

Diplomarbeit

Vorbereitende Untersuchungen zur Ermittlung der Mechanismen in der Entschwefelung von Bio- gas mit einem biologischen Waschverfahren

vorgelegt von

cand.-Ing. Kristoffer Genzowsky

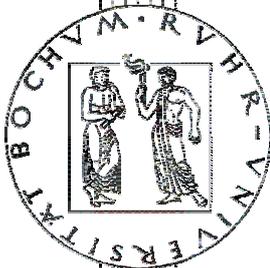
Matr.-Nr.: 108004208769

E-Mail-Adresse: Kristoffer.Genzowsky@rub.de

betreut von

Prof. Dr.-Ing. Roland Span

Dr.-Ing. Stephan Kabasci



LEHRSTUHL FÜR THERMODYNAMIK
FAKULTÄT MASCHINENBAU

„Es gibt keine großen Entdeckungen und Fortschritte, solange es noch ein unglückliches Kind auf Erden gibt.“

Albert Einstein

Für meine Familie und Astrid

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Kristoffer Genzowsky, die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt zu haben. Die Erstellung erfolgte ohne das unerlaubte Zutun Dritter. Alle Hilfsmittel, die für die Erstellung der vorliegenden Arbeit benutzt wurden, befinden sich ausschließlich im Literaturverzeichnis. Alles, das aus anderen Arbeiten unverändert oder mit Abänderungen übernommen wurde, ist kenntlich gemacht.

Bochum, Mai 2010

Kristoffer Genzowsky

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Diplomarbeit unterstützt haben. Mein ganz besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr.-Ing. Roland Span für die freundliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl und die Betreuung meiner Diplomarbeit
- Dr.-Ing. Stephan Kabasci für die Möglichkeit meine Diplomarbeit bei Fraunhofer UMSICHT anzufertigen und für die Durchführung der Zweitkorrektur
- Bettina Sayder für die immer gute und gewissenhafte Betreuung meiner Arbeit, die Anregungen und Unterstützung bei der praktischen Umsetzung
- Joachim Krassowski für die stetige Hilfestellung und Beantwortung meiner Fragen
- Ulrike Ehrenstein für ihre Hilfsbereitschaft und die Korrekturanregungen bei der Durchsicht meiner Arbeit
- Allen anderen Mitarbeitern bei Fraunhofer UMSICHT, die mir bei Problemen mit Rat und Tat zur Seite standen
- Meinen Bürokollegen für die gute Atmosphäre und die unterhaltsamen Mittagspausen
- Meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Großeltern für die großzügige Unterstützung während meines Studiums, dafür, dass sie mir dies alles ermöglicht haben und immer für mich da sind
- Meiner Freundin Astrid für ihr Verständnis und ihre unendliche Geduld
- Meinen Freunden für die schönen Wochenenden als Abwechslung zum Unialltag

Inhaltsverzeichnis

Erklärung	I
Danksagung	II
Inhaltsverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	IV
Formelzeichen	IV
1 Einleitung	4
1.1 Zielsetzung	4
1.2 Versuchsaufbau	4
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Der anaerobe Abbau.....	4
2.2 H ₂ S-Bildung	4
2.3 Berechnung der Biogasproduktion.....	4
2.4 Biologische Entschwefelung	4
2.5 Der Biowäscher als Fallfilmabsorber.....	4
2.5.1 Absorption	4
2.5.2 Der physikalische Fallfilm	4
2.5.3 H ₂ S-Löslichkeit in der Waschflüssigkeit.....	4
2.6 Biofilmbildung.....	4
2.7 Belebungsbecken idealisiert als Blasensäule	4
3 Material und Methoden	4
3.1 Aufbau der Biogasanlage.....	4
3.1.1 Anmischbehälter.....	4
3.1.2 Fermenter	4
3.1.3 Nachgärer.....	4
3.1.4 Stoffströme	4
3.1.5 Steuerung.....	4
3.1.6 Substrate für die Biogasproduktion.....	4
3.2 Aufbau der biologischen Entschwefelungsanlage.....	4
3.3 Analytik	4
3.3.1 Bestimmung des pH-Wertes.....	4
3.3.2 Bestimmung der O ₂ -Konzentration in der Waschflüssigkeit.....	4
3.3.3 Bestimmung der Gasanteile im Biogas.....	4
3.3.4 Kontinuierliche H ₂ S-Messung im Reingas	4
3.3.5 Chemische Analyse der Waschflüssigkeit	4
3.3.6 Bestimmung der Pufferwirkung	4

4 Ergebnisse und Diskussion	4
4.1 Rohgasproduktion im Fermenter.....	4
4.2 Belebungsbecken und Gärresteigenschaften	4
4.2.1 O ₂ -Eintrag.....	4
4.2.2 Pufferwirkung des Gärrestes	4
4.3 Biowäscher	4
4.3.1 Fallfilm.....	4
4.3.2 Bestimmung der H ₂ S-Löslichkeit in der Waschflüssigkeit.....	4
4.3.3 Gasverweilzeiten und Absorption im Biowäscher	4
4.4 Optimierung der H ₂ S-Abbauleistung	4
4.4.1 Biofilmbildung im hydraulisch glatten Biowäscher	4
4.4.2 Veränderung der Oberflächenstruktur für eine verbesserte Biofilmbildung	4
4.4.3 Gasmessungen bei hydraulisch glatter Rohrwand	4
4.4.4 Einbau einer Netzstruktur zur Biofilmbildung.....	4
4.5 Messungen bei eingebauter Besiedlungsfläche.....	4
4.5.1 Analyse der Waschflüssigkeit.....	4
4.5.2 Abbaurate in der Waschflüssigkeit	4
4.5.3 Betrachtung der Einzel-Messpunkte.....	4
4.5.4 O ₂ -Eintrag und Verbrauch	4
5 Ausblick	4
5.1 Erweiterung des Belebungsbeckens.....	4
5.2 Optimierung des Biowäschers	4
5.3 Auswahl geeigneter Messpunkte zur Erhöhung der Datendichte	4
5.4 Genauere Gasanalyse mittels GC-MS.....	4
5.5 Aufstellung einer Ladungsbilanz zur Berechnung des Dissoziationsverhaltens der Gaskomponenten.....	4
5.6 Herstellung eines konstanten Gasvolumenstroms	4
6 Zusammenfassung.....	4
7 Literaturverzeichnis	4
8 Anhang.....	4
8.1 Berechnete Gaslöslichkeit nach dem Henry'schen Gesetz.....	4
8.2 Berechnungen zum Dissoziationsverhalten von H ₂ S.....	4
8.3 Berechnungen für das Belebungsbecken	4
8.4 Berechnung der H ₂ S-Konzentration im Rohgas.....	4
8.5 Berechnung zu den Messreihen 1 bis 3.....	4
8.5.1 Absorbierte H ₂ S-Masse	4
8.5.2 H ₂ S-Löslichkeit in der Waschflüssigkeit.....	4

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	Schema einer landwirtschaftlichen Biogasanlage [1].....	4
Abb. 2-1:	Phasen des anaeroben Abbaus [3].....	4
Abb. 2-2:	H ₂ S-Verteilung zwischen Gas- und Flüssigphase im Fermenter [3].....	4
Abb. 2-3:	Schema des Schwefelkreislaufes [12]	4
Abb. 2-4:	Sulfidumsatz zu Schwefel und Sulfat in Abhängigkeit zur verfügbaren Sauerstoffmenge nach [16].....	4
Abb. 2-5:	Darstellung der Triebkräfte für den Stoffübergang in einem Zwei-Phasen Gegenstromabsorber [33]	4
Abb. 2-6:	Strömungsbereiche in einem Fallfilm [37]	4
Abb. 2-7:	Dynamische Viskosität von Belebtschlamm in Abhängigkeit zum TS-Gehalt [39], [40].....	4
Abb. 2-8:	Gleichgewicht der H ₂ S-Dissoziation in Abhängigkeit vom pH-Wert	4
Abb. 2-9:	Besiedlungsphasen der Biofilmbildung [42]	4
Abb. 2-10:	Strömungsbereiche in einer Blasensäule [36].....	4
Abb. 2-11:	Löslichkeit von Sauerstoff in reinem Wasser	4
Abb. 3-1:	Fotographische Darstellung der Biogasanlage und der biologischen Entschwefelung.....	4
Abb. 3-2:	Fließbild der Biogasanlage	4
Abb. 3-3:	Schaumstoffrührer zur Erzeugung des Fallfilms	4
Abb. 3-4:	Fließbild von Biowäscher und Belebungsbecken.....	4
Abb. 3-5:	Schematische Darstellung des Belebungsbeckens	4
Abb. 3-6:	OdaLog Gas Logger (App-Tek 2007).....	4
Abb. 4-1:	Zusammensetzung der Substratmischungen.....	4
Abb. 4-2:	Messungen des O ₂ -Eintrags im Belebungsbecken im Vergleich zur Sättigungsgrenze von reinem Wasser	4
Abb. 4-3:	O ₂ -Eintrag in das Belebungsbecken für die Belüftungsraten 10, 20 und 50 L/h.....	4
Abb. 4-4:	Titrationsskurve für die Titration des Gärrestes mit 0,5 mol/L H ₂ SO ₄	4
Abb. 4-5:	Titrationsskurve für die Titration des Gärrestes mit 1,0 mol/L HCl.....	4

