Methode wurde gemäß den Angaben des Herstellers durchgeführt. Ein 100 ml Messzylinder wurde mit 70 ml destilliertem Wasser gefüllt. In diesem wurden zehn der porösen Polyurethanwürfel aus dem Reaktor mit Hilfe einer Pinzette transferiert, wobei darauf geachtet wurde, dass diese zur Gänze mit Wasser bedeckt waren. Das verdrängte Volumen wurde wie folgt notiert:

$$V_{\text{Polyurethanwürfel}} = V_1 - V_2 \quad (21)$$

$V_1$  ... Ausgangsvolumen (70ml) [ml]

$V_2$  ... Volumen nach Befüllung [ml]

Mit Hilfe eines Pressstempels, welcher in diesem Fall eine PTFE-Rührfischangel war, wurden die Würfel ausgequetscht und die dabei entstandene Suspension in einen vorgewogenen Filter überführt. Im Anschluss wurde mehrmals mit destilliertem Wasser nachgewaschen, wobei auch hier die Würfel jedes Mal ausgequetscht wurden, bis das Waschwasser nahezu klar blieb. Der Filter wurde im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet und

danach gewogen. Die erhaltene Masse wurde abzüglich der Ausgangsmasse des Filters als Gesamtfeststoffmenge des Waschwassers notiert. Diese konnte mit Hilfe der folgenden Formel auf das Würfelvolumen bezogen werden, woraus sich die Trockensubstanz in den Würfeln mit  $g_{TS}/L_{\text{Würfel}}$  ergibt.

$$TS_{\text{Würfel}} = \frac{A \cdot 1000}{V_{\text{Würfel}}} \quad (22)$$

A ... ausgewaschene Feststoffmenge [g]

$V_{\text{Würfel}}$  ... Volumen der ausgewaschenen Würfel [ml]

Des Weiteren lässt sich die Biomassenkonzentration im Rieselbett aus der Summe der Feststoffgehalte in der Suspension und in den Würfeln errechnen. Da jedoch der Feststoffanteil in der Rieselflüssigkeit sehr gering sind, wurde der Schwebstoffgehalt mittels 0,45  $\mu\text{m}$  Membranfilter bestimmt.

Da jedoch nicht nur die Trockensubstanz, sondern insbesondere deren organischer Anteil von Interesse waren, wurden für die TS-Bestimmungen aschefreie Faltenfilter verwendet. Nach der Ermittlung der Trockensubstanz wurden die Faltenfilter im Muffelofen verglüht und nach dem Auskühlen im Exsikkator gewogen. Die erhaltene Feststoffmenge (a) wurde mit der nachstehenden Formel auf das Würfelvolumen bezogen, wodurch sich der oTS-Gehalt mit  $g_{\text{oTS}}/L_{\text{Würfel}}$  errechnen lässt.

$$oTS_{\text{Würfel}} = \frac{(A - a) \cdot 1000}{V_{\text{Würfel}}} \quad (23)$$

Die für die TS- und oTS-Bestimmungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten verwendeten Polyurethanwürfel wurden stets aus der Mitte des Rieselbetts entnommen, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Da ebenfalls die räumlichen Unterschiede im Rieselbett von Interesse waren, wurden die TS- und oTS-Bestimmungen nicht nur zu unterschiedlichen Zeitpunkten durchgeführt, sondern in diesem Fall wurden auch Proben an unterschiedlichen Stellen des Rieselbetts entnommen. Betrachtet wurden hierfür die Polyurethanwürfel nahe des Gasaus-, sowie des Gaseinlasses, als auch in der Mitte des Rieselbetts.

### 3.6. CSB-Bestimmung im Linpor®-Material

Für die CSB-Bestimmung wurde, wie bereits bei der TS- und oTS-Bestimmung beschrieben, vorgegangen, jedoch wurde die erhaltene Schlammsuspension nicht filtriert, sondern direkt für die CSB Analytik verwendet.

### 3.7. CSB-Massenbilanz

Wie bereits in Abschnitt 2.7 beschrieben, dienen Massenbilanzen zur Überprüfung dazugehöriger Messwerte. Für die Bilanzierung des Rieselbettreaktors wurden als zufließende Fracht der CSB des Produktgases des Faulreaktors und als abfließende Fracht das Produktgas des Rieselbettreaktors herangezogen. Da der Gasauslass des Faulreaktors mit dem Einlass des Rieselbetts verbunden war, wurden diese Stoffmengen als Input herangezogen. Für die im System enthaltene Stoffmenge wurde der CSB im Linpor®-Material bestimmt (Abschnitt 3.6) sowie in der Rieselflüssigkeit analytisch bestimmt.

Für den CSB der zu- und abfließenden Frachten wurden die Volumina von Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan mit Hilfe der idealen Gasgleichung (Formel 24) in Stoffmengen umgerechnet. Die Stoffmengen wurden bei Normalbedingungen mit einem Druck ( $p_n$ ) von 101325 Pa und einer Temperatur ( $T_n$ ) von 273,15 K mit folgender Gleichung berechnet:

$$n = \frac{p_n V}{RT_n} \quad (24)$$



Bei Normalbedingungen ergibt sich aus der idealen Gasgleichung (Formel 24), dass 22,44 Liter Methan einem Mol entsprechen. Aus der Formel 25 ergibt sich, dass pro Mol Methan 2 Mol Sauerstoff benötigt werden, was in weiter Folge bedeutet, dass 0,35 L Methan 1 g CSB entsprechen. Im Gegensatz dazu wird pro Mol Wasserstoff ein halbes Mol Sauerstoff benötigt, wie aus Formel 26 herausgeht, weswegen 1,4 L Wasserstoff 1 g CSB entsprechen (TAUBER ET AL. 2019).

Anschließend konnte mittels Gleichung 16 die CSB-Massenbilanz über einen Bilanzierungszeitraum von 199 Tagen erstellt werden.

### **3.8. Bestimmung der Wasseraufnahme des Linpor®-Materials**

Für die Bestimmung des gesamten Volumens der Rieselflüssigkeit im System muss neben dem Volumen der Rieselflüssigkeit, welches mittels Umwälzpumpe aus dem Rieselbett entnommen werden kann, auch das Volumen der Rieselflüssigkeit einbezogen werden, welches von den Polyurethanwürfeln aufgenommen wurde. Hierfür wurde ein Schüttungsvolumen der Aufwuchskörper von einem Liter genommen und in einen leeren Messzylinder überführt. Mit Hilfe eines Pressstempels, der in diesem Fall eine Stahlstange mit einer PVC-Kappe war, wurde die Flüssigkeit herausgequetscht und in einen Messzylinder mit einem Fassungsvermögen von 100 ml überführt, um das Volumen der Rieselflüssigkeit ablesen zu können.

### **3.9. Bestimmung des verdrängten Volumens des Linpor®-Materials**

Das Rieselbett wurde bei der Inbetriebnahme bis zu einem Schüttungsvolumen von acht Litern mit Polyurethanwürfeln befüllt, welches anhand der Größe des Reaktors und der produzierten Gasmenge gewählt wurde. Das Schüttungsvolumen wurde während der Laufzeit des Versuchs zwischen vier und acht Litern variiert, um optimale Betriebsparameter für unterschiedliche Beladungszustände zu finden. Die ermittelten Werte wurden auf das Würfelvolumen bezogen, welches sich von dem Schüttungsvolumen unterscheidet. Aus diesem Grund wurde das verdrängte Volumen der Polyurethanwürfel aus einem Liter Schüttvolumen bestimmt, um die aus den Analysen erhaltenen Werte auf das Rieselbett beziehen zu können. Hierfür wurde ein Messzylinder mit einem Fassungsvermögen von zwei Litern mit einem Liter Wasser gefüllt. Im Anschluss wurden Polyurethanwürfel entsprechend einem Liter Schüttvolumen in den Messzylinder zugegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass diese zur Gänze mit Wasser bedeckt waren. Mit der folgenden Formel konnte das verdrängte Volumen der Aufwuchskörper bestimmt werden:

$$V_{Polyurethanwürfel} = V_1 - V_2 \quad (27)$$

$V_1$  ... Ausgangsvolumen (1 L) [ml]

$V_2$  ... Volumen nach Befüllung [ml]

### 3.10. GRT (Gas retention time)

Für die Ermittlung der Aufenthaltszeit des Gases im Rieselbett wurden das Schüttvolumen  $V_r$  der Polyurethanwürfel sowie der gesamte Gasfluss  $Q$  am Einlass des Rieselbettes herangezogen. Aus diesen beiden wurde der Quotient gebildet, was in folgender Formel abgebildet ist:

$$GRT = \frac{V_r}{Q_{CH_4} + Q_{CO_2} + Q_{O_2} + Q_{H_2S} + Q_{H_2}} \quad (28)$$

$V_r$  ... Schüttvolumen [ml]

$Q_i$  ... Gasfluss der Komponente  $i$  [ml/h]

### 3.11. Methanausbeute

Die Methanausbeute gibt an zu welchem Prozentsatz das im Produktgas des Faulreaktors enthaltene Kohlendioxid zu Methan umgewandelt wurde. Hierfür wurde das Verhältnis des Kohlendioxids im Produktgas des Rieselbetts zu jenem im Einlass gebildet und mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung konnte die Methanausbeute berechnet werden:

$$Methanausbeute [\%] = 1 - \frac{CO_{2,output} [\%]}{CO_{2,input} [\%]} \quad (29)$$

### 3.12. Bestimmung der Spurenelementkonzentration mit ICP-OES

Es wurde sowohl die Spurenelementkonzentration in der Rieselflüssigkeit als auch in den porösen Polyurethanwürfeln mit Hilfe der ICP-OES (inductively coupled plasma optical

emission spectrometry) analysiert. Das verwendete Gerät, welches für diese Messungen verwendet wurde, war ein Perkin Elmer ICP OES Optima 8300.

### **3.12.1. Untersuchung der Rieselflüssigkeit mit ICP-OES**

Die für die ICP-OES-Messungen entnommenen Proben der Rieselflüssigkeit mussten vor den Messungen in einem Verhältnis von 1:10 und 1:100 mit Deionat verdünnt werden. Da nicht auszuschließen ist, dass sich Biomasse in der Rieselflüssigkeit befindet, wurde die Rieselflüssigkeit mittels Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm filtriert und das Filtrat dieser Proben ebenfalls im Verhältnis 1:10 und 1:100 mit Deionat verdünnt. Die Verdünnungen der filtrierten und der unfiltrierten Probe wurden anschließend mit dem ICP-OES-Gerät gemessen und der in der Flüssigkeit gelöste Anteil als Differenz errechnet.

### **3.12.2. Untersuchung der partikulären Form des Linpor®-Material mit ICP-OES**

Für die Messung der Spurenelemente in den Polyurethanwürfeln wurden diese ähnlich der TS- und oTS- bzw. CSB Bestimmung ausgewaschen.

Mit Hilfe eines Pressstempels, welcher in diesem Fall eine PTFE-Rührfischangel war, wurden die Würfel ausgequetscht und die dabei entstandene Suspension anfänglich in einen Büchnertrichter mit vorgewogenem Membranfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm überführt und anschließend unter Vakuum filtriert. Das Problem, welches sich hierbei ergab, war, dass mit dieser Methode nicht die gesamte Waschflüssigkeit über einen einzelnen Filter filtriert werden konnte, sondern Aliquote auf mehrere Filter verteilt werden mussten, was die Messgenauigkeit reduziert. Aus diesem Grund wurde eine alternative Methode verwendet. Dabei wurde die nach dem Waschvorgang entstandene Suspension in einen kleinen vorgewogenen Faltenfilter mit einer Masse zwischen 0,6 und 0,7 g filtriert. Anschließend wurde mehrmals mit destilliertem Wasser nachgewaschen, wobei auch hier die Würfel jedes Mal ausgequetscht wurden, bis das Waschwasser nahezu klar blieb. Die Filter wurden im Trockenschrank getrocknet und danach gewogen.

Die erhaltenen Massen wurden abzüglich der Ausgangsmassen der Filter als Gesamtfeststoffmengen des Waschwassers notiert. Diese konnten mit Hilfe der Formel 22 auf das Würfelvolumen bezogen werden, woraus sich die Trockensubstanz in den Würfel mit  $g_{TS}/L_{\text{Würfel}}$  ergibt.

Die trockenen Filter mussten, bevor sie mit der ICP-OES gemessen werden konnten, aufgeschlossen werden. Hierfür wurden die Filter mit 2 ml  $H_2SO_4$  (conc.), 7 ml  $HNO_3$  conc. und 3 ml  $H_2O_2$  (30 %) versetzt und anschließend mit Deionat auf 50 ml aufgefüllt. In einer MLS Start Mikrowelle wurden diese Suspensionen für 15 Minuten bei 210 °C aufgeschlossen. Die dabei entstandenen Lösungen könnten mit der ICP-OES gemessen werden.

### 3.13. Mikroskopie

Mit Hilfe eines Lichtmikroskops wurde die zeitliche Entwicklung des Biofilms auf dem Linpor®-Material analysiert. Das hierfür verwendete Lichtmikroskop war ein LEICA DMRE. Des Weiteren war nicht nur die zeitliche Entwicklung von Interesse, sondern auch die räumliche Entwicklung des Biofilms, wofür am Boden, in der Mitte und in der Nähe des Deckels des Reaktors Probenmaterial entnommen wurden, welches mit dem Lichtmikroskop untersucht wurden. Für die Untersuchung der Polyurethanwürfel wurden diese zuerst in mehrere dünne Scheiben geschnitten, um nicht nur die Oberfläche zu betrachten, sondern auch das Innere der Würfel analysieren zu können. In Abb. 5 sind zwei der analysierten Polyurethanwürfel mit einer Münze als Größenvergleich abgebildet. Anhand dieser Abbildung ist ein optischer Unterschied zwischen den Würfeln erkennbar, bei denen der hellere (linke) Würfel in der Mitte des Versuchszeitraumes (Tag 103) und der dunklere (rechte) am Ende des Versuches (Tag 219) entnommen wurde. Bemerkenswert ist, dass sich bereits mit freiem Auge der Zuwachs an Biomasse erkennen lässt.



*Abb. 5: Zwei Linpor® Polyurethanwürfel (Entnahme an Tag 103 (links) und 219 (rechts)) mit einer Münze als Größenvergleich*

## 4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die erhaltenen Ergebnisse der Laborarbeit in Tabellen und Grafiken anschaulich beschrieben, welche sich aus den anfangs gestellten Fragen ergeben haben. So wird der benötigte Spurenelementbedarf sowie der Aufwuchsort der Mikroorganismen thematisiert.

### 4.1. Anfangsphase

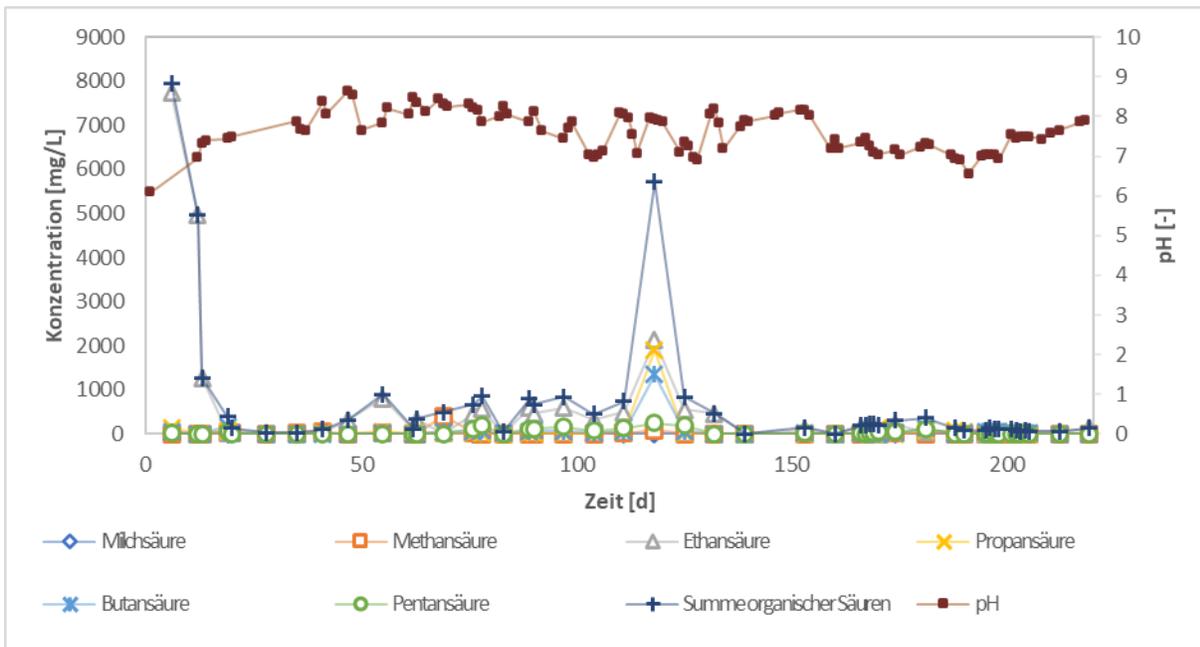


Abb. 6: Zeitliche Änderung des pH-Wertes und der Konzentrationen der organischen Säuren im Rieselbett-reaktor

Wie in Abb. 6 dargestellt, betrug die Essigsäurekonzentration zu Beginn des Versuchs (Tag 5) 7735 mg/L und reduzierte sich bis zu Tag 35 rasch auf 4 mg/L. Ebenfalls zu erkennen ist der anfangs niedrige pH-Wert von 6,1, welcher bis zum Tag 35 auf einen Wert von 7,88 anstieg.