Abb. 4-6: H ₂ S-Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert für die H ₂ S-Rohgasbelastung von 3000 ppm bei 25 °C.....	4
Abb. 4-7: Ausgebaute PVC-Folie nach dem Einsatz im Biowäscher.....	4
Abb. 4-8: Oberfläche der unbehandelten PVC-Folie	4
Abb. 4-9: Biowäscher mit eingebauter PVC-Folie	4
Abb. 4-10: PVC-Folie mit Schlammablagerungen im Biowäscher.....	4
Abb. 4-11: Belebungsbecken mit frischen Gärrest	4
Abb. 4-12: Schaumbildung im Belebungsbecken nach 36 h	4
Abb. 4-13: Schaumbildung im Belebungsbecken nach 96 h	4
Abb. 4-14: Nahaufnahme von Abb. 4-13	4
Abb. 4-15: Durch die Schaumbildung bedingte Anreicherung von Biogaskomponenten in der Abluft der Belebung sowie Lufteintrag in den Biowäscher.....	4
Abb. 4-16: CO ₂ - und CH ₄ -Löslichkeit in Wasser.....	4
Abb. 4-17: Oberfläche der behandelten PVC-Folie	4
Abb. 4-18: Behandelte PVC-Folie nach dem Einsatz im Biowäscher.....	4
Abb. 4-19: Angeraute PVC-Folie nach dem Ausbau	4
Abb. 4-20: Behandelte PVC-Folie im Biowäscher	4
Abb. 4-21: H ₂ S-Konzentrationen in Roh- und Reingas sowie pH-Wert der Waschflüssigkeit nach Inbetriebnahme des Biowäschers.....	4
Abb. 4-22: Überlastung des Biowäschers aufgrund zu hoher H ₂ S-Konzentrationen im Gasstrom.....	4
Abb. 4-23: Bestimmung des pH-Wertes in der Waschflüssigkeit während der Methioninfütterung und die entsprechenden Volumina beim Austausch der Waschflüssigkeit.....	4
Abb. 4-24: H ₂ S-Messungen in Roh- und Reingas sowie in der Abluft des Belebungsbeckens nach der Substratumstellung auf Maissilage.....	4
Abb. 4-25: Daten der H ₂ S-Sonde vom 29.07.2009.....	4
Abb. 4-26: Daten der H ₂ S-Sonde vom 11.08.2009.....	4
Abb. 4-27: Biowäscher mit eingebautem Besiedlungsnetz nach 24 h.....	4
Abb. 4-28: Grobmaschiges Schaumstoffnetz	4
Abb. 4-29: Biowäscher und Belebungsbecken nach vier Tagen Betriebszeit.....	4

Abb. 4-30: Biowäscher und Belebungsbecken nach sieben Tagen Betriebszeit	4
Abb. 4-31: Biowäscher und Belebungsbecken nach 23 Tagen Betriebszeit.....	4
Abb. 4-32: H ₂ S-Massenströme im Roh- und Reingas in Messreihe 1	4
Abb. 4-33: H ₂ S-Massenströme im Roh- und Reingas in Messreihe 2	4
Abb. 4-34: H ₂ S-Massenströme im Roh- und Reingas in Messreihe 3	4
Abb. 4-35: Darstellung der absorbierten und abgebauten H ₂ S-Masse sowie der Strippungsmessung über dem Belebungsbecken in Messreihe 1	4
Abb. 4-36: Darstellung der absorbierten und abgebauten H ₂ S-Masse sowie der Strippungsmessung über dem Belebungsbecken in Messreihe 2	4
Abb. 4-37: Darstellung der absorbierten und abgebauten H ₂ S-Masse sowie der Strippungsmessung über dem Belebungsbecken in Messreihe 3	4
Abb. 5-1: Einbautenfreie Erzeugung des Fallfilms mit einem Überlauf.....	4
Abb. 5-2: Schema des optimierten Biowäschers unter Einbeziehung der neu gewählten Messpunkte	4

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Durchschnittliche Zusammensetzung von Rohbiogas [4]	4
Tab. 2-2:	Parameter für die Berechnung der H ₂ S-Produktion [3]	4
Tab. 2-3:	Empirische Parameter der Sulfatreduktion [3]	4
Tab. 2-4:	Schwefeloxidierende chemolithotrophe Prokaryonten [14]	4
Tab. 2-5:	Lebensbedingungen und Kinetik schwefeloxidierender Bakterien.....	4
Tab. 2-6:	Stoffspezifische Koeffizienten des Henry'schen-Gesetzes [35]	4
Tab. 3-1:	Zusammensetzung der Substrate zur Biogasproduktion	4
Tab. 3-2:	Messgenauigkeit des BM 2000	4
Tab. 4-1:	Biogaserträge der Substrate nach Boyle	4
Tab. 4-2:	Schwefelgehalt des mit Methionin angereicherten Substrates.....	4
Tab. 4-3:	Stoffübergangskoeffizienten im Belebungsbecken bei unterschiedlichen Belüftungsraten	4
Tab. 4-4:	Hydraulik des Fallfilmes in Abhängigkeit vom Volumenstrom der Waschflüssigkeit	4
Tab. 4-5:	Verweilzeit des Biogases und der Waschflüssigkeit im Biowäscher	4
Tab. 4-6:	Ergebnisse der Messung vom 14.09.2009 (Messreihe 1).....	4
Tab. 4-7:	Ergebnisse der Messung vom 15.09.2009 (Messreihe 2).....	4
Tab. 4-8:	Ergebnisse der Messung vom 16.09.2009 (Messreihe 3).....	4
Tab. 4-9:	Ergebnisse der Sulfatanalyse in der Waschflüssigkeit.....	4
Tab. 4-10:	Aus der Sulfatanreicherung resultierender H ₂ S-Umsatz	4
Tab. 4-11:	Analyseergebnisse des Schwefelgehalts im Feststoff der Waschflüssigkeit und aus der Schwefelanreicherung resultierender H ₂ S-Umsatz	4
Tab. 4-12:	Biologische Reinigungsleistung	4
Tab. 4-13:	H ₂ S-Abbauraten in der Waschflüssigkeit	4
Tab. 4-14:	O ₂ -Verbrauch und O ₂ -Eintrag im Belebungsbecken	4
Tab. 5-1:	H ₂ S-Abbauleistung und -Sättigung in Abhängigkeit zum Flüssigkeitsvolumen im Belebungsbecken	4
Tab. 8-1:	H ₂ S-Löslichkeit in Wasser.....	4
Tab. 8-2:	O ₂ -Löslichkeit in Wasser.....	4
Tab. 8-3:	CO ₂ -Löslichkeit in Wasser	4

Tab. 8-4:	CH ₄ -Löslichkeit in Wasser.....	4
Tab. 8-5:	H ₂ S-Dissoziationsgleichgewicht in pH-Wert-Abhängigkeit.....	4
Tab. 8-6:	H ₂ S-Löslichkeitsgrenze in pH-Wertabhängigkeit bei 25 °C und einem H ₂ S-Anteil von 3000 ppm in der Gasphase.....	4
Tab. 8-7:	Sauerstoffeintrag in das Belebungsbecken für unterschiedliche Belüftungsraten.....	4
Tab. 8-8:	Messdaten aus der Roh-, Reingas- und Belebungsbeckenanalyse	4
Tab. 8-9:	Absorbierte H ₂ S-Masse in Messreihe 1	4
Tab. 8-10:	Absorbierte H ₂ S-Masse in Messreihe 2	4
Tab. 8-11:	Absorbierte H ₂ S-Masse in Messreihe 3	4
Tab. 8-12:	Berechnung der H ₂ S-Löslichkeit in Messreihe 1	4
Tab. 8-13:	Berechnung der H ₂ S-Löslichkeit in Messreihe 2	4
Tab. 8-14:	Berechnung der H ₂ S-Löslichkeit in Messreihe 3	4

Formelzeichen

\dot{m}	[kg/s]	Massenstrom
\dot{n}	[mol/s]	Stoffstrom
\dot{V}	[m ³ /s]	Volumenstrom
\bar{w}	m/s]	mittlere Fließgeschwindigkeit
\dot{V}_{Biogas}	[m ³ /h]	Biogasvolumenstrom
a	[m ² /m ³]	spezifische Oberfläche
A	[m ²]	Fläche
BGA		Biogasanlage
BHKW		Blockheizkraftwerk
B _R	[kg _{oTS} /(m ³ ·d)]	Faulraumbelastung
c	[mol/L]	Konzentration
c(H ⁺)	[mol/L]	Konzentration der H ⁺ -Ionen
c [*]	[mol/L]	Sättigungskonzentration
CH ₄	[-]	Methan
CO ₂	[-]	Kohlenstoffdioxid
D	[m ² /s]	molekularer Diffusionskoeffizient
d	[m]	Durchmesser
D	[m ³ /(m ³ d)]	täglicher, auf das Fermentervolumen bezogener Substratdurchsatz
(H ₂ S(aq))	[-]	undissoziierter H ₂ S-Anteil in der Flüssigphase
f(HS ⁻)	[-]	HS ⁻ -Anteil in der Flüssigphase
f(S ²⁻)	[-]	S ²⁻ -Anteil in der Flüssigphase
g	[m/s ²]	Gravitationskonstante
Ga	[-]	Galileo-Zahl
H	[g/(L·bar)]	Henry Koeffizient
H [⊖]	[g/(L·bar)]	Henry Koeffizient unter Standardbedingungen (298,15 °K)
H ₂		Wasserstoff
HCl		Salzsäure
H ₂ O		Wasser
H ₂ S		Schwefelwasserstoff