In den weiteren Abbildungen wird diese Anpassungsphase (lag-Phase) aus den Abbildungen ausgeklammert und die Messergebnisse ab Tag 30 dargestellt.

## 4.2. Gasumsatz und Methanausbeute

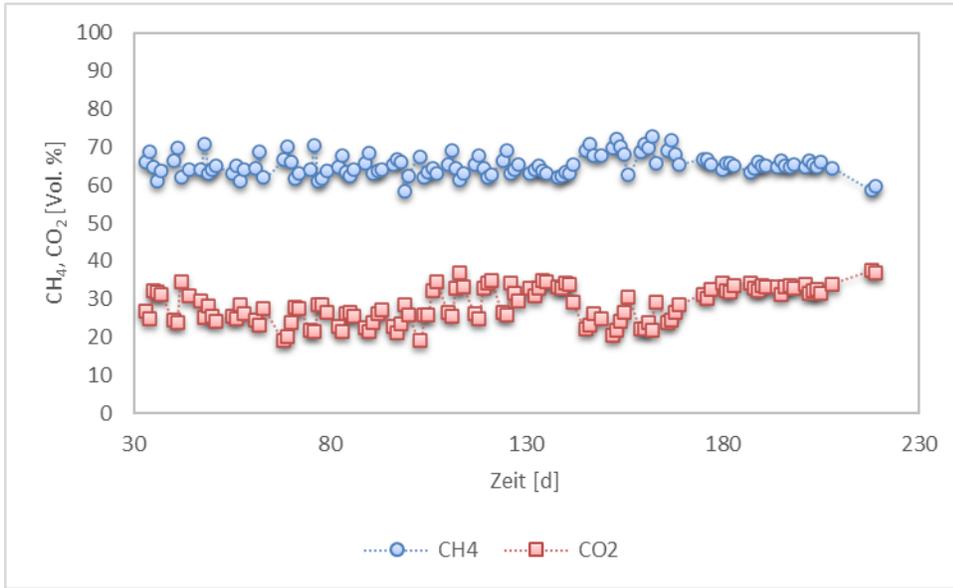


Abb. 7: Gaszusammensetzung nach dem Faulreaktor

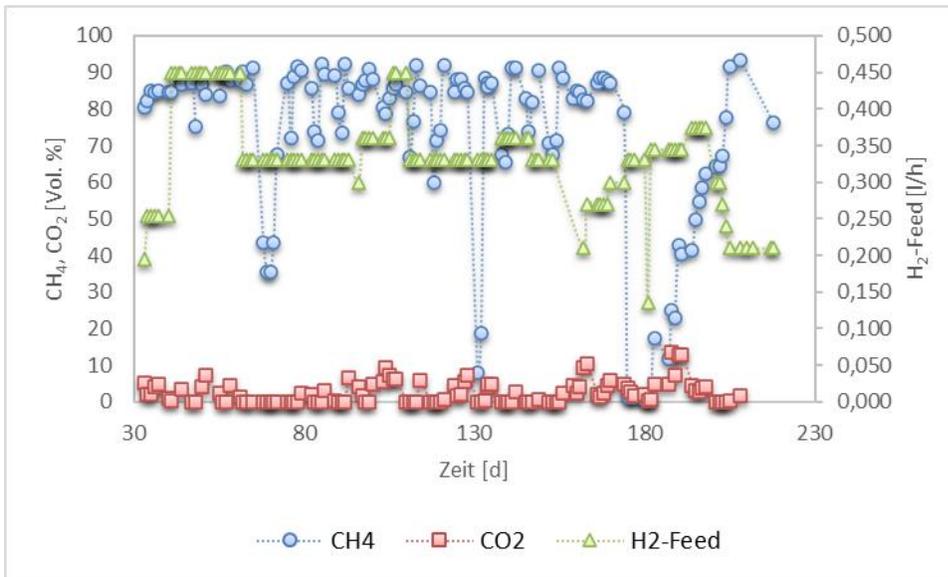


Abb. 8: Gaszusammensetzung nach dem Rieselbettreaktor und H<sub>2</sub>-Feed

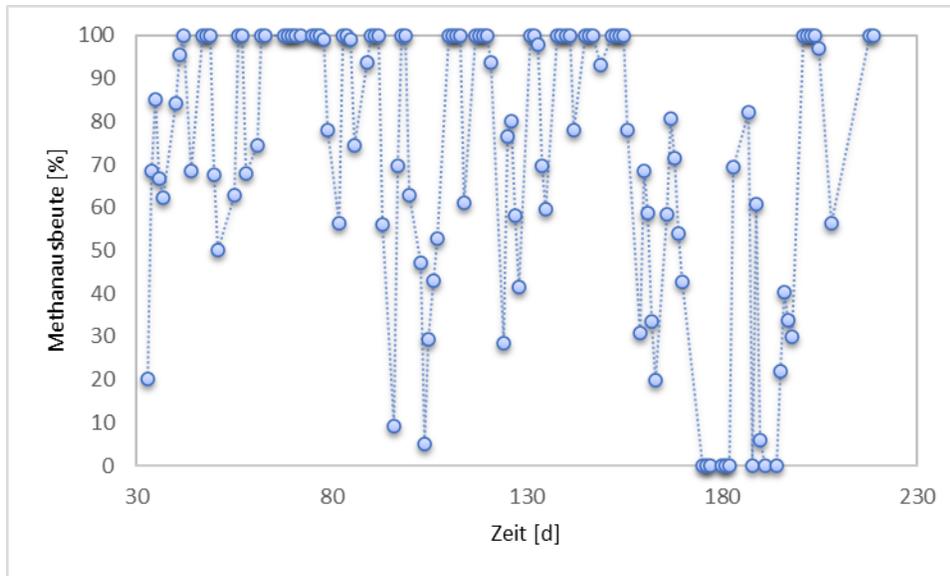


Abb. 9: Methanausbeute im Rieselbettreaktor

Es kann festgestellt werden, dass nach der kurzen Anlaufphase von etwa 30 Tagen, in welcher sich die bakterielle Gemeinschaft an die neuen Betriebsbedingungen anpasste, die Mikroorganismen rasch begannen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  in  $\text{CH}_4$  umzuwandeln. Dies lässt sich sowohl an den höheren Methangehalten in Abb. 8, in welcher der Methangehalt des Produktgases des Rieselbettreaktors gegen die Zeit aufgetragen ist, im Vergleich zu jenen zur Abb. 7 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, in welcher der Methangehalt des Produktgases des Faulreaktors gegen die Zeit dargestellt ist, erkennen als auch an dem in Abb. 9 dargestellten Gasumsatz. Nach der Anlaufphase stieg am Tag 33 der Methangehalt von 66,2 % im Faulgas (Input Rieselbettreaktor) auf 80,3 % im Produktgas (Output Rieselbettreaktor) an und bis zu Tag 65 weiter bis hin zu 91,1 %  $\text{CH}_4$ . Wird dazu der Gasumsatz verglichen, so steigt dieser von 20,3 % am Tag 33 bis auf 100 % am Tag 42. Dies bedeutet, dass das  $\text{CO}_2$  aus dem Produktgas des Faulreaktors zu diesem Zeitpunkt vollständig umgesetzt wurde. Wie in Abschnitt 4.4 gezeigt werden wird, wurde jedoch erst gegen Ende des Versuchszeitraumes am Tag 205 eine weitgehend optimale  $\text{H}_2$ -Zufuhr erreicht. Aus diesem Grund ist zwar der Gasumsatz bis hin zu einer vollständigen Umsetzung hoch, jedoch erreicht der Methangehalt erst gegen Ende des Versuches am Tag 208 einen maximalen Wert von 93,4 %, da sich anfänglich lediglich 550 ppm  $\text{H}_2$  im Produktgas befinden. Da es ab Tag 108 zu keiner Akkumulation an organischen Säuren mehr kam, wie dies zu Beginn der Fall war, bedeutet dies, dass ab diesem

Zeitpunkt das eingebrachte  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  nicht mehr von homoacetogenen Bakterien zur Produktion von Acetat, sondern ausschließlich von hydrogenotrophen Methanogenen zur Produktion von  $\text{CH}_4$  genutzt wurde, was eine effiziente biologische Umwandlung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  in  $\text{CH}_4$  und damit den gewünschten Prozess anzeigt.

### 4.3. Gasaufenthaltszeit

Anhand der Formel 28 aus Abschnitt 3.10 lässt sich die Aufenthaltsdauer des Gases im Rieselbett bestimmen. Um die optimale Gasaufenthaltszeit zu ermitteln, wurde während der gesamten Dauer des Versuches die Schüttmenge an Polyurethanwürfeln variiert. Zu Beginn wurde der Reaktor mit acht Liter der Polyurethanwürfel gefüllt, was bei einem durchschnittlichen Volumen von 13,4 Liter pro Tag einer Gas Aufenthaltszeit von 14,3 Stunden entspricht. Am Tag 103 wurden zwei Liter der Aufwuchskörper aus dem Reaktor entfernt und die Aufenthaltszeit damit auf 10,7 Stunden reduziert. Da hierfür das Öffnen des Reaktors notwendig war, führte dies kurzzeitig zu einer Verschlechterung des Gasumsatzes, was in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** in einem Anstieg der  $\text{CO}_2$  Konzentration und Abfall der  $\text{CH}_4$  Konzentration ersichtlich ist. Wie jedoch in Abb. 9 erkennbar, steigt der Gasumsatz am Tag 110 erneut auf 100 % an. Da die Aufenthaltszeit von etwa 11 Stunden für die durch den Reaktor geleitete Gasmenge noch ausreichend war, wurden am Tag 189 weitere zwei Liter der Polyurethanwürfel entfernt. Da an diesem Tag nicht nur das Schüttungsvolumen verändert wurde, sondern ebenfalls die Rieselflüssigkeit mit zuvor frisch hergestelltem Nährmedium aufgestockt wurde, erreichte der Gasumsatz erst am Tag 201 neuerlich 100 %. Dies resultierte in einer Aufenthaltszeit von 7,2 Stunden für eine durchschnittliche Gasmenge von 13,4 Liter pro Tag.

### 4.4. Wasserstoffzufuhr

Von Tag 41 bis hin zu Tag 61 betrug die Wasserstoffzufuhr 0,45 L/h, was zu hohen Wasserstoffkonzentrationen im Produktgas des Rieselbettreaktors führte. Aus diesem Grund wurde die Zufuhr am Tag 62 auf 0,33 L/h reduziert und von Tag 180 bis hin zu Tag 197 auf 0,375 L/h erhöht. Von Tag 198 bis zu Tag 205 wurde die Wasserstoffzufuhr von

0,375 L/h auf 0,21 L/h reduziert, was zum einen die Methanproduktion von durchschnittlich 5 Liter pro Tag nicht negativ beeinflusste und zum anderen den Anteil an Wasserstoff im Produktgas reduzierte. Eine weitere Reduktion führte zu einem Anstieg an Kohlendioxid im Produktgas, jedoch müsste der Versuchszeitraum bei niedrigeren Partialdrücken verlängert werden, um eine konkrete Aussage darüber treffen zu können.

#### 4.5. TS- und oTS-Bestimmung

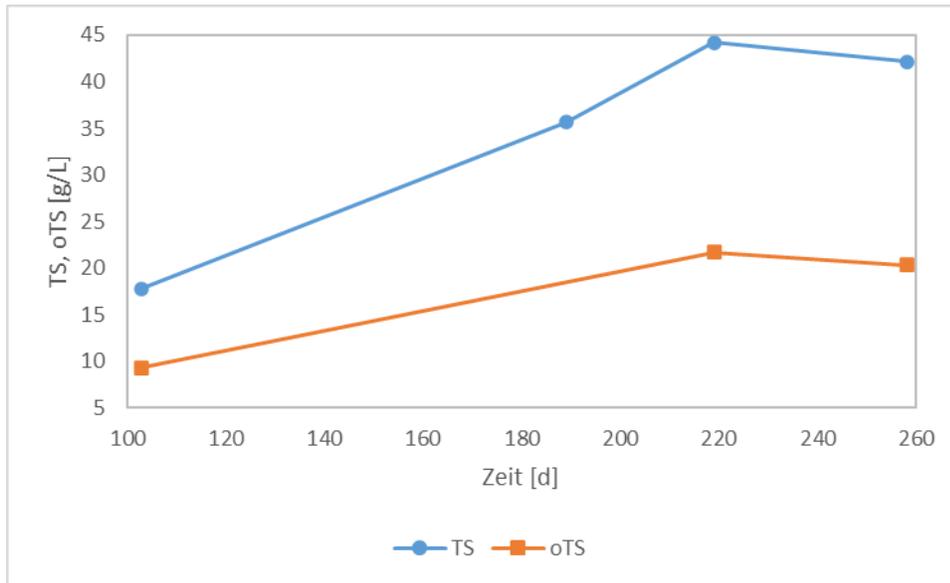


Abb. 10: Zeitliche Änderung des TS- und oTS-Gehalts in den Aufwuchskörpern bezogen auf das Würfelvolumen

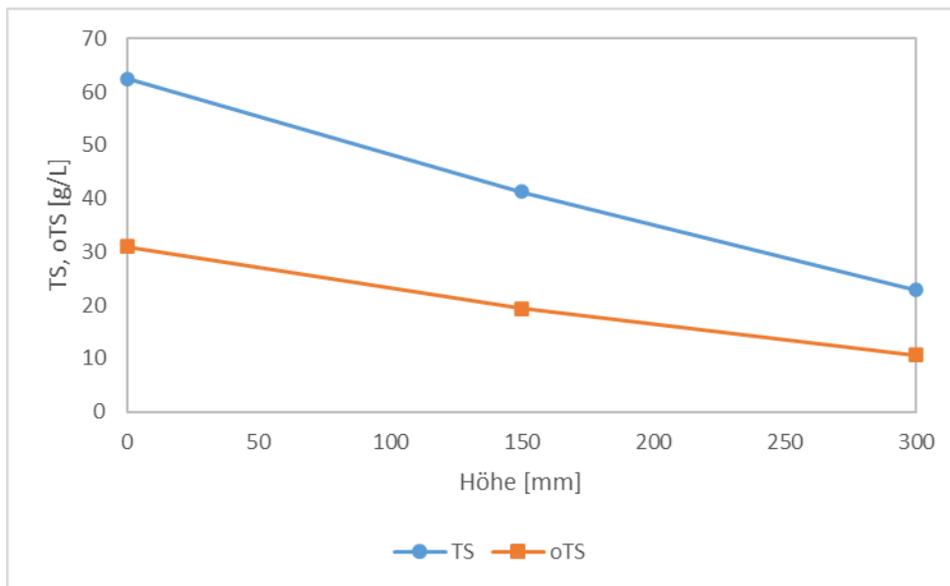


Abb. 11: TS- und oTS-Gehalt in den Aufwuchskörpern in Abhängigkeit von der Reaktorhöhe bezogen auf das Würfelvolumen

In Abb. 10 ist die zeitliche Änderung des TS-, sowie des oTS-Gehaltes in den Aufwuchskörpern dargestellt, während in Abb. 11 der TS- und oTS-Gehalt in den Aufwuchskörpern gegen die Reaktorhöhe aufgetragen wurden. Anhand von Abb. 11 lässt sich die Verteilung der Mikroorganismen, die mit dem Ersatzparameter CSB gemessen wurden, entlang des Reaktors erkennen. Wie an Abb. 10 ersichtlich, bildet sich von Tag 103 bis hin zu Tag 219 neue Biomasse aus, was daran zu erkennen ist, dass sich der TS-Gehalt innerhalb dieser Zeit mehr als verdoppelt. 39 Tage nachdem der Reaktor außer Betrieb genommen wurde (Tag 219), wurde erneut eine Probe entnommen, um die Entwicklung der Mikroorganismen ohne externer Kohlenstoffquelle ( $\text{CO}_2$  aus dem Faulreaktor) zu beobachten. Der TS-Gehalt sinkt leicht zwischen diesen beiden Messpunkten und das Verhältnis von oTS zu TS wird kleiner, was darauf hindeutet, dass die Biomasse im Ruhezustand durch Absterben der Mikroorganismen (decay) langsam abnimmt.