HS^-		Hydrosulfid
H_2SO_4		Schwefelsäure
j	$[\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})]$	Stoffstromdichte
k	$[-]$	Umsatzkonstante für die Sulfidoxidation
K	$[-]$	Dissoziationskonstante
k_1	$[-]$	Effizienz des mikrobiellen Trockensubstanzabbaus
k_2	$[\text{mmol}/\text{g}]$	Ertrag der mikrobielle Sulfatfreisetzung
k_3	$[\text{mmol}/\text{g}]$	Effizienz der mikrobiellen Sulfatreduktion
K_{IS}	$[\text{mmol}/\text{L}]$	Inhibierungskonstante für Sulfatreduzenten
k_{L}	$[\text{m}/\text{s}]$	Stoffübergangskoeffizient
k_{La}	$[1/\text{s}]$	volumetrischer Stoffübergangskoeffizient
k_{s}	$[\text{mmol}/\text{g}]$	Ertrag der mikrobiellen H_2S -Produktion
$K_{\text{S}; 3,4}$	$[\text{mmol}/\text{L}]$	Säurekapazität von Wasser bis zu pH 3,4
$K_{\text{S}1}$	$[\text{g}/\text{L}]$	Trockensubstanzgehalt, bei der die halbe mikrobielle Wachstumsrate der fermentativen Bakterien erreicht wird
K_{SS}	$[\text{mmol}/\text{L}]$	Trockensubstanzgehalt, bei der die halbe mikrobielle Wachstumsrate der Sulfatreduzenten erreicht wird
M	$[\text{g}/\text{mol}]$	molare Masse
m	$[-]$	Sulfid-Reaktionskonstante bei der Sulfidoxidation
n	$[-]$	Sauerstoff-Reaktionskonstante bei der Sulfidoxidation
N	$[\text{mmol}/\text{L}]$	Stoffmengen-Konzentration der Säure (Normalität)
n	$[\text{mol}]$	Stoffmenge
N_2		Stickstoff
NH_3		Ammoniak
O	$[\text{mg}/\text{L}]$	Sauerstoffkonzentration
O_2	$[-]$	Sauerstoff
oTS	$[-]$	organische Trockensubstanz
p	$[\text{bar}]$	Gaspartialdruck
pH	$[-]$	negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Ionen-Konzentration

ppm	[-]	parts per million (1 ppm = 0,001 Vol.-%)
$q_{\text{H}_2\text{S}}$	[mol/(L·d)]	molare Schwefelwasserstoffproduktion bezogen auf das Substratvolumen
R	[mg/(L·h)]	Oxidationsrate
R	[J/(mol·K)]	ideale Gaskonstante
Re	[-]	Reynolds-Zahl
S	[mg/L]	Gesamtsulfidkonzentration ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$)
S_1	[g/L]	Trockensubstanzgehalt des Substrats im Fermenter
$S_{1\text{in}}$	[g/L]	Trockensubstanzgehalt des zugeführten Substrats
S^{2-}		Sulfid
Sc	[-]	Schmidt-Zahl
Sh	[-]	Sherwood-Zahl
SO_2		Schwefeldioxid
SO_4^{2-}		Sulfat
SO_x		Schwefeloxide
S_s	[mmol/L]	Schwefelgehalt des Substrats im Fermenter
$S_{s\text{in}}$	[mmol/L]	Schwefelgehalt des zugeführten Substrats
T	[K]	Temperatur
T^\ominus	[K]	Temperatur unter Standardbedingungen (298,15 °K)
TAC	[mmol/L]	alkalische Pufferkapazität
t_m	[d]	mittlere hydraulische Verweilzeit
TS	[-]	Trockensubstanz
U	[m]	Rohrumfang bei der Berechnung des Fallfilms
V	[m ³]	Volumen
V_e	[mL]	Äquivalenzpunkt
$V_{\text{Fermenter}}$	[m ³]	Flüssigkeitsvolumen des Fermenters
v_g	[m/s]	Gasleerrohrgeschwindigkeit
V_s	[mL]	Probenvolumen bei der Titration
V_x	[mL]	Säurevolumen bei der Titration
x	[mol/mol]	Konzentration in der Flüssigphase
X_1	[g/L]	Konzentration fermentativer Bakterien

X_s	[mmol/L]	Konzentration schwefelwasserstoffproduzierender Bakterien
y	[mol/mol]	Konzentration in der Gasphase

Symbole

Δc	[mol/m ³]	Konzentrationsgradient des gelösten Gases
ΔG_0	[kJ/mol]	molare freie Standardbildungsenthalpie
$\Delta_{\text{soln}}H$	[kJ/mol]	Enthalpie der Lösung
ε	[-]	Gasgehalt in einer Blasensäule
η	[Pa·s]	dynamische Viskosität
λ	[-]	stöchiometrisches Verhältnis von verfügbarem O ₂ zu H ₂ S für die Oxidation
α	[-]	Anteil Bakterien in der Flüssigphase
δ	[N/m]	Oberflächenspannung
$\bar{\delta}$	[m]	effektive Grenzschichtdicke
μ_1	[1/d]	mikrobielle Wachstumsrate der fermentativen Bakterien
μ_{max}	[1/d]	maximale mikrobielle Wachstumsrate
μ_s	[1/d]	mikrobielle Wachstumsrate der schwefelwasserstoffbildenden Bakterien
ν	[m ² /s]	kinematische Viskosität
ρ	[kg/m ³]	Dichte

Indizes

col	Kolonne
f	Fluid
g	Gasphase
i	Komponente
l	Flüssigphase

1 Einleitung

Biogas, ein energiereiches, brennbares Gas, ist das Endprodukt des anaeroben Abbaus organischer Masse. Hauptbestandteil des Biogases ist das energetisch nutzbare Methan (CH_4).

Großtechnischen Einsatz findet der anaerobe Abbauprozess in den Faultürmen von Kläranlagen (Klärgas) sowie vermehrt in der Landwirtschaft in Form von Biogasanlagen (BGA). Die nachfolgende **Abb. 1-1** zeigt das Schema einer landwirtschaftlichen Biogasanlage. Im Biogasfermenter (4) werden zum Einen Pflanzenreste (3) und zum Anderen Gülle aus der Nutztierhaltung (2) ausgefault. Das durch die Ausfäulung erzeugte Biogas (5) kann vor Ort in Blockheizkraftwerken (BHKW) (6) zu Strom und Wärme umgesetzt werden. Der ausgefaulte Abfall des Biogasfermenter wird als Gärrest bezeichnet. Dieser wird in einem Gärrestlager (7) zwischengespeichert. In diesem Lager kann es bei der Nachgärung noch zu einer weiteren Biogasbildung kommen. Der vollständig ausgefaulte Gärrest wird schließlich als hochwertiger Dünger auf Ackerflächen (8) ausgebracht.

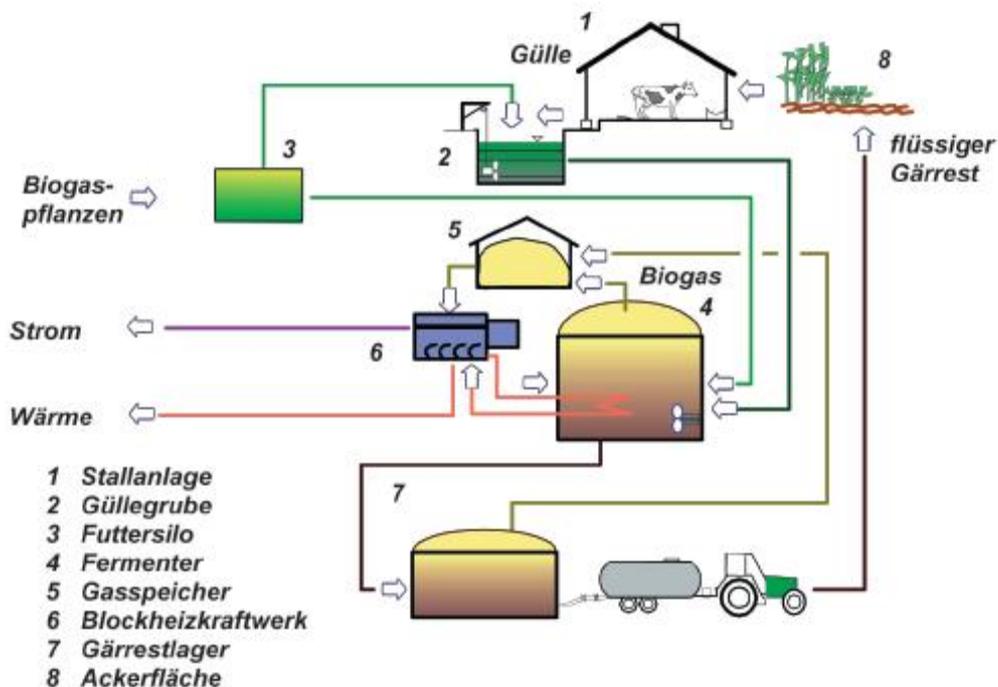


Abb. 1-1: Schema einer landwirtschaftlichen Biogasanlage [1]

Das Biogas kann ebenfalls in das öffentliche Gasnetz eingespeist werden. Dies setzt jedoch eine Veredlung des Biogases auf Erdgasqualität voraus. Zukünftig wird auch die Umsetzung in Brennstoffzellen eine entscheidende Rolle spielen. Biogas enthält neben Methan (CH_4) jedoch auch große Mengen Kohlenstoffdioxid (CO_2) und in Spuren weitere Gase. Sehr problematisch ist dabei Schwefelwasserstoff (H_2S), welcher vermehrt bei der Umsetzung von schwefelreichem Substrat, vornehmlich aus Proteinen, gebildet wird. Abhängig vom eingesetzten Substrat

können H_2S -Konzentrationen zwischen 2000 und 5000 ppm (0,2 bis 0,5 Vol.-%) im Biogas auftreten [2].