#### 4.6. CSB-Bilanz

Zum CSB des Produktgases aus dem Faulreaktor (siehe Abschnitt 5.4) wurde der CSB des eingeleiteten Wasserstoffs addiert, womit sich ein CSB für das in den Rieselbettreaktor einströmende Gas von  $26,26 \text{ g O}_2/\text{d}$  ergibt. Anhand der Gasmessung und der Messung des Gasvolumens des im Rieselbettreaktor entstandenen Produktgases konnte ein durchschnittlicher CSB in Höhe von  $26,13 \text{ g O}_2/\text{d}$  ermittelt werden. Daraus ergibt sich, dass  $0,13 \text{ g O}_2/\text{d}$  für den Aufbau der Biomasse verwendet werden, was innerhalb des Versuchszeitraumes von 219 Tagen einen CSB von  $28,7 \text{ g O}_2$  ergibt. Dies stimmt annähernd mit dem am Tag 219 gemessenen CSB überein, wofür Aufwuchskörper aus dem Rieselbettreaktor entnommen wurden und die in Abschnitt 3.6 beschriebene Methode verwendet wurde. Es wurde ein Ergebnis von  $34,11 \text{ g O}_2/\text{L}$  gemessen, was bezogen auf das Volumen der Aufwuchskörper einen CSB von  $24,56 \text{ g O}_2$  ergibt.

Da die Rieselflüssigkeit sichtlich beinahe keinen Feststoff erkennen ließ, wurde von dieser der Schwebstoffgehalt analysiert, welcher bis zum Tag 197 bei  $13,5 \text{ mg/L}$  lag und am Ende des Versuches am Tag 219 bei  $96 \text{ mg/L}$ .

## 4.7. Mikroskopie

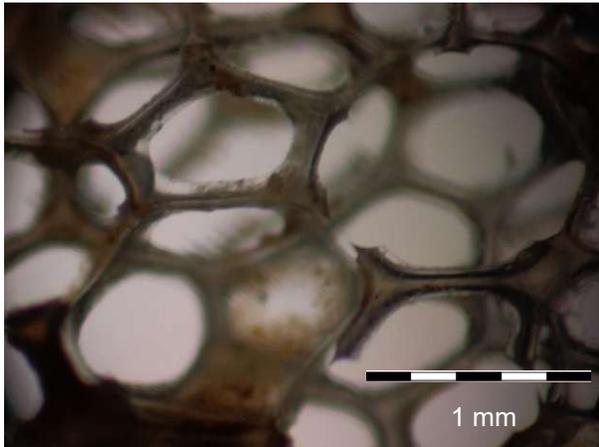


Abb. 12: Aufgeschnittener Polyurethanwürfel (Tag 118)

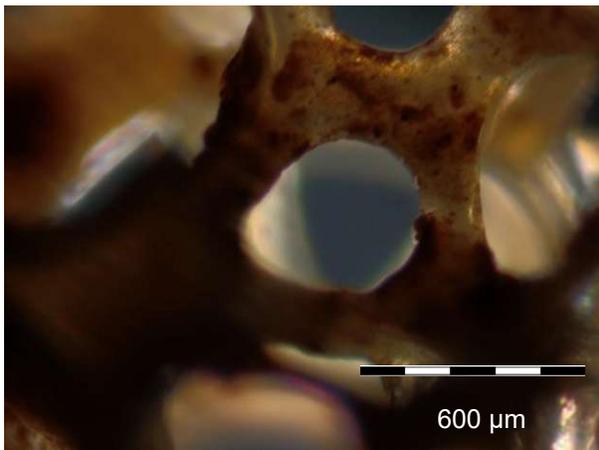
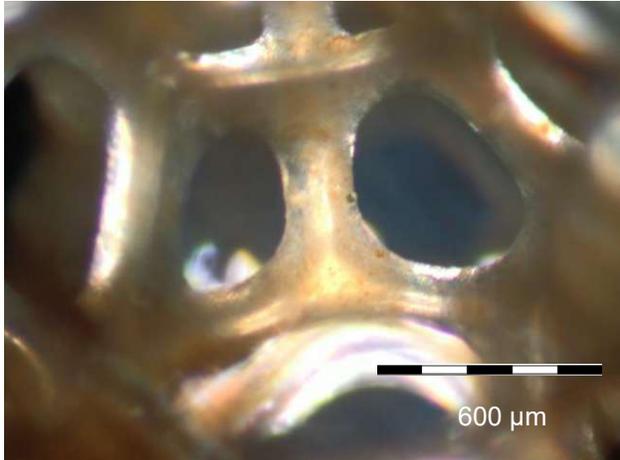


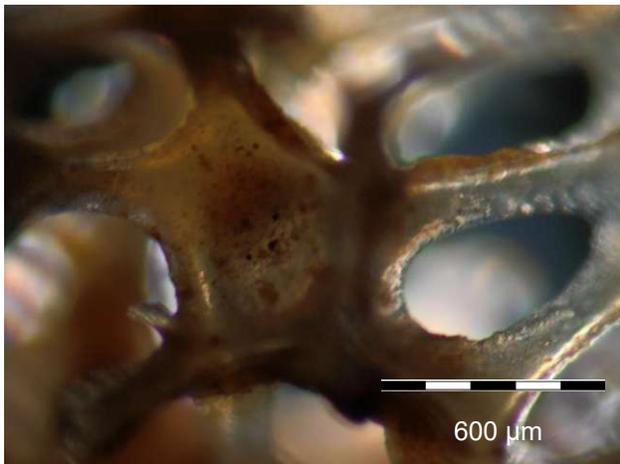
Abb. 13: Aufgeschnittener Polyurethanwürfel (Tag 219)

In Abb. 12 ist ein aufgeschnittener Polyurethanwürfel zu sehen, welcher am Tag 118 aus dem Rieselbettreaktor entnommen wurde. Gut ersichtlich auf dieser Aufnahme ist, dass zu diesem Zeitpunkt kaum ein Biofilm erkennbar ist, da große Bereiche, wie in der Mitte der Aufnahme, nur leicht mit einem (dunklen) Biofilm bewachsen sind und sonst auch unter höheren Vergrößerungen nur der saubere Kunststoff des Trägermaterials ersichtlich ist. Verglichen dazu ist eine deutliche Zunahme der Mikroorganismen auf jener Probe erkennbar, welche am Tag 219 entnommen wurde. Die Aufnahme hierzu ist in Abb. 13 dargestellt.

Nicht nur eine zeitliche Veränderung der Mikroorganismendichte wurde mit Hilfe des Mikroskops untersucht, sondern auch der unterschiedliche Zuwachs der Mikroorganismen entlang der Reaktorhöhe.



*Abb. 14: Aufgeschnittener Polyurethanwürfel (höchste Stelle)*



*Abb. 15: Aufgeschnittener Polyurethanwürfel (Reaktormitte)*

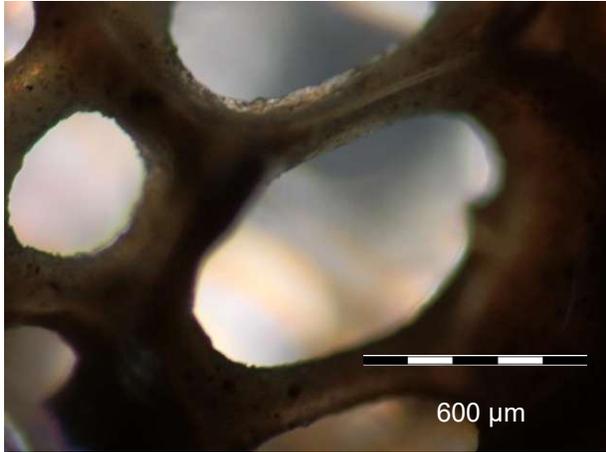


Abb. 16: Aufgeschnittener Polyurethanwürfel (Reaktorboden)

In den Abbildungen 14-16 sind die Aufnahmen der aufgeschnittenen Würfel entlang der Reaktorhöhe abgebildet, welche an Tag 258 entnommen wurden. Hierfür wurden die Polyurethanwürfel für die Aufnahme in Abb. 14 an der höchsten Stelle entnommen, während die Würfel in Abb. 15 von der Reaktormitte und in Abb. 16 vom Reaktorboden entnommen wurden. Auffällig bei den drei Aufnahmen ist, dass sich überall ein Biofilm gebildet hat, jedoch nimmt dieser, ähnlich der TS-Bestimmung, mit steigender Reaktorhöhe ab. Hierbei gilt es noch zu erwähnen, dass die TS-Messung genauer ist, da in allen Reaktorbereichen auch wenig bewachsene Würfel gefunden werden konnten, doch bereits mit freiem Auge ersichtlich war, dass die Anzahl dieser mit steigender Reaktorhöhe zunahm.

Die orange Färbung, welche besonders in Abb. 14 ersichtlich ist, könnte entweder aufgrund der intensiven Färbung durch die Zugabe einer Vitamintablette (Tabelle 5) oder aufgrund einer Eisenfällung zustande gekommen sein.

## 4.8. Chemische Zusammensetzung der Methanbildner

Tabelle 7: Minima und Maxima der untersuchten Spurenelemente mit Hilfe der von Scherer et al. angegebenen chem. Zusammensetzung, sowie chemische Zusammensetzung der Methanbildner bezogen auf einen Zuwachs an Biomasse von 0,48 g/d (SCHERER ET AL. 1983)

Elemente	chem. Zusammensetzung	
	Zuwachs BM [g/d]	[%]
Na	0,003-0,042	0,026
K	0,017-0,65	0,177
Mg	0,64-3,77	0,710
Ca	25,76-287,94	5,120
Ni	1,52-3,51	0,048

Die in Tabelle 7 angegebenen Minima und Maxima für den Biomassezuwachs, die auf Basis der unterschiedlichen Stoffabnahmen und chemischen Zusammensetzungen der Biomasse von Scherer (SCHERER ET AL. 1983) angegeben werden, weisen teils eine große Spannweite auf.

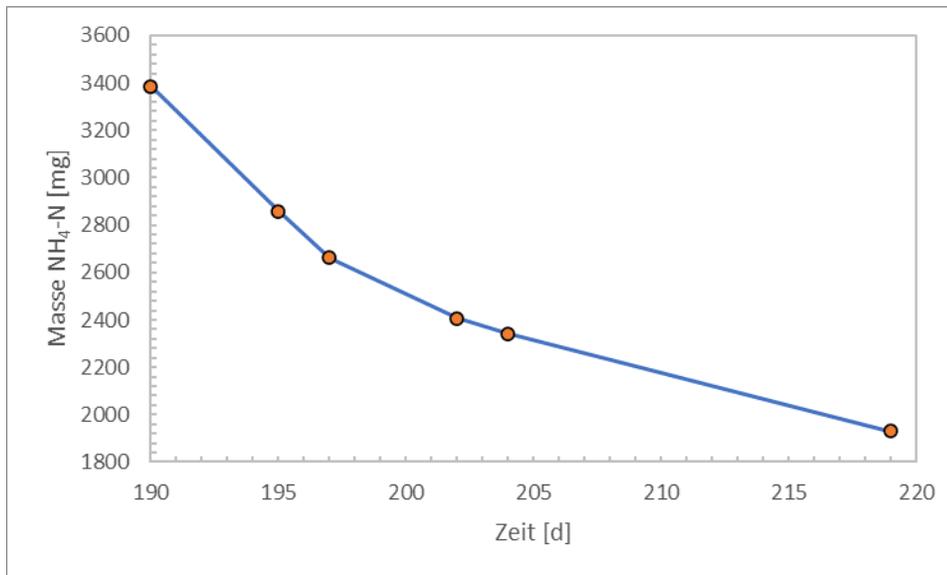


Abb. 17: Zeitliche Änderung der Masse an Ammoniumstickstoff in der Rieselflüssigkeit

In Abb. 17 ist die zeitliche Änderung der Masse von Ammoniumstickstoff in der Rieselflüssigkeit dargestellt, anhand welcher es möglich ist den Zuwachs der Biomasse zu ermitteln. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Werte aufgrund der in Abschnitt 5.5.3

diskutierten MAP-Fällung höher dargestellt werden könnten als es der Realität entspricht, da eine Abnahme des Ammoniums durch MAP-Fällung fälschlicherweise einem Biomassezuwachs zugeschrieben werden könnte. Nach der chemischen Zusammensetzung nach Scherer et al. mit einem Stickstoffanteil von 10,5 % ergibt sich ein Zuwachs der Biomasse von 0,48 g/d (SCHERER ET AL. 1983). In Tabelle 7 findet sich die chemische Zusammensetzung der Methanbildner, welche sich durch die Änderung der Masse der untersuchten Elemente auf allen sich im Reaktor befindenden Aufwuchskörpern bezogen auf den Zuwachs an Biomasse von 0,48 g/d ergibt.

*Tabelle 8: Verbrauchte Stoffmenge der untersuchten Elemente pro Tag, sowie pro Liter, als auch pro mol gebildetem Methan*

Element	[mmol/d]	[mmol/L CH <sub>4</sub> ]	[mmol/mol CH <sub>4</sub> ]
Na	0,144	0,029	0,656
K	0,083	0,017	0,376
Ca	0,227	0,046	1,031
Mg	0,981	0,199	4,455
Ni	0,004	0,001	0,017

In Tabelle 8 ist die verbrauchte Stoffmenge der untersuchten Elemente pro Tag, sowie pro Liter als auch pro mol gebildetem Methan dargestellt. Ausgenommen wurde in dieser Tabelle Eisen, da, wie in Abb. 21 ersichtlich ist, erst gegen Ende des Versuches eine leichte Abnahme der Stoffmenge erkennbar ist. Wie in den Abschnitten 4.9.2, 4.9.3, 5.5.2 und 5.5.3 beschrieben, sind einige der Verbindungen (Ni, Ca und Mg) während des gesamten Versuches ausgefallen, weswegen der Bedarf dieser Elemente in der Tabelle höher ausfällt als er tatsächlich ist. Die Betrachtung der Löslichkeitsprodukte aller sich im Reaktor befindlichen Salze wurde im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt.

#### 4.9. Spurenelementanalyse mittels ICP-MS

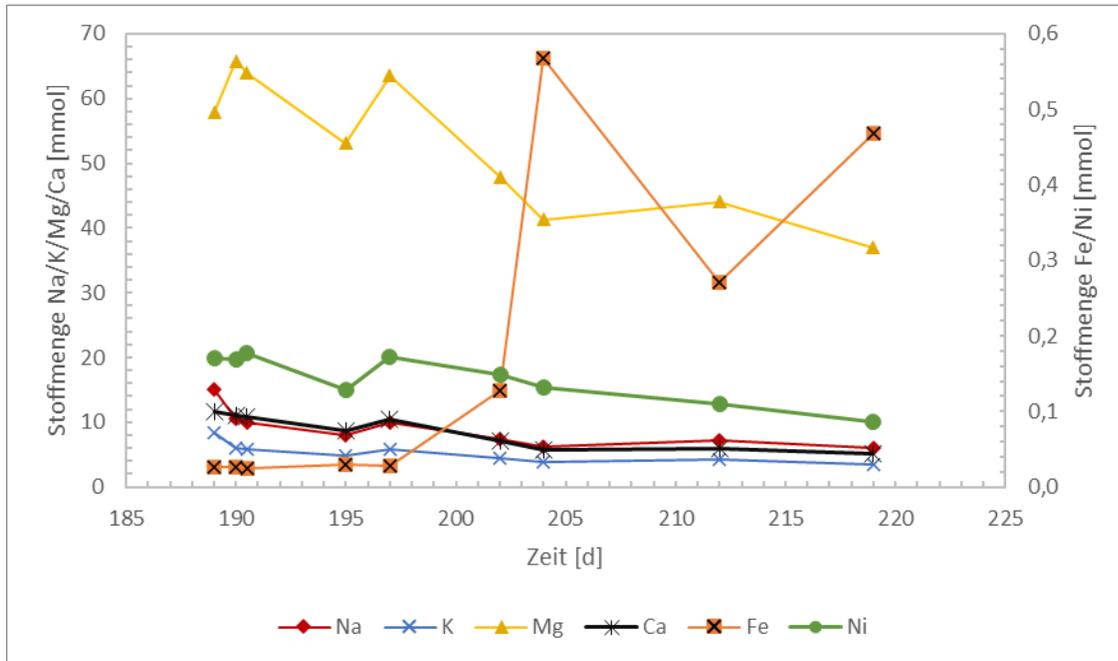


Abb. 18: Zeitliche Änderung der Stoffmengen der untersuchten Spurenelemente in der Rieselflüssigkeit

In Abb. 18 sind die Stoffmengen der untersuchten Spurenelemente in der Rieselflüssigkeit über die Zeit aufgetragen. Bevor die einzelnen Elemente detailliert besprochen werden, gibt es zwei Punkte, welche bei allen Elementen aufgetreten sind. Diese betreffen den Tag 189/190 und den Tag 204. Nachdem die Rieselflüssigkeit, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, am Tag 189 auf den maximalen Flüssigkeitsstand aufgefüllt wurde, wurde in den darauffolgenden 24 Stunden jede vierte Stunde der pH-Wert gemessen, um sicherzustellen, dass der pH-Wert sich einstellen konnte und die Rieselflüssigkeit ausreichend Zeit zur gleichmäßigen Verteilung hatte. Zudem wurden alle 8 Stunden Proben gezogen – die dabei erhaltenen Messwerte sind in Abb. 21 - Abb. 26, jedoch wurde die Startkonzentration der zu untersuchenden Spurenelemente erst am Tag 190 festgelegt. Diese Messwerte (Tag 189/190) wurden ausgeschlossen, da sich der pH-Wert innerhalb dieser 24 Stunden von 6,5 auf 7 erhöht hat und es aufgrund der pH-Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes zu Ausfällungen kommen hätte können und des Weiteren, um eine Inhomogenität der Rieselflüssigkeit auszuschließen. Auffällig in den Diagrammen (Abb. 21 - Abb. 26) ist zudem Tag 204, an welchem zwar eine Probe gezogen wurde, jedoch wurde diese im Gegensatz zu den anderen Proben, die während der gesamten Dauer gezogen

wurden, ungekühlt gelagert, was zu einer möglichen Veränderung der Probe beigetragen haben könnte und diese Probe deshalb als nicht repräsentativ angesehen wird.

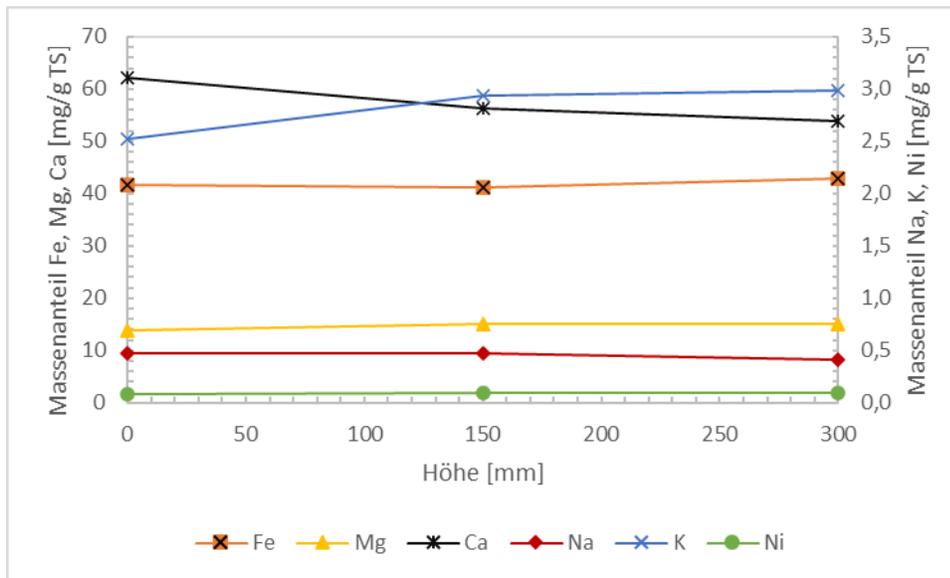


Abb. 19: Massenanteil der Spurenelemente gegen die Reaktorhöhe (Tag 257)

Wie bereits für Abb. 11 beschrieben und in Abschnitt 5.3 diskutiert werden wird, wachsen die Mikroorganismen im unteren Teil des Reaktors schneller, weswegen untersucht wurde, ob es bei der Spurenelementkonzentration in den Aufwuchskörpern ebenfalls einen räumlichen Gradienten entlang des Reaktors gibt. In Abb. 19 ist der Massenanteil der Spurenelemente gegen die Position der Aufwuchskörper im Rieselbettreaktor aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass sich die Konzentration entlang der Reaktorhöhe kaum verändert (siehe Abschnitt 5.5).

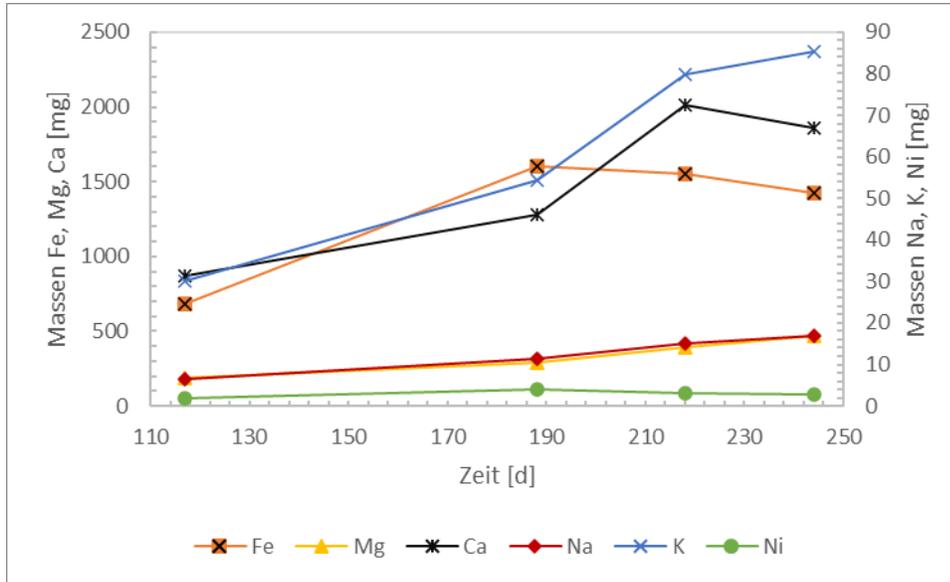


Abb. 20: Gesamtmasse der einzelnen Spurenelemente auf allen sich im Reaktor befindenden Aufwuchskörpern über die Zeit

In Abb. 20 ist die Gesamtmasse der einzelnen Spurenelemente auf allen sich im Reaktor befindenden Aufwuchskörpern gegen die Zeit aufgetragen. Anhand der Daten ist es möglich, das Wachstum der Mikroorganismen anhand ihrer chemischen Zusammensetzung zu ermitteln.

Des Weiteren lässt sich anhand der zeitlichen Änderung der Gesamtmassen, wie sie in Abb. 20 dargestellt sind, die Aufnahme der Spurenelemente bezogen auf die TS ermitteln. Wie in Abb. 10 dargestellt, ist der Verlauf der TS Zunahme im Zeitintervall von Tag 103 bis zu Tag 219 annähernd linear, weswegen sich in weiterer Folge mittels einer Regressionsgeraden eine Zunahme von 0,16 g TS/d ermitteln lässt. Im selben Zeitraum lässt sich eine oTS Zunahme von 0,11 g oTS/d ermitteln. Mit Hilfe von Regressionsgeraden für die einzelnen Spurenelemente im selben Zeitintervall lassen sich die in Tabelle 9 dargestellten Aufnahmen der einzelnen Spurenelemente bezogen auf die oTS Zunahme ermitteln.

Tabelle 9: Aufnahme der einzelnen Spurenelemente bezogen auf die oTS

Na [mg/g oTS]	K [mg/g oTS]	Mg [mg/g oTS]	Ca [mg/g oTS]	Ni [mg/g oTS]
0,86	4,80	20,41	106,57	0,036

### 4.9.1. Eisen

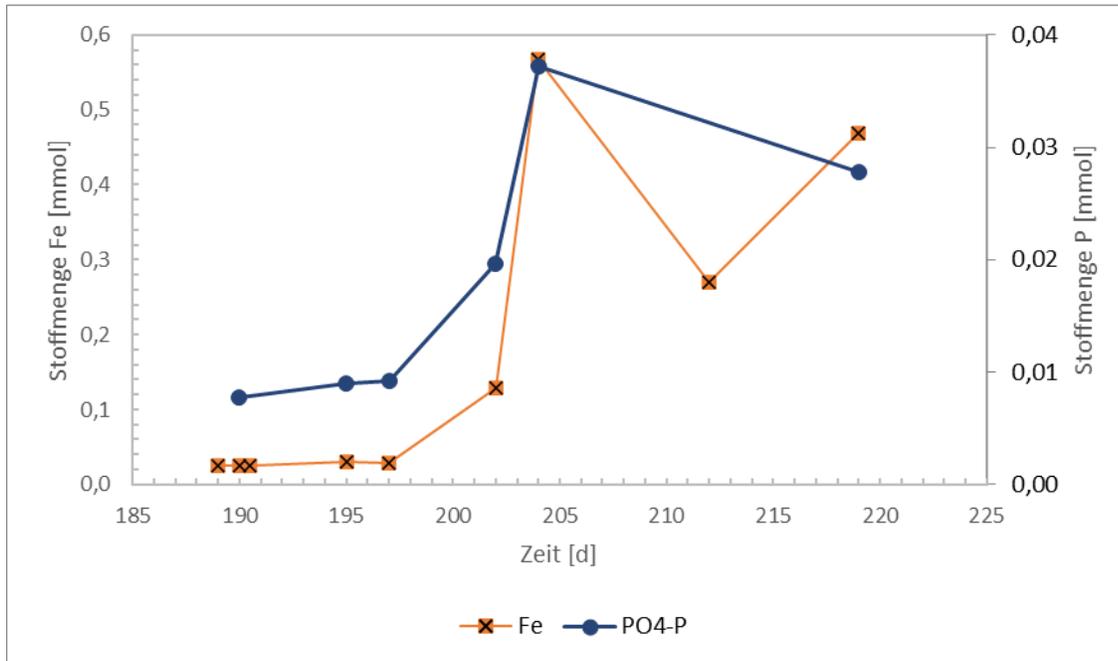


Abb. 21: Zeitliche Änderung der Stoffmengen von Fe und PO4-P in der Rieselflüssigkeit gegenübergestellt

In Abb. 21 ist der zeitliche Verlauf der Konzentration von Eisen und Orthophosphat über den Zeitraum von Tag 189 bis Tag 219 dargestellt. Auffällig ist die geringe Eisenkonzentration, welche am Tag 189, sowie bei den darauffolgenden Messungen gemessen wurde, wobei bei allen Messungen die Bestimmungsgrenze von 1 mg/L unterschritten wurde. Da an Tag 189 zu der im Reaktor rezirkulierenden Rieselflüssigkeit mit einem Volumen von 550 ml weitere 500 ml Spurenelementlösung mit einer vergleichsweise hohen Massenkonzentration von Eisen in Höhe von 210,678 mg/L hinzugefügt wurde, liegt es nahe, dass davor ein großer Teil der Fe-Ionen ausgefallen ist. Wie in Abschnitt 5.5.1 beschrieben, ändert sich das während der Versuchsdauer aufgrund des geringen Redoxpotentials im Reaktor.

## 4.9.2. Nickel

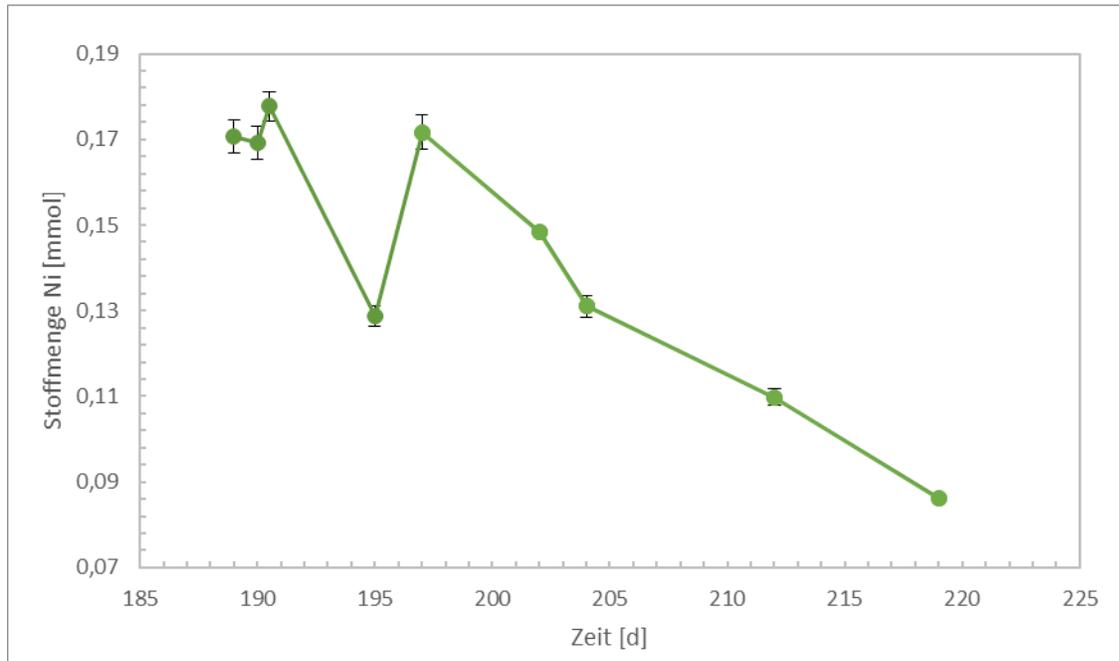


Abb. 22: Zeitliche Änderung der Stoffmenge von Nickel in der Rieselflüssigkeitl (Standardabweichungen inkludiert)

In Abb. 22 ist der zeitliche Verlauf der Stoffmenge von Nickel in der Rieselflüssigkeit abgebildet. Anhand der Daten lässt sich in weiterer Folge der Zuwachs der Biomasse ermitteln. Da der Anteil an Nickel in der Biomasse der Methanbildner Werte zwischen 65 und 180 ppm annimmt (SCHERER ET AL. 1983), entspricht die Abnahme einem Zuwachs der Biomasse zwischen 33,5 g und 77,3 g im Zeitraum zwischen Tag 190 und 219, in welchem die Proben für die ICP-OES-Messungen entnommen worden sind.