Bei der Verbrennung von H_2S entsteht Schwefeldioxid (SO_2). SO_2 ist in der Atmosphäre umweltgiftig. Gleichzeitig führt es durch Korrosion und Schmiermittelversäuerung zu einer starken Schädigung der Gasmotoren. Apparate zur katalytischen Abgasreinigung werden durch Schwefeloxide (SO_x) vergiftet. Zudem hat H_2S schon in sehr geringen Dosen eine hoch toxische Wirkung auf die meisten Organismen (maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) 10 ppm / Lebensgefahr ab 200 ppm).

Um den Methananteil des Biogases wirtschaftlich zur Energieerzeugung nutzen zu können, muss das Biogas somit zuvor entschwefelt werden.

Aktuell werden in der Biogasentschwefelung physikalische, chemische sowie biologische Verfahren angewandt.

Durch den Verbrauch von Fäll- und Adsorptionsmitteln sind die Verfahren jedoch meist mit hohen Betriebskosten verbunden. Bei den biologischen Entschwefelungsverfahren, welche aktuell häufig eingesetzt werden, wird dem Biogasstrom Luft-sauerstoff zugeführt, um eine biochemische Oxidation des H_2S zu ermöglichen. Der hohe Stickstoffgehalt der Luft führt jedoch zu einer Minderung des Heizwertes.

Aus diesem Grund sollte im Rahmen dieser Diplomarbeit ein neues biologisches Entschwefelungsverfahren untersucht werden, mit welchem kostengünstig und umweltschonend H_2S aus dem Biogas entfernt werden kann.

1.1 Zielsetzung

Ziel dieser Diplomarbeit war es, ein innovatives Entschwefelungsverfahren für Biogas aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen zu untersuchen. Hierzu wurde eine bestehende Pilotanlage betrieben, welche an einen 200 L-Versuchsbiogasfermenter angeschlossen ist.

Dabei sollten die physikalischen und biologischen Vorgänge im Entschwefelungsprozess erfasst und klassifiziert werden. Anhand der gewonnenen Daten erfolgte die Ermittlung der Abbauleistung des biologischen Entschwefelungsverfahrens. Für den Aufbau einer optimierten Pilotanlage sollten Empfehlungen ausgesprochen werden, insbesondere im Hinblick auf geeignete Messpunkte zur Bilanzierung der Anlage.

1.2 Versuchsaufbau

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde ein biologisches Waschverfahren hinsichtlich der Leistungsfähigkeit zur Entfernung von H_2S aus einem Biogasstrom untersucht. Zur Erzeugung des Biogases wurde ein 200 L-Versuchsbiogasfermenter eingesetzt. Ausgehend von den H_2S -Belastungen in landwirtschaftlichen Biogasanlagen wurde eine mittlere H_2S -Konzentration von 3000 ppm im Rohbiogas erzeugt.

Die Versuchsanlage besteht aus einem Biowäscher und einem angeschlossenen Belebungsbecken (**Abb. 1-2**).

Als Waschflüssigkeit wird hierbei der Gärrest des Fermenters eingesetzt. Da dieser als Endprodukt der Fermentation anfällt, steht der Gärrest praktisch ohne zusätzliche Kosten zur Verfügung. In diesem sind Schwefelbakterien in hoher Anzahl vorhanden, die zum Abbau der H_2S -Fracht benötigt werden. Bedingt durch enthaltene Carbonate und alkalische Salze besitzt das System eine gute pH-Pufferkapazität.

Der Biowäscher besteht aus einem PVC-Rohr mit einem Innendurchmesser von 40 mm. Am Kopf des Biowäschers wird die Waschflüssigkeit eingeleitet und über ein Rührwerk mit Schaumstofflamellen als gleichmäßiger Fallfilm an der Rohrinne wand verteilt. Am Fuß des Biowäschers wird das Rohbiogas eingeleitet und im Gegenstrom zur Waschflüssigkeit durch den Biowäscher geführt. H_2S ist im pH-Bereich des Gärrestes (pH 7 bis 8) gut löslich und wird absorbiert. Gelöst ist H_2S für die schwefeloxidierenden Bakterien verfügbar und wird zu elementarem Schwefel (S) und Sulfat (SO_4^{2-}) oxidiert.

Das Belebungsbecken dient zur Speicherung der Waschflüssigkeit. Aus dem Belebungsbecken wird die Waschflüssigkeit zum Kopf des Biowäschers gepumpt und fließt vom Sumpf des Biowäschers in das Belebungsbecken zurück. Im Belebungsbecken erfolgt auch die Regeneration der Waschflüssigkeit. Hierzu soll der im Biowäscher nicht abgebaute, absorbierte H_2S -Anteil vollständig abgebaut werden. Um den Oxidationsprozess mit Sauerstoff zu versorgen, wird im Belebungs-

becken Sauerstoff eingetragen. Der Eintrag erfolgt über einen Belüftungsstein am Grund des Belebungsbeckens. Die Waschflüssigkeit wird über eine Peristaltikpumpe im Kreislauf geführt. Da durch Aufkonzentrierung von Sulfat die Waschflüssigkeit versäuert, muss regelmäßig ein Teil der Waschflüssigkeit ausgetauscht werden.

Über die Betriebsdauer soll sich ein Biofilm mit schwefeloxidierenden Bakterienstämmen an der Oberfläche des Biowäschers bilden. Durch diesen Biofilm soll ein Großteil der H_2S -Fracht im Biowäscher oxidiert werden.

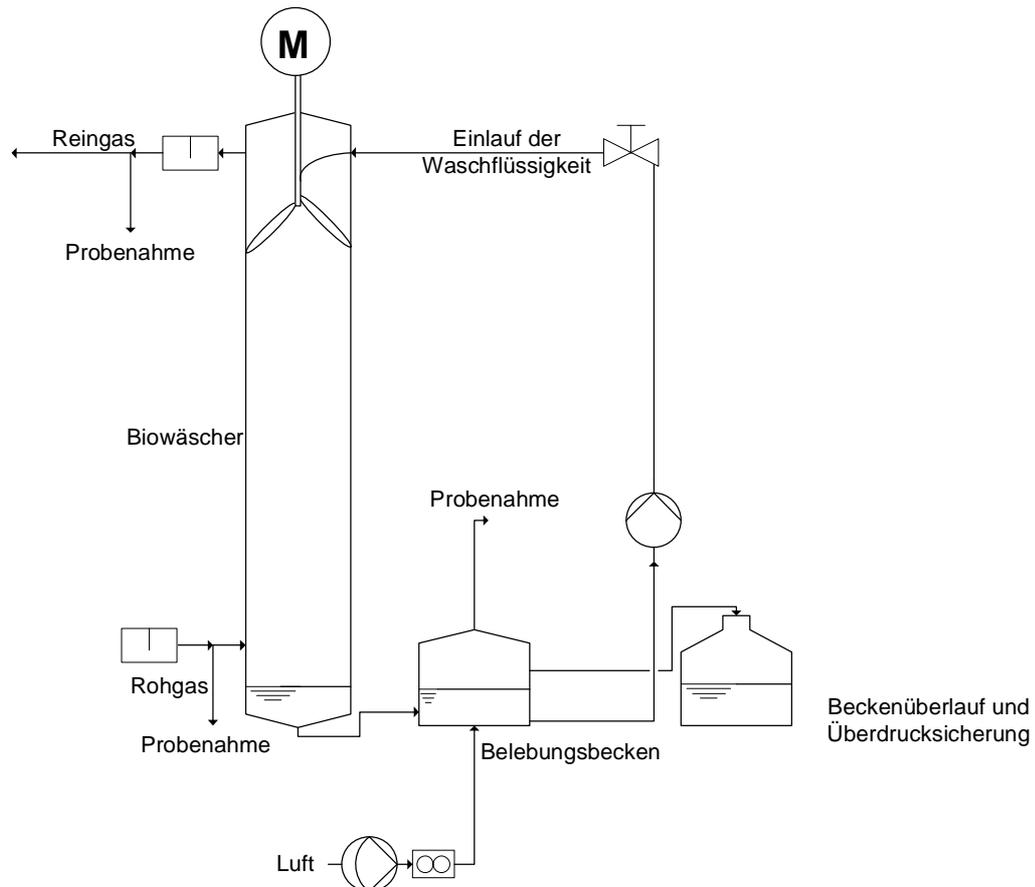


Abb. 1-2: *Fließbild der Pilotanlage*

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der anaerobe Abbau

Vorraussetzung für die Bildung von Biogas ist der anaerobe Abbau. Dieser Abbau von Biomasse zu Biogas erfolgt in einem vierstufigen Prozess, der wie in der **Abb. 2-1** gezeigt in Hydrolyse, Versäuerung, Acetogenese und Methanogenese eingeteilt wird.