### 4.9.3. Kalzium und Magnesium

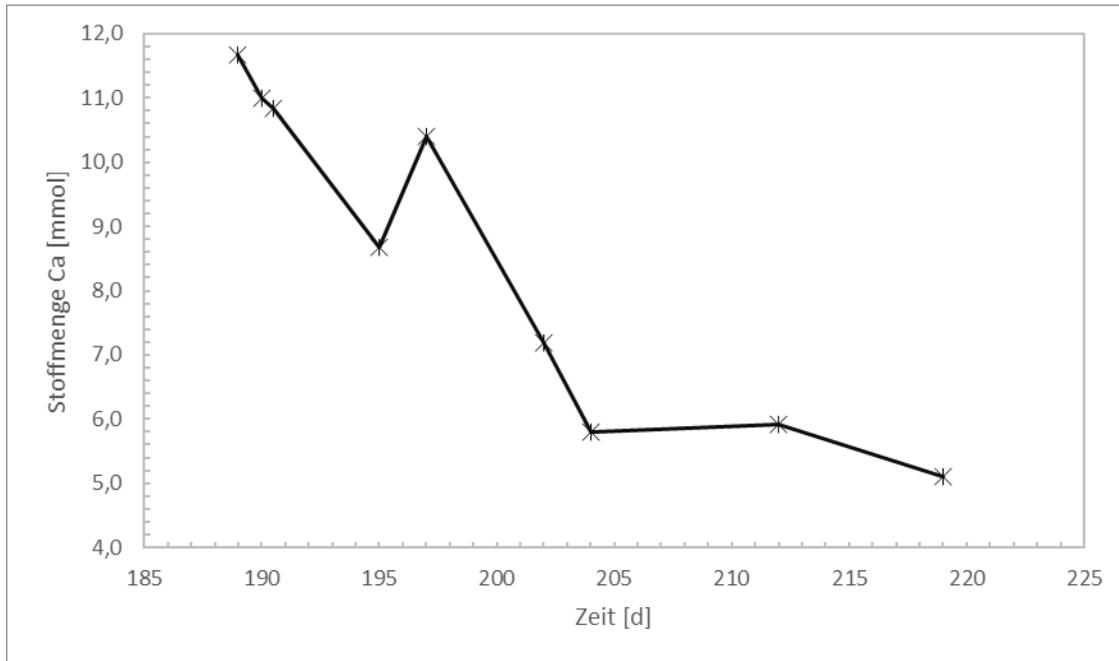


Abb. 23: Zeitliche Änderung der Stoffmenge von Kalzium in der Rieselflüssigkeit

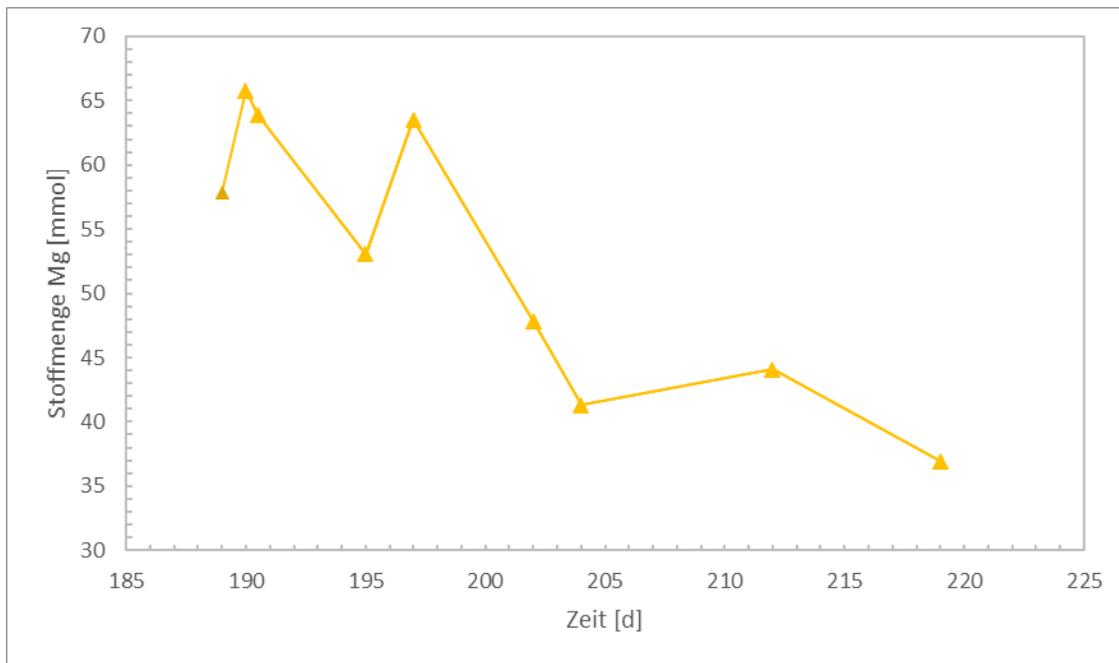


Abb. 24: Zeitliche Änderung der Stoffmenge von Magnesium in der Rieselflüssigkeit

In Abb. 23 ist die Stoffmenge von Kalzium gegen die Zeit aufgetragen. Im Vergleich mit der Zusammensetzung des verwendeten Nährmediums in Tabelle 4, fällt auf, dass die Konzentration in der Rieselflüssigkeit um eine Größenordnung höher ist als in der Spurenelementlösung selbst. In Abb. 24 ist die Stoffmengenänderung von Magnesium über die Zeit dargestellt und auch hier fällt dieser Effekt auf. Der auf Basis des Magnesium ermittelte Zuwachs an Biomasse beträgt zwischen 25,1 g und 4,3 g pro Tag bei einem Anteil an Magnesium in der Biomasse der Methanbildner zwischen 0,09 % und 0,53 %. Dies ist, verglichen mit dem Zuwachs an Biomasse, welcher anhand des aufgenommenen Stickstoffs kalkuliert wurde (siehe Abschnitt 4.8), deutlich höher und im Vergleich zu Literaturwerten zu hoch (SCHERER ET AL. 1983).

Anhand der Abb. 20, in welcher die zeitliche Änderung der Gesamtmasse von Magnesium auf allen sich im Reaktor befindenden Aufwuchskörpern ergibt sich für einen Gehalt von 0,09 % Mg in den Mikroorganismen ein Zuwachs der Biomasse von 3,77 g und bei einem Gehalt von 0,53 % Mg ein Zuwachs von 0,64 g pro Tag.

Basierend auf der zeitlichen Stoffmengenänderung in Abb. 23 lässt sich der Zuwachs der Biomasse mit einem Kalziumanteil nach Scherer et al. zwischen 85 ppm und 550 ppm (SCHERER ET AL. 1983) ebenfalls abschätzen. Anhand dieses Anteils ergibt sich für den Zuwachs eine Masse zwischen 418 g und 2707 g innerhalb eines Zeitraumes von 29 Tagen. Dies entspricht einem durchschnittlichem Wert von 53,9 g/d ergibt.

In Abb. 20 ist die zeitliche Änderung der Gesamtmasse an Kalzium auf allen sich im Reaktor befindenden Aufwuchskörpern dargestellt. Anhand der Änderung der Masse im Zeitraum von Tag 188 bis hin zu Tag 218 ergibt sich mit den Kalziumanteil an der Biomasse nach Scherer et al. ein täglicher Zuwachs an Biomasse zwischen 25,76 g/d und 287,94 g/d (SCHERER ET AL. 1983).

#### 4.9.4. Natrium und Kalium

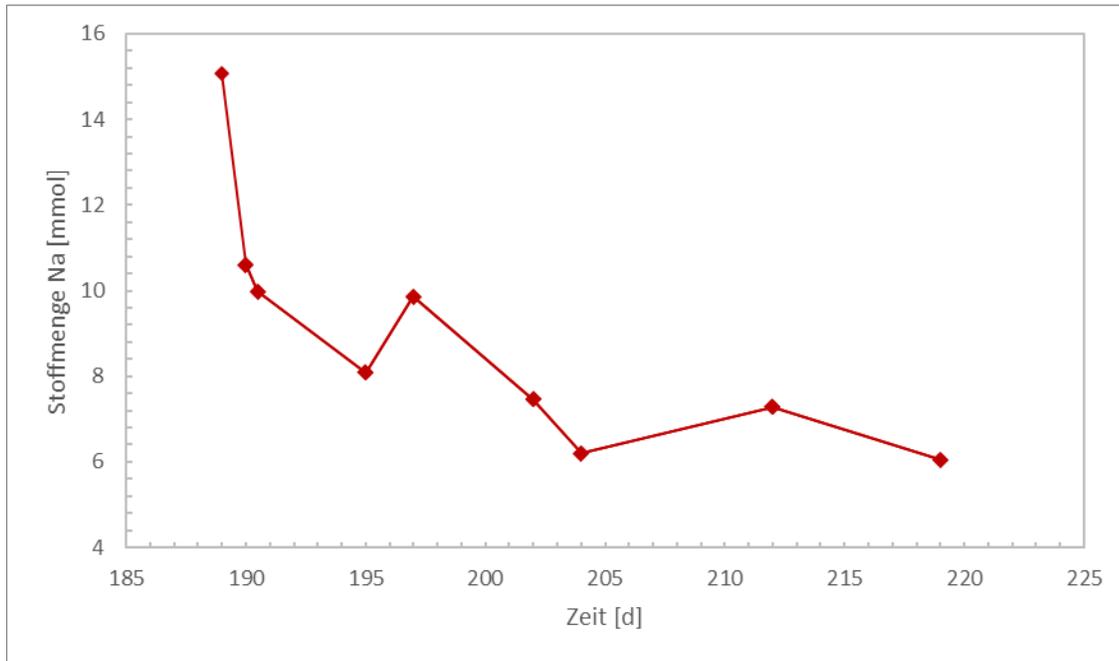


Abb. 25: Zeitliche Änderung der Stoffmenge von Natrium in der Rieselflüssigkeit

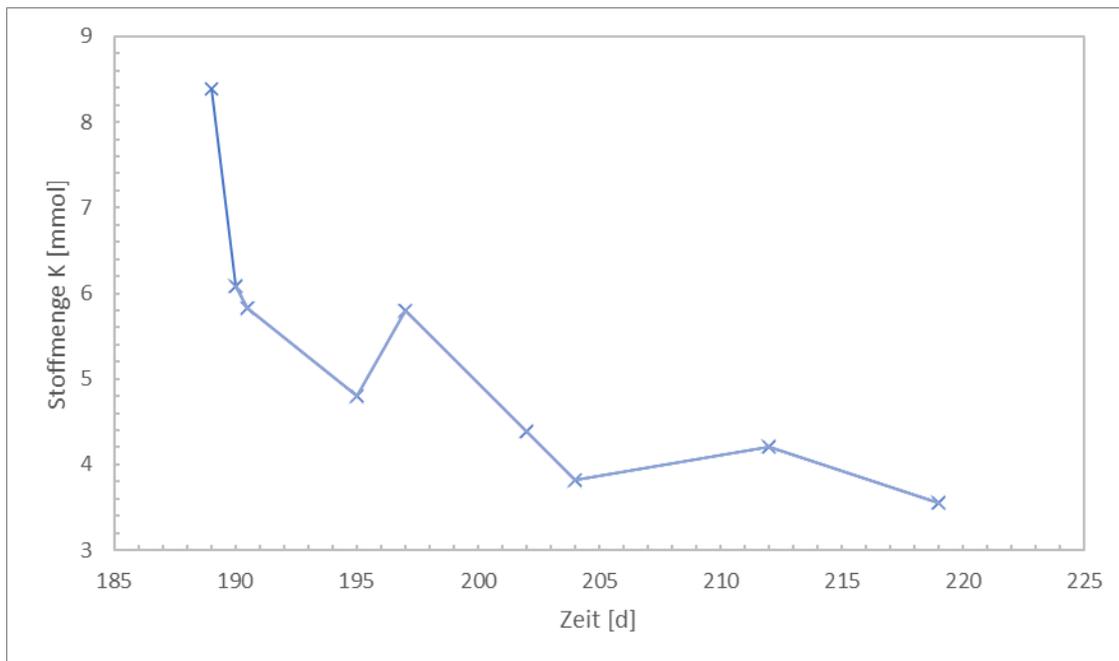


Abb. 26: Zeitliche Änderung der Stoffmenge von Kalium in der Rieselflüssigkeit

In Abb. 25 und Abb. 26 sind die Stoffmengenänderungen der untersuchten Alkalielemente Natrium und Kalium gegen die Zeit aufgetragen.

Aufgrund der guten Löslichkeit von Kaliumhydrogenphosphat, sowie der Kaliumsalze, welche mittels der anderen in der Rieselflüssigkeit vorkommenden Anionen gebildet werden könnten, kann eine Fällung ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund lässt sich mit Hilfe der Abnahme der Stoffmenge in der Rieselflüssigkeit die von den Mikroorganismen benötigte Menge an Kalium gut und sehr genau bestimmen. Laut Scherer (SCHERER ET AL. 1983) ergibt sich für die Mikroorganismen ein Anteil zwischen 0,13-5 % Kalium an der Biomasse, was in der Publikation als eine große Spannweite angesehen wird. Anhand der Abnahme der Stoffmenge in der Rieselflüssigkeit über die Zeit ergibt sich ein Zuwachs an Biomasse zwischen 0,06 g und 2,35 g pro Tag. In Abb. 20 ist die Zunahme der Gesamtmasse an Kalium in allen sich im Reaktor befindenden Aufwuchskörpern dargestellt, woraus sich ein Zuwachs der Biomasse zwischen 0,017 g/d und 0,65 g/d ermitteln lässt. Hier sind ebenfalls, wie von Scherer et al. beschrieben (SCHERER ET AL. 1983), große Schwankungen zu erkennen. Auffällig ist jedoch, dass sich der mittels Ammoniumstickstoff ermittelte Zuwachs an Biomasse von 0,48 g/d in beiden Bereichen wiederfindet.

Natrium kommt in den Bakterien in einem ähnlichem Verhältnis wie Kalium vor und Scherer et al. geben dafür einen Bereich zwischen 0,3 und 4 % an (SCHERER ET AL. 1983), was ebenfalls eine große Schwankung darstellt. Wie anhand Abb. 25 und Abb. 26 ersichtlich ist, entspricht die Abnahme von Natrium in der Rieselflüssigkeit annähernd jener von Kalium, womit sich im angegebenen Bereich ein Zuwachs der Biomasse zwischen 0,078 g/d und 1,04 g/d ergibt. Hier ist ebenfalls eine große Schwankung erkennbar innerhalb derer die mittels Ammoniumstickstoff ermittelte Biomasse liegt.

Anders verhält es sich in den Aufwuchskörpern, in welchen die Zunahme der Biomasse um eine Größenordnung kleiner ist und sich in einem Bereich zwischen 0,0031 g/d und 0,042 g/d befindet, was auf einen systematischen Fehler hindeuten könnte, da sich dies bei der örtlichen Konzentration, welche um eine Größenordnung kleiner ist als jene von Kalium, widerspiegelt.

## 5. Diskussion

In diesem Kapitel werden die aus Kapitel 4 beschriebenen Ergebnisse, deren Betrachtung einer näheren Interpretation bedürfen, diskutiert.

### 5.1. Anfangsphase

Begründung für die erhöhte Konzentration von Acetat und die niedrigen pH-Werte liefert der Wood-Ljungdahl-Prozess, über welchen die Homoacetogene  $\text{CO}_2$  in Acetat umwandeln, was in weiterer Folge zu niedrigen pH-Werten führt. Dies würde mit der Feststellung der in Abschnitt 2.3.3 erwähnten Studie, in welcher die partielle Umsetzung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  der Homoacetogenen zu einer Senkung des pH-Wertes resultiert, übereinstimmen.

Eine weitere Möglichkeit, welche hierbei nicht ausgeschlossen werden kann, ist, dass organisches Material des geimpften Faulschlamm abgebaut wurde, wodurch großteils Acetat und Propionat produziert werden würde und in weiterer Folge zu einer zusätzlichen Biogasproduktion führen würde. Wie in Abschnitt 2.3.3 anhand der Studie von Bassani et al. beschrieben, in welcher beim Entgasen des verwendeten Substrates während des gesamten Versuchszeitraums von einem Monat durch den Abbau von organischen Reststoffen, welche hauptsächlich flüchtige Fettsäuren waren, Biogas entstand. Diese waren hauptsächlich Acetat und Propionat, was ebenfalls den starken Abfall der Acetatkonzentration erklären würde (BASSANI ET AL. 2017).

Wie in Abschnitt 2.9 beschrieben, wirkt sich eine zu geringe Konzentration von Mikronährstoffen negativ auf die Biomethanisierung aus, was sich im Versuch von Tsapekos et al. bei einem Co- sowie Ni-Mangel in einer geringen biologischen Methanisierungsrate und einer Akkumulation an flüchtigen Fettsäuren äußerte. Um dem entgegenzuwirken, wurde ab dem zwölften Tag die hergestellte Nährlösung wöchentlich hinzugefügt (TSAPEKOS ET AL. 2021).

Da es bei einer höheren Ammoniakkonzentration, wie in Abschnitt 2.8 beschrieben, zu einer Verschiebung des methanogenen Weges von acetoklastisch hin zu hydrogenotroph kommt, wurde am Tag 12 zusätzlich zu der bereits in Abschnitt 3.3 erwähnten Nährlösung Ammoniumchlorid hinzugefügt. Wang et al. konnten feststellen, dass die Methanausbeute

bei geringeren Ammoniakkonzentrationen höher ausfiel, da jedoch die Ammoniaktoxizität mit steigender Wasserstoffzufuhr sinkt, konnte die Toxizität von Ammoniak bei den in diesem Versuch vorherrschenden Partialdrücken an Wasserstoff vernachlässigt werden. Wie anhand der **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** erkennbar, ging die Acetatkonzentration bis zum Tag 19 stark zurück und zeigte am Tag 55 einen neuerlichen Peak, was in diesem Fall mit einer niedrigen Ammoniakkonzentration einherging. Deshalb wurde erneut Ammoniumchlorid dosiert, was zu einer Senkung der Acetatkonzentration führte (WANG ET AL. 2016, WANG ET AL. 2020).

## 5.2. Wasserstoffzufuhr

Da die Mikroorganismen lediglich gelöste Gase aufnehmen und die Löslichkeit von Wasserstoff äußerst gering ist, wurde versucht mittels Regulation der Wasserstoffzufuhr ein Optimum zu finden. Mit der Erhöhung des Partialdruckes steigt ebenfalls die Löslichkeit von Wasserstoff, jedoch führt ein zu hoher Partialdruck zu einem hohen Anteil an Wasserstoff im Produktgas. Ein weiteres Problem, welches sich aufgrund eines zu hohen Wasserstoffpartialdruckes ergeben könnte, ist die Erhöhung der Acetatproduktion via des Wood-Ljungdahl-Prozesses, was aufgrund des hohen Wasserstoffpartialdruckes bis hin zu Tag 61 im Zusammenhang mit den hohen Essigsäurekonzentrationen, welche anfangs an Tag 1 mit 7735 mg/l und bei einem weiteren Peak an Tag 55 mit Werten im Bereich von 813 mg/l gemessen wurden, stehen könnte (FU ET AL. 2021).

Wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, benötigen die methanogenen Archaeen Wasserstoff ebenfalls für weitere mikrobielle Reaktionen, wie das Zellwachstum, sowie den Zellerhalt. Dies erklärt, warum trotz des höheren Wasserstoffpartialdruckes bis zum Tag 61 vermehrt vergleichsweise geringe Mengen von etwa einem Liter Wasserstoff pro Tag im Produktgas des Rieselbettreaktors gemessen wurden. Dies deutet auf eine anfängliche Akklimatisierung der mikrobiellen Gemeinschaft hin, wie es Bassani et al. beschrieben haben (BASSANI ET AL. 2017, S. 313; KLEEREBEZEM & STAMS 2000; KAYHANIAN & RICH 1995).

### 5.3. TS- und oTS-Bestimmung

Der Erwartung nach bildet sich mehr Biomasse bei höherem Nährstoffangebot, welches mit steigender Reaktorhöhe abnimmt, aus. Diese These wird zusätzlich bestärkt durch die Tatsache, dass das Verhältnis von oTS zu TS mit steigender Höhe abnimmt. Da dies bereits im Vorfeld erwartet wurde, wurden die Proben, welche für die Darstellung der zeitlichen Entwicklung gezogen wurden, aus der Reaktormitte entnommen.

### 5.4. CSB-Bilanz

Eine Fehlerquelle bei der CSB-Bilanz ergab sich durch die Volumenbestimmung, da zwar die Zusammensetzung des Produktgases am Kopf des Faulturms gemessen wurde, jedoch nicht das Volumen des pro Tag im Faulturn produzierten Faulgases. Wie anhand von Gleichung 2 ersichtlich ist, reagiert ein Mol Kohlendioxid mit 4 Mol Wasserstoff zu einem Mol Methan und 2 Mol Wasser, was bedeutet, dass sich nach der Umwandlung von Kohlendioxid in Methan bei einer Temperatur von 38 °C im Rieselbettreaktor weniger Moleküle in der Gasphase befinden, da Wasser bei dieser Betriebstemperatur kondensiert. Da lediglich das Gasvolumen nach dem Rieselbettreaktor gemessen wurde, jedoch nicht das Volumen des Produktgases des vorgeschalteten Faulreaktors, konnte nur der CSB des ausströmenden Gases anhand der Gaszusammensetzung ermittelt werden. Anhand der Gaszusammensetzung, welche täglich gemessen wurde und dem Volumen des pro Tag entstandenen Produktgases des Rieselbettreaktors konnten die Volumen von Methan und Wasserstoff im Produktgas ermittelt werden. Wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, kann aus diesen Volumen der CSB bestimmt werden. Mittels der CSB-Bilanz des Faulreaktors konnte der CSB des Produktgases ermittelt werden, welches in den Rieselbettreaktor eingeleitet wurde. Hierfür wurde der CSB des Rohschlammes und des Faulschlammes gemessen und der Differenz der beiden die entstandene Biomasse abgezogen, wofür die CSB-Bilanz eines zweiten Faulreaktors ohne Wasserstoffzufuhr als Referenz diente (TAUBER ET AL. 2019).

Der geringe prozentuelle Anteil, welcher für den Biomasseaufbau verwendet wird, lässt sich dadurch begründen, dass mit hohem Schlammalter und niedriger Schlammbelastung ein geringerer Anteil der verwertenden Substratmenge in die überschüssige Biomasse investiert wird (GALLERT & WINTER 2015, S. 27-28).

Aus den ermittelten Schwebstoffgehalten lässt sich schließen, dass nicht nur der CSB der Rieselflüssigkeit vernachlässigbar ist, sondern auch, dass sich die Biomasse größtenteils auf den Aufwuchskörpern befindet.

## 5.5. Spurenelementanalyse mittels ICP-MS

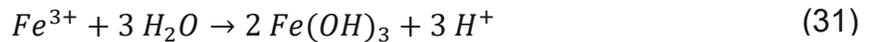
Wie zu erwarten war, ändert sich die Konzentration der Spurenelemente entlang des Reaktors nicht signifikant. Zwar verteilen sich die Mikroorganismen entlang des Reaktors in Richtung des höheren Nährstoffangebotes, welches aufgrund des Gaseinlasses in der Nähe des Reaktorbodens mit steigender Höhe abnimmt, jedoch verändert sich die Konzentration nicht, da mit steigender Biomasse ebenfalls die Stoffmenge an Spurenelementen im gleichen Verhältnis zunimmt.

Aus den in den Abschnitten 4.9.1 und 5.5.1 genannten Gründen wurde die Aufnahme von Eisen bezogen auf die oTS aus dieser Betrachtung ausgenommen. Hierzu gilt es noch zu erwähnen, dass für einen längeren Betrieb im großtechnischem Maßstab davon ausgegangen werden kann, dass ab einem gewissen Zeitpunkt die Zunahme der Biomasse keinen linearen Verlauf annehmen wird und sich ab diesem Zeitpunkt die für die Mikroorganismen notwendige Dosierung der Spurenelemente verändern wird.

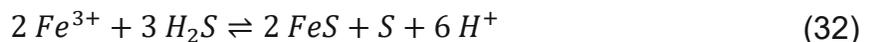
### 5.5.1. Eisen

Da das Redoxpotential im Anaerobreaktor, wie bereits in Abschnitt 2.3.3 besprochen, unter -300 mV liegt und der pH-Wert im optimalen Fall Werte zwischen 6,7 und 7,5 annehmen sollte, sollte das mittels Spurenelementlösung in den Reaktor eingebrachte Eisen in Form von  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  zweiwertig vorliegen. Hierbei gilt es vorab zu erwähnen, dass das  $\text{FeCl}_2$  bereits vor der Zugabe teils zu dreiwertigem Eisen oxidiert ist und des Weiteren die Rieselflüssigkeit in einem Kunststoffgebinde, wie jene, welche für die Entnahme von Abwasserproben üblich sind, aufbewahrt wurde. Aus diesem Grund wurde bereits eine Mischung aus zwei- sowie dreiwertigem Eisen in den Reaktor eingebracht. Hinzu kommt noch, dass ein Öffnen des Reaktors ohne Einbringung von Sauerstoff nicht möglich war, was in weiterer Folge aufgrund des Redoxpotentials des belüfteten Wassers die

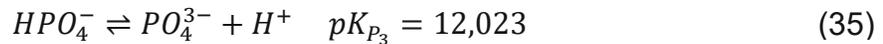
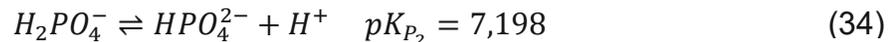
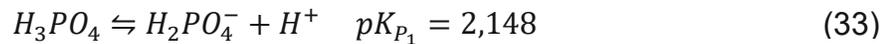
Oxidationsreaktion von  $Fe^{2+}$  zu  $Fe^{3+}$  ermöglicht. Dieses fällt anschließend wie in den Gleichungen 30 und 31 gezeigt als Eisenhydroxid ( $Fe(OH)_3$ ) aus (HORN o. J.).



Wie an den Messungen der Rieselflüssigkeit mittels ICP-OES erkennbar ist, steigt der Gehalt an Fe in der Rieselflüssigkeit bis hin zu Tag 204, anstatt wie zu erwarten eines schwachen Abfalls der Konzentration, da dieses von den Bakterien als Spurenelement benötigt wird. Dies liegt daran, dass der Reaktor in der Zeit, in welcher kontinuierlich Proben der Rieselflüssigkeit entnommen wurden, nicht geöffnet wurde, weswegen aufgrund des geringen Redoxpotentials im Anaerobreaktor bei Abwesenheit von Sauerstoff das ausgefallene  $Fe(OH)_3$  erneut zu zweiwertigem Eisen reduziert wurde. Aber nicht nur aufgrund des geringen Redoxpotentials der Rieselflüssigkeit kommt es zur Reduktion des dreiwertigen Eisens, sondern, wie bereits beschrieben, kommt es durch die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff im Rieselbettreaktor zur Eisensulfidfällung, wodurch nicht nur die Konzentration an gelöstem Schwefelwasserstoff in der Rieselflüssigkeit sinkt, sondern es wird ebenfalls, wie in Gleichung 32 ersichtlich ist, dreiwertiges Eisen zu zweiwertigem Eisen reduziert.



Des Weiteren fällt bei der Betrachtung der Konzentrationsänderungen von Eisen und Phosphat im Zeitraum von Tag 189 bis hin zu Tag 219, die in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt sind, auf, dass diese miteinander korrelieren. Da bereits ein Teil des  $FeCl_2$  in seiner oxidierten Form, sowie  $PO_4^{3-}$  in der Spurenelementlösung vorliegen, wird ein Teil des dreiwertigen Eisens als Eisenphosphat, sowie ein Teil des zweiwertigen Eisens als  $FePO_4$  ausfallen, was der Phosphatfällung in der Kläranlage ähnelt. Die Löslichkeit dieser Salze wird jedoch vom pH-Wert beeinflusst, da es sich beim Phosphat-Ion um eine konjugierte Base der schwachen Säure  $H_3PO_4$  handelt. Aus diesem Grund steigt die Konzentration der Eisen-Ionen in der Lösung, wenn die Konzentration der  $PO_4^{3-}$ -Ionen durch die Protonierung abnimmt. Wie bereits in Abschnitt 2.5.3 diskutiert und in den Gleichungen 33-35 ersichtlich ist, wird die Gleichgewichtslage dieser schwachen, dreibasigen Säure durch den pH-Wert bestimmt (LEVLIN & HULTMAN 2004).



Wie anhand der Gleichungen 36 und 37 ersichtlich, steigt die Löslichkeit von Eisenphosphat mit zunehmender Acidität in der Lösung.



Vice versa verhält es sich bei sinkendem pH-Wert, was von großer Bedeutung ist, da der pH-Wert in der Spurenelementlösung bei 2,58 liegt, während der optimale pH-Bereich im Anaerobreaktor zwischen 6,7 und 7,5 liegt. Dies bedeutet, dass das Gleichgewicht der Reaktionsgleichung 36 hin zu Eisenphosphat verschoben wird, welches bis zum Erreichen der Gleichgewichtslage ausfällt. Aus diesem Grund befinden sich die dreiwertigen Eisenionen in der Spurenelementlösung in Lösung, jedoch fällt das Eisenphosphat im Rieselbettreaktor, wie anhand der erhaltenen Messwerte erkannt werden kann, aus. Dasselbe trifft für die zweiwertigen Eisenionen zu.

Hierzu gilt es noch zu erwähnen, dass die Löslichkeit von  $Fe_3(PO_4)_2$  in Wasser größer ist als die Löslichkeit von  $FePO_4$ , weswegen ein Teil der Lösung dieser Problematik darin besteht, zu vermeiden, dass Sauerstoff aus der Umgebungsluft in den Reaktor strömt, wenn Arbeiten an diesem ein Öffnen erfordern (LEVLIN & HULTMAN 2004).

Ein weiterer Versuch das Problem zu lösen, bestand darin, den Reaktor im Anschluss mit Methan zu spülen, doch anhand der Phosphatwerte, welche über die Dauer dieser Arbeit gemessen wurden, ist zu erkennen, dass die Phosphatkonzentration trotz Spülung des Reaktors mit Methan nach dem Öffnen und der Entnahme von Aufwuchskörpern Werte unter 1 mg/L annahm und der Anstieg auf Werte über 3 mg/L bis hin zu 14 Tage dauerte. Eine Überlegung wäre daher, die Proben aus der Rieselflüssigkeit für die Spurenelementanalyse über einen längeren Zeitraum zu nehmen und die Anfangskonzentration, welche für die Bestimmung des Nährstoffbedarfs herangezogen wird, zu jenem Zeitpunkt zu wählen, wenn die Schwankungen des pH-Wertes über längere Zeit gering ausfallen und das

vorhandene Eisen so weit reduziert wurde, dass es weder zu weiteren Fällungs- oder Lösungsvorgängen kommt. Die erhaltenen Messwerte im Zeitintervall von Tag 204 bis zu Tag 209 deuten bereits daraufhin, dass der vorliegende Abfall der Eisenkonzentration in der Rieselflüssigkeit durch die Aufnahme der Bakterien bestimmt wird. Dem ist aber entgegenzusetzen, dass in diesem Zeitintervall der pH-Wert von 7,43 auf 7,89 steigt, weswegen aufgrund der veränderten Gleichgewichtslage erneut Eisenphosphat ausfällt.

Die Überdosierung von Eisensalzen und Phosphatsalzen im großtechnischen Maßstab sind aus diesen Gründen noch problematischer als im Labormaßstab, da es zu etwaigen Verstopfungen in den Leitungen durch Ausfällungen kommen kann.

### 5.5.2. Nickel

In Abb. 22 ist der zeitliche Verlauf der Stoffmenge von Nickel in der Rieselflüssigkeit und in Abb. 20 in den Aufwuchskörpern aufgetragen. Wie bereits in Abschnitt 4.9.1 ersichtlich, fällt die Eisenkonzentration von Tag 189 bis hin zu Tag 202 sehr gering aus, was bedeutet, dass weiterer Schwefelwasserstoff, welcher im Produktgas des Faulreaktors enthalten ist und damit in den Rieselbettreaktor eingeleitet wird, nicht mit Eisen reagieren kann, sondern mit den weniger affineren Schwermetallen, welche als schwerlösliche Sulfide ausfallen. In Tabelle 4 sind die Konzentrationen der Salze im verwendeten Nährmedium angegeben und ersichtlich ist sofort, dass Kobalt in ähnlichen Mengen wie Nickel vorhanden ist und aus diesem Grund einen guten Puffer darstellt, bevor gelöstes Nickel als Nickelsulfid ausfällt, da sowohl Kobalt als auch Mangan eine höhere Affinität zeigen, als Sulfide gefällt zu werden. Anders verhält sich dies mit Mangan, welches in deutlich geringeren Mengen in der Nährlösung vorhanden ist. Der Abfall der Konzentration an Nickel in der Rieselflüssigkeit ab Tag 202 könnte jedoch durch die Fällungsreaktion mit Schwefelwasserstoff bedingt sein. Hierfür wäre die Konzentration an Kobalt von Interesse gewesen, um diese Theorie zu stützen, denn wäre dieses zu jenem Zeitpunkt bereits gänzlich gefällt worden, wäre es ein guter Indikator, dass Nickel als Sulfid ausfällt. Da jedoch die Eisenkonzentration in der Rieselflüssigkeit am Tag 204 bereits höhere Werte aufweist als die Konzentration von Nickel und wie bereits erwähnt, dieses zuvor ausfallen würde, spricht

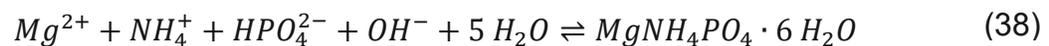
dies gegen einen Abfall der Nickelkonzentration bedingt durch eine Sulfidfällung, sondern eher dafür, dass die Mikroorganismen dieses zum Aufbau der Biomasse benötigt haben.