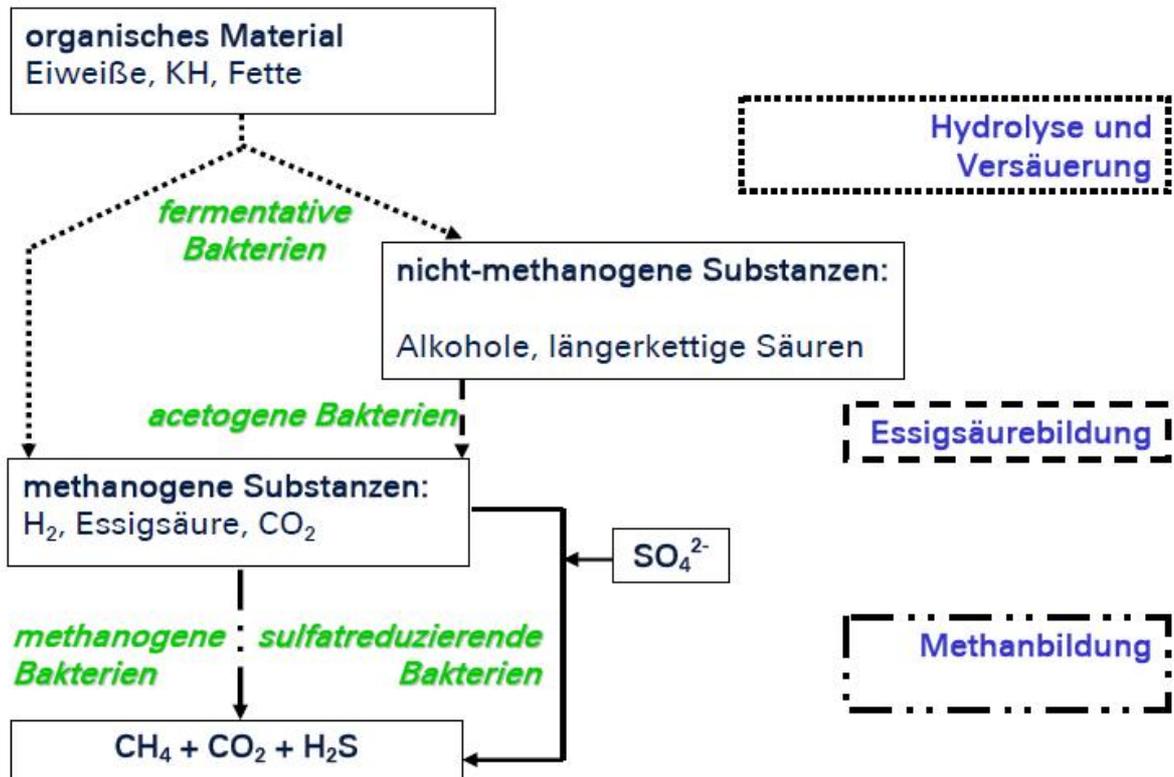


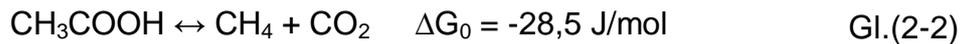
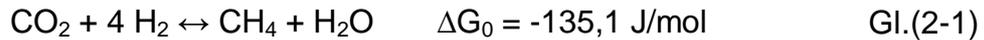
Abb. 2-1: Phasen des anaeroben Abbaus [3]

Im ersten Schritt, der Hydrolyse werden organische Polymere (Proteine, Kohlenhydrate (KH), Fette) durch Mikroorganismen in niedermolekulare Komponenten (Aminosäuren, Zucker, Fettsäuren) zersetzt. Die Produkte dieser enzymatischen Spaltung sind wasserlöslich.

Bei der Versäuerung (Acitogenese) werden die Produkte der Hydrolyse zu organischen Säuren, Acetat, Alkoholen, Wasser, Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) abgebaut. Während der Acetogenese werden organische Säuren und Alkohole weiter zu Essigsäure umgewandelt.

Der letzte Schritt des Abbauprozesses wird als Methanogenese bezeichnet. Durch obligat anaerobe methanogene Bakterien wird aus den Abbauprodukten Acetat, H_2 und CO_2 das Methan (CH_4) erzeugt. Etwa 70 % des gebildeten CH_4 entsteht durch die Decarboxilierung durch acetogenotrophe Methanbakterien unter Ver-

wendung von Essigsäure (Gl. 2-2). Hydrogenotrophe Bakterien metabolisieren aus H_2 und CO_2 etwa 30 % des CH_4 -Endgehalts (Gl 2-1).



Parallel zu der der CH_4 -Bildung bewirken sulfatreduzierende Bakterien die H_2S -Bildung aus dem vorhandenen Sulfat (SO_4^{2-}) (Vgl. Kapitel 2.2). In **Tab. 2-1** sind die theoretisch produzierten Biogaskomponenten mit den möglichen Konzentrationsbereichen aufgeführt.

Tab. 2-1: Durchschnittliche Zusammensetzung von Rohbiogas [4]

Biogasbestandteil	Konzentration
Methan (CH_4)	40-75 Vol.-%
Kohlenstoffdioxid (CO_2)	25-55 Vol.-%
Wasser (H_2O)	0-10 Vol.-%
Schwefelwasserstoff (H_2S)	0-20.000 ppm
Stickstoff (N_2)	< 2 Vol.-%
Wasserstoff (H_2)	< 1 Vol.-%
Ammoniak (NH_3)	< 1 Vol.-%

Für eine hohe Biogausausbeute und einen guten Substratumsatz benötigt der anaerobe Fermentationsprozess optimale Milieubedingungen. Diese sind wie folgt definiert [4]:

- mindestens 50 % Wasseranteil im Gärsubstrat
- anaerobe Bedingungen
- Lichtausschluss (der Prozess wird durch Licht gehemmt)
- Gleichmäßige Temperatur (Schwankungen < 1 °C)
- Das Konglomerat an Mikroorganismen im Fermenter hat unterschiedliche pH-Wert-Optima. Maßgebend sind die methanogenen Bakterien mit einem pH-Wert-Fenster von 6,8-8.
- ein Nährstoffverhältnis von C:N:P = 75:5:1 bis 125:5:1

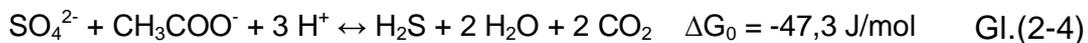
2.2 H₂S-Bildung

Die H₂S-Bildung im Biogas ist hauptsächlich vom Substrat abhängig. Die Bildung erfolgt aus organisch gebundenem sowie elementarem Schwefel. Dieser wird über das Substrat in den Fermenter eingetragen. Vor allem in Proteinen ist organisch gebundener Schwefel enthalten.

H₂S entsteht während der Methanogenese als Hauptprodukt der dissimilatorischen Sulfatreduktion. Desulfurikanten im anaeroben Faulschlamm gewinnen aus der Elektronentransportphosphorylierung die Stoffwechselenergie. Dabei werden SO₄²⁻ und H₂ umgesetzt:



Das im Gärsubstrat vorhandene Acetat (CH₃COO⁻) wird von den Sulfatreduzenten zur Zellmassebildung genutzt. Hierbei entsteht ebenfalls H₂S:



Im Vergleich zur Methanbildung (Gl. 2-1, Gl. 2-2) ist die Sulfatreduktion energetisch günstiger und steht damit in direkter Konkurrenz um die Verfügbarkeit von Wasserstoff und Acetat. Bei steigenden Sulfatkonzentrationen im Gärmedium kommt es daher zu einer vermehrten H₂S-Bildung unter Hemmung der Methanproduktion.

Berechnungsmodell zur H₂S-Bildung

Zur Abschätzung des H₂S-Anteils in der Rohgasphase kann ein Modell genutzt werden, welches die Aktivität der H₂S-produzierenden Bakterien berücksichtigt [3]. Die Abschätzung erfolgt über empirische Konstanten der schwefelreduzierenden Abbauvorgänge und der Substratzusammensetzung sowie über Anlagenparametern. In **Tab. 2-2** sind die eingehenden Parameter dargestellt.

Tab. 2-2: Parameter für die Berechnung der H₂S-Produktion [3]

Parameter des biologischen Abbaus		
k ₁	[-]	Effizienz des mikrobiellen Trockensubstanzabbaus
k ₂	[mmol/g]	Ertrag der mikrobielle Sulfatfreisetzung
k ₃	[mmol/g]	Effizienz der mikrobiellen Sulfatreduktion
k _s	[mmol/g]	Ertrag der mikrobiellen H ₂ S-Produktion

Parameter des biologischen Abbaus		
K_{IS}	[mmol/L]	Inhibierungskonstante für Sulfatreduzenten
K_{SS}	[mmol/L]	Trockensubstanzgehalt, bei der die halbe mikrobielle Wachstumsrate der Sulfatreduzenten erreicht wird
K_{S1}	[g/L]	Trockensubstanzgehalt, bei der die halbe mikrobielle Wachstumsrate der fermentativen Bakterien erreicht wird
q_{H_2S}	[mol/(L·d)]	molare H_2S -Produktion bezogen auf das Substratvolumen
α	[-]	Anteil Bakterien in der Flüssigphase
μ_{max}	[1/d]	maximale mikrobielle Wachstumsrate
μ_1, μ_s	[1/d]	mikrobielle Wachstumsrate der fermentativen bzw. H_2S -bildenden Bakterien
Substratparameter		
S_1	[g/L]	Trockensubstanzgehalt des Substrats
S_s	[mmol/L]	Schwefelgehalt des Substrats
X_1	[g/L]	Konzentration fermentativer Bakterien
X_s	[mmol/L]	Konzentration schwefelwasserstoffproduzierender Bakterien
Anlagenparameter		
D	[m ³ /(m ³ d)]	täglicher, auf das Fermentervolumen bezogener Substratdurchsatz
$V_{Fermenter}$	[m ³]	Flüssigkeitsvolumen des Fermenters
\dot{V}_{Biogas}	[m ³ /h]	Biogasvolumenstrom

Für den anaeroben Abbau in Biogasanlagen sind empirisch die Konstanten des Stoffwechsels ermittelt worden, welche in der Prozessführung allgemeine Gültigkeit besitzen (**Tab. 2-3**).

Tab. 2-3: Empirische Parameter der Sulfatreduktion [3]

Parameter	Einheit	Wert	Literatur-Quelle
k_1	[-]	42,14	[5]
k_2	[mmol/g]	116,5	[5]
k_3	[mmol/g]	268	[5]
k_s	[mmol/g]	$294/S_1$	[6]
K_{IS}	[mmol/L]	11,8	[7]
K_{SS}	[mmol/L]	1,25	[7]
K_{S1}	[g/L]	7,1	[5]
α	[-]	0,5	[5]
μ_{1max}	[1/d]	1,2	[5]
μ_{smax}	[1/d]	0,72	[6]

Nach dem Berechnungsmodell ergibt sich der relative H_2S -Anteil im Biogas wie folgt. Zunächst wird das von den fermentativen Bakterien im Fermenter umgesetzte Substrat S_1 bestimmt. Die Berechnung (Gl. 2-5) ist abhängig von der Substratumsatzkonstante K_{S1} sowie der Auswaschrates. Die Auswaschrates wird über den Substratdurchsatz D , den Bakterienanteil in der Flüssigphase α sowie die maximale Wachstumsrate der fermentativen Bakterien μ_{1max} definiert.

$$S_1 = K_{S1} \cdot \frac{a \cdot D}{\mu_{1max} - a \cdot D} [g/L] \quad \text{Gl.(2-5)}$$

Die Gesamtschwefelkonzentration S_S wird aus der quadratischen Gleichung 2-6 berechnet. Es führt jedoch nur die kleinere der beiden Lösungen zu einem sinnvollen Ergebnis. Es wird vermutet, dass dies durch die Konkurrenz zwischen sulfatreduzierenden und methanogenen Bakterien verursacht wird [3].

$$\frac{S_S^2}{K_{IS}} + \left(1 - \frac{\mu_{Smax}}{a \cdot D}\right) \cdot S_S + K_{SS} = 0 [g/L] \quad \text{Gl.(2-6)}$$

Für die H_2S -Produktion im Fermenter sind die sulfatreduzierenden Bakterien ausschlaggebend. Die Wachstumsrate μ_s der sulfatreduzierenden Bakterien wird in Anlehnung an die Michaelis-Menten-Kinetik [8] bestimmt. Hierbei berechnet sich

die tatsächliche Wachstumsrate μ_S als Anteil von der maximalen Wachstumsrate μ_{Smax} . Der limitierende Faktor ist der im Substrat zur Verfügung stehende Schwefel S_S in Relation zu den empirischen Konstanten für Substratabbau K_{SS} und Substrathemmung K_{IS} (Gl. 2-6).

$$\mu_S = \mu_{Smax} \cdot \frac{S_S}{S_S + K_{SS} + \frac{S_S^2}{K_{IS}}} \quad [1/d] \quad \text{Gl.(2-7)}$$

Die Konzentration der schwefelreduzierenden Bakterien X_S wird näherungsweise nach Gl. 2-7 berechnet. Hierbei wird der organische Feststoffanteil des eingesetzten Substrats S_{1in} und der darin enthaltene Schwefelanteil S_{Sin} berücksichtigt. Das Verhältnis der empirischen Konstanten k_2 zu k_1 den Faktor für die Sulfatproduktion. Die empirische Konstante k_3 bezeichnet die Effizienz der Sulfatreduktion.

$$X_S = \frac{1}{a \cdot k_3} \left[(S_{Sin} - S_S) + \frac{k_2}{k_1} \cdot (S_{1in} - S_1) \right] \quad [mmol/L] \quad \text{Gl.(2-8)}$$

Sind Wachstumsrate μ_S und Konzentration X_S der sulfatreduzierenden Bakterien berechnet, kann mit Gl. 2-9 die pro Tag und Liter Reaktorvolumen produzierte molare Menge H_2S q_{H_2S} ermittelt werden. Der H_2S -Ertrag, bezogen auf die Biomasse wird hierbei mit der Konstanten k_s beschrieben.

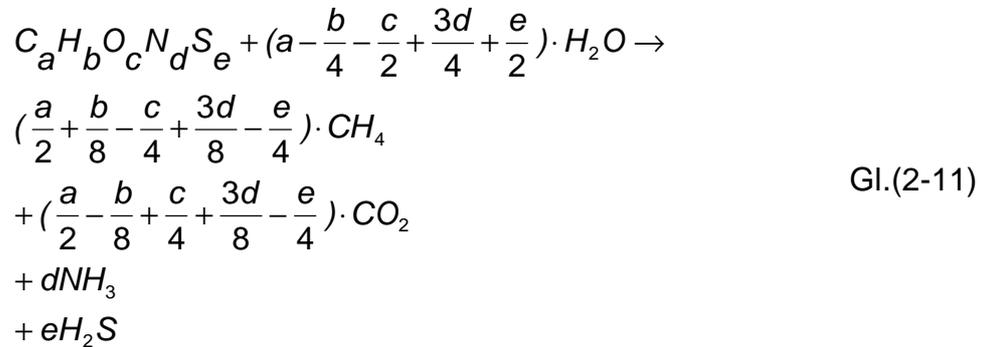
$$q_{H_2S} = k_s \cdot m_s \cdot X_S \quad \left[\frac{mmol_{H_2S}}{L_{Reaktorvolumen} \cdot d} \right] \quad \text{Gl.(2-9)}$$

Mit Gl. 2-10 wird die molare Menge H_2S q_{H_2S} in den relativen Anteil im Biogas in ppm umgerechnet. Der Faktor 1000 überführt mmol in mol. Über Molmasse M_{H_2S} und Dichte ρ_{H_2S} wird die molare Menge H_2S in das Volumen umgerechnet. Multiplikation mit dem Fermentervolumen liefert die produzierte H_2S -Gesamtmenge. Die H_2S -Tagesproduktion wird in die stündliche Produktion umgerechnet und auf den produzierten Biogasvolumenstrom in m^3/h bezogen.

$$H_2S(g) = q_{H_2S} \cdot \frac{M_{H_2S}}{24 \cdot r_{H_2S}} \cdot \frac{V_{Fermenter}}{V_{Biogas}} \cdot 1000 \quad [ppm] \quad \text{Gl.(2-10)}$$

2.3 Berechnung der Biogasproduktion

Die Produktion der in Kapitel 2.1 beschriebenen Biogaskomponenten ist stark vom eingesetzten Substrat abhängig. Ist die chemische Struktur des Substrats bekannt, kann mittels der erweiterten Umsatzformel (Gl.2-11) nach Buswell und Boyle die Biogaszusammensetzung mathematisch ermittelt werden [9], [10].



Ausgangsprodukt für die Vergärung sind Proteine, Kohlenhydrate und Fette im Substrat. Ausgehend von einer mittleren Zusammensetzung der Stoffe ergeben sich folgende Summenformeln und Umsätze:

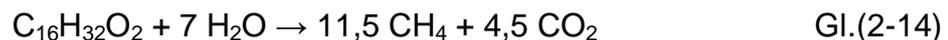
Proteine (C₁₃H₂₅O₇N₃S) [1]



Kohlenhydrate (C₆H₁₀O₅) [1]



Fette (C₁₆H₃₂O₂) [1]



Bei einer theoretischen Substratzusammensetzung der organischen Trockenmasse von 15 % Rohproteinen, 5 % Rohfett sowie 80 % Kohlenhydrate ergibt sich folgende Biogaszusammensetzung:

$$49,35 \text{ Vol.-% } CH_4 \quad 47,12 \text{ Vol.-% } CO_2 \quad 2,65 \text{ Vol.-% } NH_3 \quad 0,88 \text{ Vol.-% } H_2S$$

In der Praxis liegen die H₂S-Konzentrationen bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen jedoch niedriger. Ein Schwankungsbereich zwischen 0,2 bis 0,5 Vol.-% H₂S im Biogasstrom ist realistisch.

Der geringe H₂S-Anteil in der Gasphase (H₂S(g)) (1) begründet sich darin, dass die Löslichkeit in der schwach alkalischen Fermentationsbrühe hoch ist. Ein Teil des gebildeten Sulfids wird in neugebildeter Biomasse gebunden oder liegt dissoziiert in der Flüssigphase vor (HS⁻ (2a), S²⁻ (2b)). Durch vorhandene Metallionen in der Fermentationsbrühe, welche mit H₂S(aq) zu Metallsulfiden reagieren (3) wird H₂S(g) weiter reduziert. In **Abb. 2-2** das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Fermentationsbrühe schematisch dargestellt.

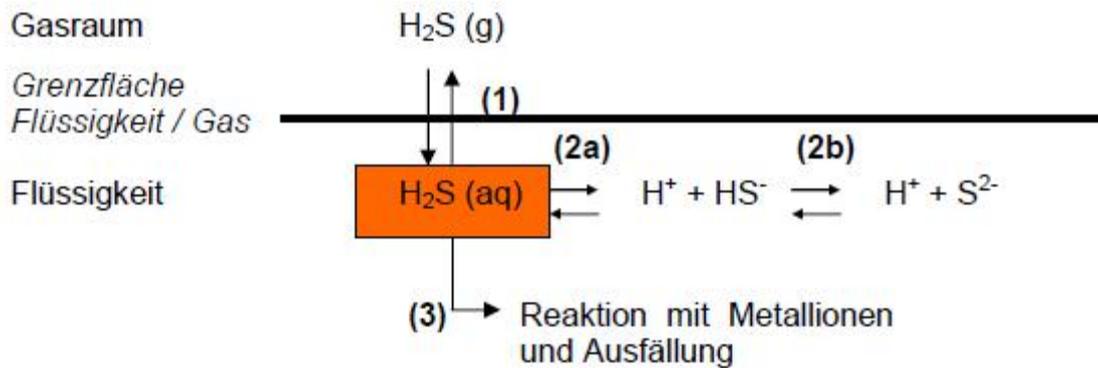


Abb. 2-2: H₂S-Verteilung zwischen Gas- und Flüssigphase im Fermenter [3]

Der Anteil des undissoziierten Schwefelwasserstoffs $f(\text{H}_2\text{S}(\text{aq}))$ am Gesamtschwefelwasserstoff in der flüssigen Phase H₂S(aq) kann in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet werden [11].

$$f(\text{H}_2\text{S}(\text{aq})) = 6,55 - 3,12 \ln(\text{pH}) \text{ für } 6 < \text{pH} < 7,8 \quad \text{Gl. (2-15)}$$

Auf die H₂S-Löslichkeit in wässriger Lösung wird in Kapitel 2.4 noch weiter eingegangen.