Verglichen mit der Biomasse, welche anhand des aufgenommenen Stickstoffs und des abgebauten CSBs ermittelt werden kann, sind die Werte für den Zuwachs der Biomasse zwischen 33,5 g und 77,3 g deutlich zu hoch, was wiederum bedeutet, dass der Abfall der Nickelkonzentration in der Rieselflüssigkeit nicht allein bedingt durch den Aufbau der Biomasse war, sondern ebenfalls ein Teil im Reaktor als Niederschlag gefällt worden sein müsste.

### 5.5.3. Kalzium und Magnesium

Die um eine Größenordnung höhere Konzentration von Magnesium und Kalzium in der Rieselflüssigkeit verglichen zu jener in der Spurenelementlösung könnte aufgrund von Verschleppungen gekommen sein, da die Wasserhärte in Wien Werte bis zu 16 °dH annehmen kann und diese beiden Elemente dafür hauptverantwortlich sind.

Die Stoffmengenänderung von Magnesium zwischen Tag 197 und Tag 202 könnte durch einen Anstieg des pH-Wertes bedingt sein, da bei einem höheren pH-Wert Magnesium bei Anwesenheit von Ammoniak und Hydrogenphosphat als Magnesiumammoniumphosphat (MAP) ausfällt, was in Gleichung 38 dargestellt ist.



Dies ähnelt den Verfahren der Phosphorrückgewinnung in der Kläranlage, bei welchen mittels Luftstripping oder Natronlauge der pH so weit erhöht wird, dass MAP kristallin ausfällt. Im Gegensatz dazu ist aufgrund der Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu Methan kein Luftstripping mehr notwendig, da, wie bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben, das Kohlendioxid im Rieselbettreaktor beinahe vollständig zu Methan umgesetzt wird, was ebenfalls in Abb. 8 daran zu erkennen ist, dass der Volumenanteil von CO<sub>2</sub> am Tag 202 bei 0,1 % liegt. Dies wird ebenfalls dadurch bestätigt, dass der Zuwachs an Biomasse, welcher sich aus der zeitlichen Änderung der Stoffmenge in der Rieselflüssigkeit ermitteln lässt, verglichen mit dem Zuwachs an Biomasse, welcher anhand des aufgenommenen Stickstoffs

beziehungsweise des abgebauten CSBs kalkuliert wurde, deutlich zu hoch ausfällt (STUMPF 2007).

Bei der zeitlichen Änderung der Konzentration von Magnesium in den Aufwuchskörpern treten im selben Zeitraum kaum nennenswerte Änderungen auf, wie es beim Aufbau der Biomasse zu erwarten wäre. In Abb. 19 ist die Änderung des Magnesiumgehaltes als Massenanteil bezogen auf die ermittelte Trockensubstanz der Aufwuchskörper gegen die Reaktorhöhe aufgetragen. Da die Konzentration wider Erwarten leicht höhere Werte im oberen Bereich des Reaktors annimmt, könnte dies darauf hindeuten, dass es dort zum Fällungsprodukt gekommen ist, was daran liegen könnte, dass das Kohlendioxid bereits von den Mikroorganismen zu Methan umgewandelt worden ist.

Verglichen mit den ermittelten Werten aus Abschnitt 4.8, welche aus der Bestimmung des Zuwachses an Biomasse anhand der Stoffmengenänderung des Ammoniumstickstoffs erhalten wurden, ist die Übereinstimmung bei dem Zuwachs der Biomasse, welcher anhand der zeitlichen Änderung der Gesamtmasse von Magnesium auf allen sich im Reaktor befindenden Aufwuchskörpern ermittelt wurde, bei höheren Mg-Gehalten in den Mikroorganismen besser. Dies ist nicht unwahrscheinlich, da die Konzentration an Magnesium während der gesamten Dauer ausreichend hoch war, sodass ein Mangel ausgeschlossen werden kann.

Der ermittelte, hohe Zuwachs an Biomasse, welcher anhand der zeitlichen Stoffmengenänderung von Kalzium in der Rieselflüssigkeit ermittelt wurde, lässt vermuten, dass ein großer Teil des Kalziums gefällt wurde und nicht gänzlich von den Bakterien benötigt wurde. Da Kohlendioxid im Wasser dissoziiert (Gleichungen 39 und 40), liegt es nahe, dass das im Nährmedium enthaltene  $\text{CaCl}_2$  über die Zeit als  $\text{CaCO}_3$  gefällt wurde.



Eine weitere Möglichkeit wäre die Fällung als Kalziumhydroxid, welche aufgrund der folgenden Berechnung ausgeschlossen werden kann, da der pH-Wert im Rieselbettreaktor deutlich niedriger ausfiel. Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Ca(OH)}_2$  beträgt  $5,02 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3/\text{L}^3$  und mittels ICP-OES konnte eine Startkonzentration von  $c(\text{Ca}^{2+}) = 7,861 \text{ mol/L}$  ermittelt

werden. Mit Hilfe von Gleichung 41 lässt sich die Konzentration an Hydroxidionen ermitteln, die in der Lösung nötig wäre, um die vorhandenen Kalziumionen als Kalziumhydroxid zu fällen.

$$K_L(\text{Ca}(\text{OH})_2) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) \quad (41)$$

In weiterer Folge lässt sich der pH-Wert anhand dieser Konzentration ermitteln. Dies ergäbe einen pH-Wert von 10,9, welcher für die Fällung vonnöten wäre (MCANALLY ET AL. 1984).

Der hohe tägliche Zuwachs an Biomasse, welcher sich anhand der zeitlichen Änderung der Gesamtmasse an Kalzium auf allen sich im Reaktor befindenden Aufwuchskörpern ermitteln ließ, deutet ebenfalls daraufhin, dass Kalzium ausgefallen ist, was sich anhand der örtlichen Konzentrationsunterschiede weiter bestätigen lässt. Da die Kalziumkonzentration mit steigender Reaktorhöhe fällt, genauso wie der Anteil an gelöstem  $\text{CO}_2$ , da dieses von den Methanbildner zu Methan umgewandelt wird, könnte dies ein Hinweis darauf sein, dass im unteren Teil des Reaktors Kalzium als Kalziumkarbonat ausgefallen ist. Hierbei gilt es noch zu erwähnen, dass dies eine Konkurrenzreaktion zur Methanbildung darstellt und ebenfalls die in Abschnitt 3.11 berechnete Methanausbeute ebenfalls erhöht, da aufgrund der Bildung von Kalziumkarbonat der Anteil an Kohlendioxid in der Gasphase geringer wird.

## 6. Zusammenfassung

Anhand von Laborversuchen in einem Rieselbettreaktor zur biologischen Methanisierung von Kohlendioxid mittels extern zugeführtem Wasserstoff wurde der Spurenelementbedarf der hydrogenotrophen Biomasse untersucht. Es konnte anhand von hohen Gasumsatzraten gezeigt werden, dass die biologische Methanisierung von Kohlendioxid im Rieselbettreaktor gute Ergebnisse erzielt. Die in dieser Arbeit verwendete Linpor®-Technologie zeigte nicht nur hervorragende Resultate, sondern es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass für ein durchschnittliches Gasvolumen von 13,4 Liter pro Tag ein Schüttungsvolumen von vier Liter der verwendeten Polyurethanwürfel eine ausreichende Gasaufenthaltszeit erzielt werden konnte. Des Weiteren konnte die Wasserstoffzufuhr auf 0,21 L/h reduziert werden, was in weiterer Folge dazu führte, dass am Tag 208 neben der

vollständigen Umsetzung des Kohlendioxids, welches neben Methan im vorgeschaltetem Faulreaktor gebildet wurde, im Rieselbettreaktor zu Methan ebenfalls nur noch geringe Mengen an Wasserstoff im Produktgas des Reaktors gemessen wurden. Zwar wurde die Gaszusammensetzung des Faulgases mit Hilfe eines Handmessgerätes ermittelt, jedoch wäre zusätzlich noch eine Volumenmessung des entstanden Faulgases von Vorteil gewesen, da nicht nur der CSB des in den Rieselbettreaktor einströmenden Gases gleich dem ausströmenden Gases ermittelt, sondern zusätzlich die Wasserstoffmenge, welche in den Rieselbettreaktor eingeleitet wurde, anhand der Gaszusammensetzung ermittelt hätte werden können, anstatt den in den Faulreaktor eingeleiteten Volumenstrom von Wasserstoff heranziehen zu müssen. Die verwendete Nährlösung war ausreichend hoch dosiert, sodass es im Versuchszeitraum zu keinen Mangelerscheinungen der Mikroorganismen gekommen ist, jedoch konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Mikroorganismen die zur Verfügung gestellten Spurenelemente aufgenommen haben, sondern es ebenfalls zu Fällungsreaktionen im Rieselbettreaktor gekommen ist. Diese Fällungen führten im Labormaßstab zu keinen Problemen bei der Betriebsführung, dies könnte sich jedoch im größeren Maßstab ändern. Um diese Problematik zu verringern, wäre eine erste Möglichkeit den im Faulreaktor entstandenen Schwefelwasserstoff zu entfernen, bevor das Faulgas in den Rieselbettreaktor eingeleitet wird, um Sulfidfällungen ausschließen zu können. Da die Ammoniumkonzentration für die hydrogenotrophen Archaeen auch niedriger angesetzt werden könnte, ohne deren Produktivität einzuschränken, wäre eine Reduktion der eingesetzten Menge ein weiterer Schritt, um eine mögliche MAP-Fällung zu vermeiden. Die größte Problematik, die sich durch die Ausfällungen ergeben hat, ist, dass der Anteil der benötigten Spurenelemente höher wirkt, als es in der Realität der Fall ist. Da die ermittelte chemische Zusammensetzung mit Ausnahme von Eisen und Kalzium jener ähnelt, die Scherer et al. angegeben haben (SCHERER ET AL. 1983), konnte gezeigt werden, dass die Fällungsreaktion während des gesamten Versuches nicht dominiert haben. Da es bei Kalzium zu einer Fällung von Kalziumkarbonat gekommen sein könnte und der Anteil an Kalzium in den Anaerobiern laut Scherer et al. unter einem Prozent liegt (SCHERER ET AL. 1983), könnte für eine genauere Einschätzung der benötigten Stoffmenge der Gehalt in der Rieselflüssigkeit geringer gehalten werden, damit die Menge des Niederschlags geringer ausfällt. Für eine bessere Einschätzung des Bedarfs an Eisen, hätte der Versuchszeitraum länger gewählt werden müssen, da gezeigt werden konnte, dass sich

das gefällte Eisen gegen Ende des Versuches erneut löste und ab diesem Zeitpunkt ein Abfall der Stoffmenge verfolgt werden hätte können. Insgesamt kann jedoch gesagt werden, dass die biologische Methanisierung ausgezeichnet funktioniert hat und zukünftig eine große Rolle bei der Einspeisung in das Erdgasnetz spielen kann. Da die Zusammensetzung der Spurenelementlösung bereits große Erfolge gezeigt hat, lassen sich mit den gewonnenen Erkenntnissen zukünftige Experimente besser durchführen, um den Bedarf für großtechnische Anlagen bestmöglich optimieren zu können.

## 7. Literaturverzeichnis

ANGELIDAKI ET AL. 1990

Angelidaki, I.; Petersen, S. P.; Ahring, B. K.: Effects of lipids on thermophilic anaerobic digestion and reduction of lipid inhibition upon addition of bentonite. *Applied Microbiology and Biotechnology* 33 (1990), S. 469-472.

ANGELIDAKI ET AL. 2018

Angelidaki, I.; Treu, L.; Tsapekos, P.; Luo, G.; Campanaro, S.; Wenzel, H.; Kougias, P. G.: Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology Advances* 36 (2018) 2, S. 452-466.

ASHLEY ET AL. 1982

Ashley, N. V.; Davies, M.; Hurst, T. J.: The effect of increased nickel ion concentrations on microbial populations in the anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research* 16 (1982) 6, S. 963-971.

BASSANI ET AL. 2017

Bassani, I.; Kougias, P. G.; Treu, L.; Porté, H.; Campanaro, S.; Angelidaki, I.: Optimization of hydrogen dispersion in thermophilic up-flow reactors for ex situ biogas upgrading. *Bioresource technology* 234 (2017), S. 310-319.

BURKHARDT 2012

Burkhardt, M.: Die Leistungsfähigkeit anaerober Rieselbettreaktoren zur Methanisierung Die Leistungsfähigkeit anaerober Rieselbettreaktoren zur Methanisierung flüssiger und gasförmiger organischer Verbindungen durch biofilmgebundene methanogene Archaeen. (Dissertation) Brandenburgische Technische Universität Cottbus. Cottbus (2012).

CARTON & OLABI 2010

Carton, J. G.; Olabi, A. G.: Wind/hydrogen hybrid systems: Opportunity for Ireland's wind resource to provide consistent sustainable energy supply. *Energy* 35 (2010) 12, S. 4536-4544.

DITTRICH-ZECHENDORF ET AL. 2015

Dittrich-Zechendorf, M.; Pröter, J.; Tietze, M.; Leiker, M.: Emissionsminderung durch

Spurenelemente in Abfallbiogasanlagen. Pilotierung, Demonstration und wissenschaftliche Begleitung der Spurenelemente-Zugabe und Ausschleusung im großtechnischen Maßstab. <[https://www.energetische-biomassennutzung.de/fileadmin/Steckbriefe/dokumente/03KB063\\_Spurenelemente\\_Endbericht\\_2015\\_TIB.pdf](https://www.energetische-biomassennutzung.de/fileadmin/Steckbriefe/dokumente/03KB063_Spurenelemente_Endbericht_2015_TIB.pdf)> - 10.10.2022.

FU ET AL. 2021

Fu, S.; Angelidaki, I.; Zhang, Y.: In situ Biogas Upgrading by CO<sub>2</sub>-to-CH<sub>4</sub> Bioconversion. Trends in biotechnology 39 (2021) 4, S. 336-347.

GALLERT & WINTER 2015

Gallert, C.; Winter, J.: Mikrobielle Grundlagen der Methangärung. In: Rosenwinkel, K.-H. et al. (Hrsg.): Anaerobtechnik. Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung. 3 Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer 2015, S. 20-53.

GEORGILAKIS 2008

Georgilakis, P. S.: Technical challenges associated with the integration of wind power into power systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 3, S. 852-863.

GRUBER 2013

Gruber, W.: Biogasanlagen in der Landwirtschaft. 6. Aufl. Bonn: aid infodienst Ernährung Landwirtschaft Verbraucherschutz 2013.

HARTINGER 1991

Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie. Mit 72 Tabellen. 2. Aufl. des zweibändigen Werkes Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie, unveränd. Nachdr. München, Wien: Hanser 1991.

HORN o. J.

Horn, H.: Verfahrenstechnisches Praktikum. Kinetik der Eisen(II)-Oxidation. <[https://www.ttk.kit.edu/download/F1\\_VT\\_Eisenkinetik\\_final\\_ws19-20.pdf](https://www.ttk.kit.edu/download/F1_VT_Eisenkinetik_final_ws19-20.pdf)> - 10.10.2022.

HUYSMAN ET AL. 1983

Huysman, P.; van Meenen, P.; van Assche, P.; Verstraete, W.: Factors affecting the colonization of non porous and porous packing materials in model upflow methane reactors. Biotechnology Letters 5 (1983), S. 643-648.

JANSEN ET AL. 2007

Jansen, S.; Gonzalez-Gil, G.; van Leeuwen, H. P.: The impact of Co and Ni speciation on methanogenesis in sulfidic media—Biouptake versus metal dissolution. *Enzyme and Microbial Technology* 40 (2007) 4, S. 823-830.