Ausschlaggebend für die Biogasproduktion ist der organische Feststoffgehalt (oTS-Gehalt) eines Substrats. Die Substratzufuhr im Fermenter wird durch die Faulraumbelastung B_R definiert (Gl. 2-15).

$$B_R = \frac{\dot{m}_{\text{oTS}}}{V_R} \left[\frac{\text{kg}_{\text{oTS}}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right] \quad \text{Gl. (2-16)}$$

B_R ergibt sich aus täglich zugeführter organischer Trockenmasse pro Kubikmeter Fermentervolumen. Ab einer Faulraumbelastung von 4 kg_{oTS}/(m³d) beginnt es für den biologischen Prozess kritisch zu werden. Die Menge an Substrat kann nicht mehr vollständig bis zur Methanogenese abgebaut werden und es kommt zur Versäuerung des Fermenters. Dies wiederum führt zur Hemmung der Stoffwechselfvorgänge, welche bei einem pH-Wert von 7 bis 8 optimal ablaufen [4].

Um eine ausreichende Vergärung der eingesetzten Substrate sicherzustellen, muss das Substrat lange genug im Fermenter verbleiben. Die Zeit, die das Substrat von der Fütterung in den Fermenter bis zur Entnahme verbleibt, wird als hydraulische Verweilzeit bezeichnet. Entspricht der Volumenstrom im Ablauf des Fermenters dem Zulauf, ergibt sich die mittlere hydraulische Verweilzeit als Verhältnis von Fermentervolumen zu Substratvolumenstrom (Gl. 2-17) [1].

$$t_m = \frac{V_R}{V_S} [d] \quad \text{Gl.(2-17)}$$

Die mittlere hydraulische Verweilzeit sollte je nach eingesetztem Substrat 20 Tage nicht unterschreiten. Weiterhin darf die hydraulische Verweilzeit die Generationszeit der Bakterien im Fermenter nicht unterschreiten. Tritt dieser Fall ein werden, zu viele Bakterien ausgetragen. Dies führt von einer Abnahme bis zum vollständigen Erliegen der Biogasproduktion, wenn die Biomassenkonzentration zu stark abgenommen hat. Da die methanogenen Bakterien mit bis zu 15 Tagen die längste Generationszeit besitzen, ist diese maßgebend [4].

2.4 Biologische Entschwefelung

Um den H_2S -Gehalt von Biogas zu reduzieren, werden in der Praxis biologische Entschwefelungsverfahren eingesetzt. In der Natur haben sich Mikroorganismen etabliert, welche reduzierte Schwefelverbindungen zur Energiegewinnung umsetzen (chemolithotrophen Bakterien). Dadurch wird das ökologische Gleichgewicht des Schwefelkreislaufes aufrechterhalten (**Abb. 2-3**). Bei der biologischen Entschwefelung werden diese Stämme genutzt, um H_2S im Biogas abzubauen. Die chemolithotrophen Bakterien (**Tab. 2-4**) können die Produkte der dissimilatorischen Sulfatreduktion umzusetzen. Der Umsatz erfolgt stufenweise über elementaren Schwefel bis zum Sulfat. Die gewonnene Energie wird für den Stoffwechsel und das Wachstum benötigt.

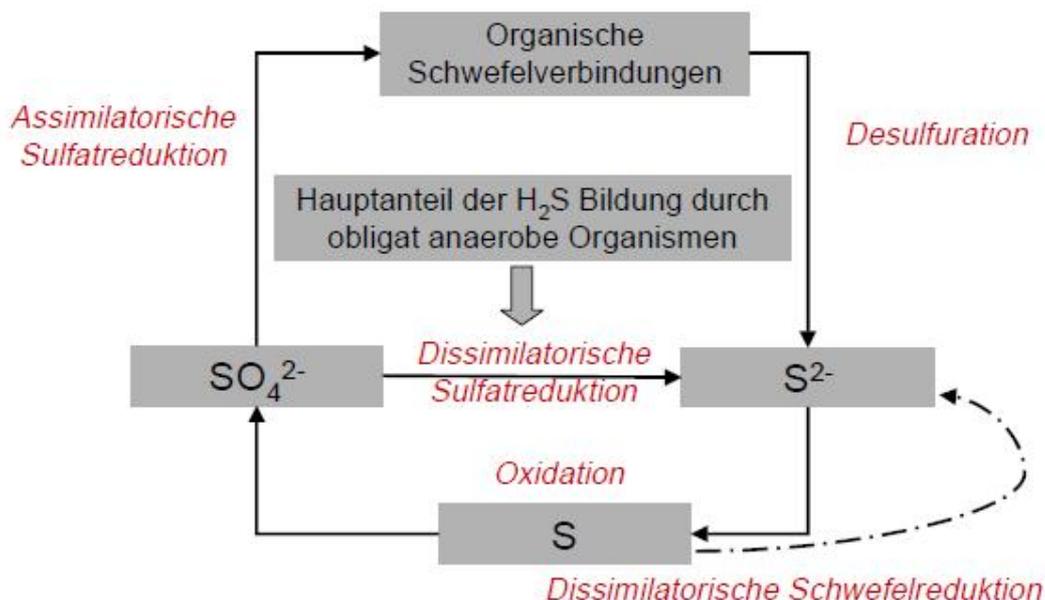
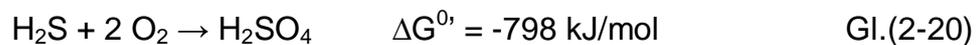
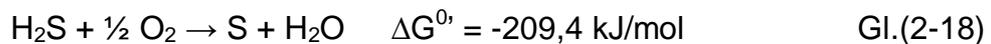


Abb. 2-3: Schema des Schwefelkreislaufes [12]

Bei den Stämmen wird zwischen obligat und fakultativ chemolithotrophen Bakterien unterschieden. Obligat chemolithotrophe Bakterien nutzen als einzige Kohlen-

stoffquelle CO_2 zur Bildung des Zellkohlenstoffes. Fakultativ chemolithotrophe Bakterien sind zusätzlich in der Lage, organische Kohlenstoffverbindungen zu nutzen [12].

Schwefeloxidierende Bakterien sind in der Natur omnipräsent und im Biogasfermenter enthalten. Da in dieser Arbeit der Gärrest des Biogasfermenters als Waschflüssigkeit eingesetzt wird, sind die schwefeloxidierenden Bakterien in großer Zahl vorhanden. Die für den Aufbau von Biomasse notwendigen Stoffe Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor sowie Spurenelemente befinden sich ebenfalls in ausreichender Menge in der Waschflüssigkeit. H_2S und CO_2 sind durch die Absorptionsleistung des Biowäschers bioverfügbar. Nachfolgend sind die Energie liefernden Reaktionen dargestellt [13]:



In **Tab. 2-4** sind einige schwefeloxidierende chemolithotrophe Prokaryonten (zelluläre Lebewesen ohne Zellkern) aufgeführt. Für die Biogasentschwefelung sind jene Bakterien von Bedeutung, welche H_2S als anorganischen Elektronendonator verwenden können. Unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten sind Bakterien, die im neutralen pH-Wertbereich wachsen, zu bevorzugen. Hierdurch kann die Gefahr von Korrosionsschäden vermindert werden. Daher werden in technischen Entschwefelungsanlagen häufig mesophile Bakterien der Gattung *Thiobacillus* eingesetzt. Das pH-Optimum dieser Bakterien liegt bei pH 6 bis 8 während sich das Temperaturoptimum im Bereich zwischen 28 und 32 °C befindet. Dieser Temperaturbereich ist in der biologischen Entschwefelung von Biogas gut ohne hohen Wärmeenergiebedarf zu realisieren. Das Biogas kann je nach Prozessführung und Betriebsweise des Biogasfermenter mit einer Anfangswärme zwischen 30 und 40 °C dem biologischen Entschwefelungsprozess zugeführt werden. Durch den Wärmetransport von der Gasphase in die Flüssigkeit wird so das Gas abgekühlt und parallel den Bakterien Wärmeenergie zugeführt.