JUNGINGER & BAXTER 2014

Junginger, Martin; Baxter, David (Hrsg.): Biomethane. Status and factors affecting market development and trade : a joint study. International Energy Agency: IEA Bioenergy 2014.

JÜRGENSEN ET AL. 2014

Jürgensen, L.; Ehimen, E. A.; Born, J.; Holm-Nielsen, J. B.: Utilization of surplus electricity from wind power for dynamic biogas upgrading: Northern Germany case study. *Biomass and Bioenergy* 66 (2014), S. 126-132.

KAPP 1984

Kapp, H.: Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 86. München: Oldenbourg Verlag 1984.

KAYHANIAN & RICH 1995

Kayhanian, M.; Rich, D.: Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements. *Biomass and Bioenergy* 8 (1995) 6, S. 433-444.

KLEEREBEZEM & STAMS 2000

Kleerebezem, R.; Stams, A. J.: Kinetics of syntrophic cultures: A theoretical treatise on butyrate fermentation. *Biotechnology and bioengineering* 67 (2000) 5, S. 529-543.

KOUGIAS ET AL. 2017

Kougias, P. G.; Treu, L.; Benavente, D. P.; Boe, K.; Campanaro, S.; Angelidaki, I.: Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems. *Bioresource technology* 225 (2017), S. 429-437.

KRAMER & BAILEY 1991

Kramer, H. W.; Bailey, J. E.: Mass transfer characterization of an airlift probe for

oxygenating and mixing cell suspensions in an NMR spectrometer. *Biotechnology and bioengineering* 37 (1991) 3, S. 205-209.

KROISS & PLAHL-WABNEGG 1983

Kroiss, H.; Plahl-Wabnegg, F.: Sulfide toxicity with anaerobic wastewater treatment. *Proceeding of the European Symposium on Anaerobic Wastewater Treatment (AWWT)*. Noordwijkerhout 1983.

LEVLIN & HULTMAN 2004

Levlin, E.; Hultman, B.: Phosphorus recovery from sewage sludge - Ideas for further studies to improve leaching. <[https://www.researchgate.net/publication/228599418\\_Phosphorus\\_recovery\\_from\\_sewage\\_sludge-Ideas\\_for\\_further\\_studies\\_to\\_improve\\_leaching](https://www.researchgate.net/publication/228599418_Phosphorus_recovery_from_sewage_sludge-Ideas_for_further_studies_to_improve_leaching)> - 10.10.2022.

LUO & ANGELIDAKI 2012

Luo, G.; Angelidaki, I.: Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture. *Biotechnology and bioengineering* 109 (2012) 11, S. 2729-2736.

LYU ET AL. 2018

Lyu, Z.; Shao, N.; Akinyemi, T.; Whitman, W. B.: Methanogenesis. *Current Biology* 28 (2018), R727-R732.

MCANALLY ET AL. 1984

McAnally, S.; Benefield, L.; Reed, R. B.: Nickel Removal from a Synthetic Nickel-Plating Wastewater Using Sulfide and Carbonate for Precipitation and Coprecipitation. *Separation Science and Technology* 19 (1984) 2-3, S. 191-217.

MERCHUK ET AL. 1998

Merchuk, J. C.; Contreras, A.; García, F.; Molina, E.: Studies of mixing in a concentric tube airlift bioreactor with different spargers. *Chemical Engineering Science* 53 (1998) 4, S. 709-719.

MOSER 1993

Moser, D.: Interpretation von chemischen Analysendaten und Überprüfung ihrer Plausibilität. *Wiener Mitteilungen* (1993), Band 110, E1-E48.

PARRAVICINI et al. 2020

Parravicini, V., Böhler, S., Van Eygen, E., Amann, A., Svoldal, K., & Krampe, J.: Endbericht - Ein nachhaltiges Konzept für die kommunale Abwasserreinigung der Zukunft (2020) < <https://www.tuwien.at/index.php?eID=dumpFile&t=f&f=134086&to-ken=c4a890d6f48487091f4b3a0204a3e4acaef44067>> - 06.08.2023.

SAHM 1981

Sahm, H.: Biologie der Methan-Bildung. Chemie Ingenieur Technik 53 (1981) 11, S. 854-863.

SALBRECHTER ET AL. 2021

Salbrechter, K.; Lehner, M.; Grimm, S.: Standardisierte Biogasaufbereitung und Methanisierung. 12. Internationale Energiewirtschaftstagung an der TU Wien 2021, S. 1-16.

SCHERER ET AL. 1983

Scherer, P.; Lippert, H.; Wolff, G.: Composition of the major elements and trace elements of 10 methanogenic bacteria determined by inductively coupled plasma emission spectrometry. Biological trace element research 5 (1983) 3, S. 149-163.

SCHERER 1989

Scherer, P. A.: Biogastechnik – Grundlagen und Besonderheiten der anaeroben Prozessführung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Biogas. Anaerobtechnik in der Abfallwirtschaft. Berlin: EF-Verl. für Energie- u. Umwelttechnik 1989, S. 49-84.

SCHODER ET AL. 2013

Schoder, M.; Armbruster, U.; Martin, A.: Heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlendioxid zu Methan unter erhöhten Drücken. Chemie Ingenieur Technik 85 (2013) 3, S. 344-352.

SINGH & PRERNA 2009

Singh, S. P.; Prerna, P.: Review of recent advances in anaerobic packed-bed biogas reactors. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 6-7, S. 1569-1575.

SOUZA & ROSADO 2019

Souza, Y. P. A. de; Rosado, A. S.: Opening the Black Box of Thermophilic Autotrophic

Bacterial Diversity. In: Das, S.; Dash, H. R. (Hrsg.): Microbial Diversity in the Genomic Era. London u. a.: Elsevier Inc. 2019, S. 333-343.

SOWERS 2019

Sowers, K. R.: Methanogenesis. In: Schmidt, T. M. (Hrsg.): Encyclopedia of Microbiology. 4 Aufl. San Diego: Elsevier Science & Technology 2019, S. 53-73.

STRABAG AG

Strabag AG: LINPOR®Technology. <[https://www.strabag.com/databases/internet/\\_public/files.nsf/SearchView/8F2B75F03235EA3FC125889B00270D14/\\$File/STRABAG\\_Wa-tertechnologies\\_LINPOR\\_ENG\\_20200922\\_Druckversion%20A3%20beidseitig.pdf](https://www.strabag.com/databases/internet/_public/files.nsf/SearchView/8F2B75F03235EA3FC125889B00270D14/$File/STRABAG_Wa-tertechnologies_LINPOR_ENG_20200922_Druckversion%20A3%20beidseitig.pdf)> - 10.10.2022.

STRÜBING ET AL. 2017

Strübing, D.; Huber, B.; Lebuhn, M.; Drewes, J. E.; Koch, K.: High performance biological methanation in a thermophilic anaerobic trickle bed reactor. Bioresource technology 245 (2017) Part A, S. 1176-1183.

STUMPF 2007

Stumpf, D.: Phosphorrecycling durch MAP-Fällung im kommunalen Faulschlamm Phosphorrecycling durch MAP-Fällung im kommunalen Faulschlamm. <[https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/phosphorrecycling-durch-map-faellung-im-kommunalen#:~:text=Abfall%20%7C%20Ressourcen%2C%20Wasser-,Phosphorrecycling%20durch%20MAP%2DF%3%A4llung%20im%20kommunalen%20Faulschlamm,\(MAP\)%20aus%20kommunalem%20Faulschlamm.](https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/phosphorrecycling-durch-map-faellung-im-kommunalen#:~:text=Abfall%20%7C%20Ressourcen%2C%20Wasser-,Phosphorrecycling%20durch%20MAP%2DF%3%A4llung%20im%20kommunalen%20Faulschlamm,(MAP)%20aus%20kommunalem%20Faulschlamm.)> - 10.10.2022.

SUN ET AL. 2016

Sun, S.; Ge, Z.; Zhao, Y.; Hu, C.; Zhang, H.; Ping, L.: Performance of CO2 concentrations on nutrient removal and biogas upgrading by integrating microalgal strains cultivation with activated sludge. Energy 97 (2016), S. 229-237.

SVARDAL 2015

Svardal, K.: Chemische Grundlagen anaerober Prozesse. In: Rosenwinkel, K.-H. et al. (Hrsg.): Anaerobtechnik. Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung. 3. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer 2015, S. 53-79.

TAUBER ET AL. 2019

Tauber, J.; Parravicini, V.; Svoldal, K.; Krampe, J.: Quantifying methane emissions from anaerobic digesters. *Water Science and Technology* 80 (2019) 9, S. 1654-1661.

THAUER ET AL. 2010

Thauer, R. K.; Kaster, A.-K.; Goenrich, M.; Schick, M.; Hiromoto, T.; Shima, S.: Hydrogenases from methanogenic archaea, nickel, a novel cofactor, and H<sub>2</sub> storage. *Annual review of biochemistry* 79 (2010), S. 507-536.

THAUER 2012

Thauer, R. K.: The Wolfe cycle comes full circle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 109 (2012) 38, S. 15084-15085.

TSAPEKOS ET AL. 2021

Tsapekos, P.; Treu, L.; Campanaro, S.; Centurion, V. B.; Zhu, X.; Peprah, M.; Zhang, Z.; Kougias, P. G.; Angelidaki, Irini: Pilot-scale biomethanation in a trickle bed reactor: Process performance and microbiome functional reconstruction. *Energy Conversion and Management* 244 (2021), S. 1-10.

TURNER ET AL. 2008

Turner, J.; Sverdrup, G.; Mann, M. K.; Maness, P.-C.; Kroposki, B.; Ghirardi, M.; Evans, R. J.; Blake, D.: Renewable hydrogen production. *International Journal of Energy Research* 32 (2008) 5, S. 379-407.

ÜNAL ET AL. 2012

Ünal, B.; Perry, V. R.; Sheth, M.; Gomez-Alvarez, V.; Chin, K.-J.; Nüsslein, K.: Trace Elements Affect Methanogenic Activity and Diversity in Enrichments from Subsurface Coal Bed Produced Water. *Front Microbiol.* 3, 175 (2012), S. 1-14.

VILLADSEN ET AL. 2011

Villadsen, J.; Nielsen, J.; Lidén, G.: Gas–Liquid Mass Transfer. In: Villadsen, J. et al. (Hrsg.): *Bioreaction Engineering Principles*. Boston, MA: Springer US 2011, S. 459-496.

VRIEZE ET AL. 2019

Vrieze, J. de; Verbeeck, K.; Pikaar, I.; Boere, J.; van Wijk, A.; Rabaey, K.; Verstraete,

W.: The hydrogen gas bio-based economy and the production of renewable building block chemicals, food and energy. *New biotechnology* 55 (2019), S. 1-29.

WANG ET AL. 2016

Wang, H.; Zhang, Y.; Angelidaki, I.: Ammonia inhibition on hydrogen enriched anaerobic digestion of manure under mesophilic and thermophilic conditions. *Water Research* 105 (2016), S. 314-319.

WANG ET AL. 2019

Wang, T.; Li, Z.; Chen, X.; Long, X.-E.: Effects of nickel and cobalt on methane production and methanogen abundance and diversity in paddy soil. *PeerJ* 7 (2019), 1-18.

WANG ET AL. 2020

Wang, H.; Zhu, X.; Yan, Q.; Zhang, Y.; Angelidaki, I.: Microbial community response to ammonia levels in hydrogen assisted biogas production and upgrading process. *Biore-source technology* 296 (2020), S. 1-7.

WEF 2011

WEF: Biofilm Reactors. *WEF Manual of Practice* 35, Alexandria, Virginia: WEF Press 2011.

WU ET AL. 2015

Wu, B.; Zhang, X.; Xu, Y.; Di Bao; Zhang, S.: Assessment of the energy consumption of the biogas upgrading process with pressure swing adsorption using novel adsorbents. *Journal of Cleaner Production* 101 (2015), S. 251-261.

## 8. Anhang

### 8.1. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mechanismen, Vor- und Nachteile der verschiedenen Technologien zum Biogasupgrade (FU ET AL. 2021) .....	14
Tabelle 2: Experimentell ermittelte $pK(\text{CaCO}_3)$ -Werte in verschieden verschmutzten Wässern (SVARDAL 2015, S. 61) .....	27
Tabelle 3: Nährstoffbedarf der Methanbildner (SCHERER 1989, GRUBER 2013) .....	33
Tabelle 4: In den Versuchen verwendetes Nährmedium .....	39
Tabelle 5: Durchschnittliche Nährwerte einer Vitamin B-Kapsel .....	40
Tabelle 6: Methoden für die Analyse der gemessenen Parameter .....	41
Tabelle 7: Minima und Maxima der untersuchten Spurenelemente mit Hilfe der von Scherer et al. angegebenen chem. Zusammensetzung, sowie chemische Zusammensetzung der Methanbildner bezogen auf einen Zuwachs an Biomasse von 0,48 g/d (SCHERER ET AL. 1983) .....	59
Tabelle 8: Verbrauchte Stoffmenge der untersuchten Elemente pro Tag, sowie pro Liter, als auch pro mol gebildetem Methan .....	60
Tabelle 9: Aufnahme der einzelnen Spurenelemente bezogen auf die oTS .....	63

### 8.2. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Wolfe-Zyklus (THAUER 2012) .....	17
Abb. 2: Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Wasser (SVARDAL 2015, S. 55) .....	24
Abb. 3: Allgemeine Darstellung einer Massenbilanz (SVARDAL 2015, S. 73) .....	29
Abb. 4: Skizze des Rieselbettreaktors .....	36
Abb. 5: Zwei Linpor® Polyurethanwürfel (Entnahme an Tag 103 (links) und 219 (rechts)) mit einer Münze als Größenvergleich .....	48
Abb. 6: Zeitliche Änderung des pH-Wertes und der Konzentrationen der organischen Säuren im Rieselbettreaktor .....	49
Abb. 7: Gaszusammensetzung nach dem Faulreaktor .....	50
Abb. 8: Gaszusammensetzung nach dem Rieselbettreaktor und H <sub>2</sub> -Feed .....	50

Abb. 9: Methanausbeute im Rieselbettreaktor.....	51
Abb. 10: Zeitliche Änderung des TS- und oTS-Gehalts in den Aufwuchskörpern bezogen auf das Würfelvolumen .....	54
Abb. 11: TS- und oTS-Gehalt in den Aufwuchskörpern in Abhängigkeit von der Reaktorhöhe bezogen auf das Würfelvolumen.....	54
Abb. 12: Aufgeschnittener Polyurethanwürfel (Tag 118) .....	56
Abb. 13: Aufgeschnittener Polyurethanwürfel (Tag 219) .....	56
Abb. 14: Aufgeschnittener Polyurethanwürfel (höchste Stelle).....	57
Abb. 15: Aufgeschnittener Polyurethanwürfel (Reaktormitte) .....	57
Abb. 16: Aufgeschnittener Polyurethanwürfel (Reaktorboden).....	58
Abb. 17: Zeitliche Änderung der Masse an Ammoniumstickstoff in der Rieselflüssigkeit .....	59
Abb. 18: Zeitliche Änderung der Stoffmengen der untersuchten Spurenelemente in der Rieselflüssigkeit.....	61
Abb. 19: Massenanteil der Spurenelemente gegen die Reaktorhöhe (Tag 257) .....	62
Abb. 20: Gesamtmasse der einzelnen Spurenelemente auf allen sich im Reaktor befindenden Aufwuchskörpern über die Zeit .....	63
Abb. 21: Zeitliche Änderung der Stoffmengen von Fe und PO <sub>4</sub> -P in der Rieselflüssigkeit gegenübergestellt .....	64
Abb. 22: Zeitliche Änderung der Stoffmenge von Nickel in der Rieselflüssigkeit (Standardabweichungen inkludiert) .....	65
Abb. 23: Zeitliche Änderung der Stoffmenge von Kalzium in der Rieselflüssigkeit .....	66
Abb. 24: Zeitliche Änderung der Stoffmenge von Magnesium in der Rieselflüssigkeit ..	66
Abb. 25: Zeitliche Änderung der Stoffmenge von Natrium in der Rieselflüssigkeit .....	68
Abb. 26: Zeitliche Änderung der Stoffmenge von Kalium in der Rieselflüssigkeit.....	68