Tab. 2-4: Schwefeloxidierende chemolithotrophe Prokaryonten [14]

Gattung und Art	Anorganischer Elektronendonator	pH-Wertbereich des Wachstums	Temperatur-Optimum	C-Quelle
Arten, die schlecht in organischen Medien wachsen:				
<i>Thiobacillus thioeparus</i>	H ₂ S, Sulfide, S, S ₂ O ₃ ²⁻	6-8	28	CO ₂
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	H ₂ S, S, S ₂ O ₃ ²⁻	6-8	28-32	CO ₂
<i>Halothiobacillus neapolitanus</i>	S, S ₂ O ₃ ²⁻	6-8	k. A.	CO ₂
<i>Acidothiobacillus thiooxidans</i>	S (elementar)	2-4	28-30	CO ₂
<i>Acidothiobacillus ferrooxidans</i>	S, Metallsulfide, Fe ²⁺	2-4	30-35	CO ₂
Arten, die in organischen Medien gut wachsen:				
<i>Starkeya novella</i>	S ₂ O ₃ ²⁻	6-8	k. A.	CO ₂
<i>Thiomonas intermedia</i>	S ₂ O ₃ ²⁻	3-7	k. A.	CO ₂
filamentöse Schwefel-Chemolitotrophe:				
<i>Beggiatoa</i>	H ₂ S ₂ , S ₂ O ₃ ²⁻	6-8	k. A.	CO ₂
<i>Thiothrix</i>	H ₂ S	6-8	k. A.	CO ₂
<i>Thioplaca</i>	H ₂ S, S	k. A.	k. A.	CO ₂
andere Gattungen:				
<i>Achromatium</i>	H ₂ S	k. A.	25-35	CO ₂
<i>Thiomicrospira</i>	H ₂ S, S ₂ O ₃ ²⁻	6-8	22	CO ₂
<i>Thiosphaera</i>	H ₂ S, S ₂ O ₃ ²⁻ , H ₂	6-8	k. A.	CO ₂
<i>Thermotrix</i>	H ₂ S, S, S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ⁻	6,5-7,5	60-80	CO ₂
<i>Thiovulum</i>	H ₂ S	6-8	k. A.	CO ₂

k. A.: keine Angabe

Aus den Reaktionsgleichungen 2-10 bis 2-12 wird ersichtlich, dass die Bildung von Sulfat für die Bakterien energetisch günstiger abläuft. Für den Betrieb von technischen Entschwefelungsanlagen ist die Bildung von Elementarschwefel jedoch günstiger [15]. Elementarer Schwefel ist nur mäßig wasserlöslich (0,176 mg/L) und einfacher abzuscheiden als Sulfat [12]. Die Teiloxidation zu elementarem Schwefel läuft schneller ab als die vollständige Oxidation zu Sulfat. Durch die Sulfatproduktion entsteht Schwefelsäure (H_2SO_4), welche den pH-Wert in der Waschflüssigkeit absenkt. Ein niedriger pH-Wert wirkt hemmend auf den biochemischen Oxidationsprozess und vermindert die Absorptionsrate der Waschflüssigkeit (siehe auch Kapitel 2.5.3). Der vierfach höhere O_2 -Bedarf für die Oxidation zu Sulfat ist auch hinsichtlich der erforderlichen Belüftung und daraus entstehender Betriebskosten zu vermeiden.

Sinkt der pH-Wert unter das pH-Optimum der Schwefelbildner (pH 6-8) wird die Versäuerung durch eine erhöhte Aktivität der Sulfatbildner noch weiter beschleunigt.

Eine ausreichend vorhandene H_2S -Konzentration begünstigt die Schwefelbildung. Einige schwefeloxidierende Bakterien lagern elementaren Schwefel innerhalb der Zellen als Energiereserve ab. Bei einem Unterangebot an H_2S wird diese Reserve zu Sulfat oxidiert [14]. Daher führen Schwankungen in den H_2S -Konzentrationen zu einer beschleunigten Versäuerung der Waschflüssigkeit.

Die Reaktionsgleichungen 2-10 bis 2-12 zeigen, dass das molare Verhältnis von verfügbarem Sauerstoff zu H_2S ausschlaggebend für die Bildung von Sulfat bzw. elementarem Schwefel ist. Das stöchiometrische Verhältnis λ wird in Gl. 2-21 beschrieben [2].

$$I = \frac{\frac{\text{O}_2}{\text{S}_{\text{real}}^{2-}}}{\frac{\text{O}_2}{\text{S}_{\text{stöchiometrisch}}^{2-}}} \quad \text{Gl.(2-21)}$$

Für $\lambda = 1$ liegen stöchiometrische Verhältnisse zur Schwefelbildung vor.

Am Applikations- und Technikzentrum für Energieverfahrens- Umwelt- und Strömungstechnik (ATZ-Entwicklungszentrum) wurden im Rahmen eines Forschungsvorhaben im Labormaßstab Bakterienstämme kultiviert und auf ihre H_2S -Abbauleistung hin untersucht [2]. Stämme aus dem Faulraum der Biogasanlage weisen die höchste Abbauleistung auf. Die günstigsten Bakterienwachstumsraten werden bei einer Sulfidkonzentration von 10-30 mg/L und einem Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis von $\lambda = 2$ beobachtet. In **Abb. 2-4** sind die gemessenen Sulfat- und Schwefelausbeuten zur Stöchiometrie aufgetragen.

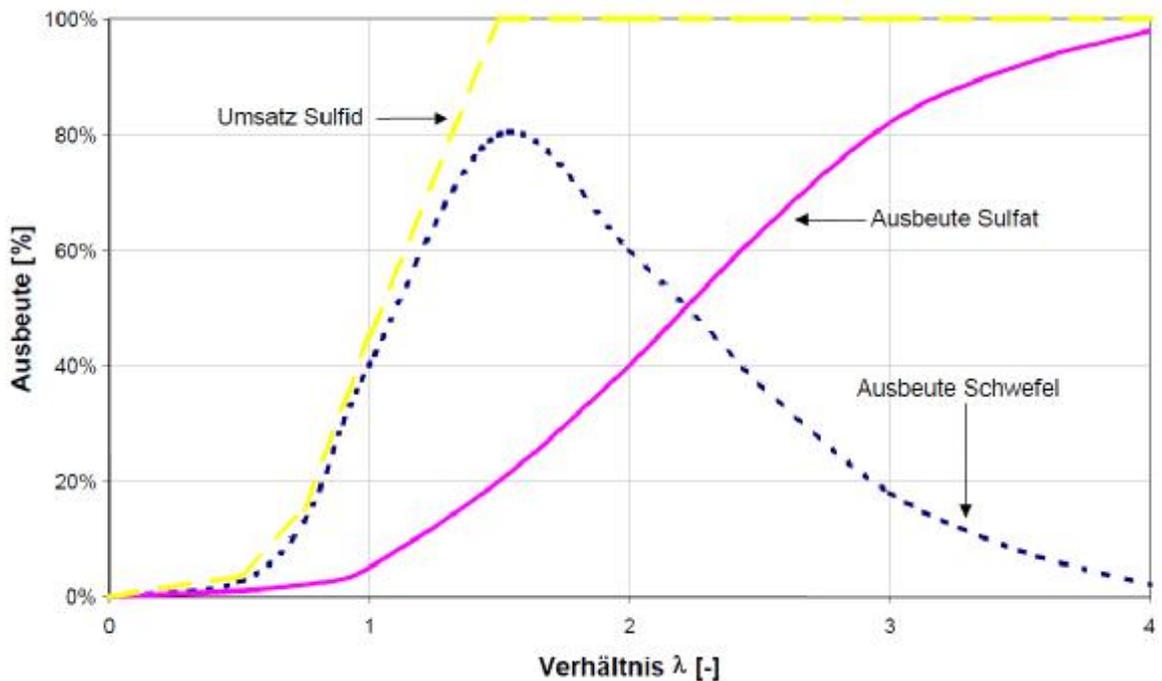


Abb. 2-4: Sulfidumsatz zu Schwefel und Sulfat in Abhängigkeit zur verfügbaren Sauerstoffmenge nach [16]

Dabei wird deutlich, dass der Sulfidumsatz mit steigender überstöchiometrischer Sauerstoffzugabe ($\lambda > 1$) verbessert wird. Aufgrund der Affinität zur energetisch günstigeren Reaktion bilden die Organismen jedoch vermehrt Sulfat und setzen auch bereits gebildeten elementaren Schwefel weiter zu Sulfat um (Gl. 2-11).

Ein Umsatz des gesamten Sulfids bei maximaler Schwefelausbeute wird bei einem stöchiometrischen Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis von $\lambda = 1,5$ erreicht. Hier werden etwa 80 % des Sulfids zu elementarem Schwefel und 20 % zu Sulfat umgesetzt.

Versuche von anderen Forschungsgruppen haben bereits ergeben, dass eine höhere H_2S -Konzentrationen im Rohgas eine gesteigerte Abbauleistung der Organismen bewirkt [17]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Organismen erst bei guten Substratbedingungen in eine optimale Wachstums- und Stoffwechselphase übergehen.

Oxidationsrate der Organismen

Die Kinetik von chemischer und biologischer Sulfidoxidation in wässriger Lösung wurde bereits von Buisman *et al.* untersucht [18]. Für die rein chemisch nicht katalytische Oxidationsrate in einem Phosphat-Puffer-System bei pH 8 und 25 °C wurde ein empirischer Zusammenhang ermittelt (Gl. 2-21). Die Abbaurrate bezieht sich hierbei immer auf das Reaktionsvolumen.

$$R_i = k[S]^m [O]^{n \cdot \log(S)} \quad \text{Gl.(2-22)}$$

- R_i : Oxidationsrate [mg/(L·h)]
 $[S]$: Gesamtsulfidkonzentration [mg/L] $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$
 $[O]$: Sauerstoffkonzentration [mg/L]
 k : Umsatzkonstante = 0,41 (empirisch)
 m : Reaktionskonstante Sulfid = 0,39 (empirisch)
 n : Reaktionskonstante Sauerstoff = 0,57 (empirisch)

In der Untersuchung von Buisman *et al.* wurden für eine Sulfidkonzentration von 10 mg/L sowie einem Sauerstoffgehalt von 8 mg/L in der Lösung Abbauraten von 3 mg/(L·h) bei der rein chemischen Oxidation, sowie 230 mg/(L·h) bei der biochemischen Oxidation gemessen. Der Umsatz erfolgte fast ausschließlich zu Sulfat.

Im Vergleich zu der Untersuchung von Buisman *et al.* ist im Rahmen dieser Arbeit mit ähnlichen Sulfid- und Sauerstoffkonzentrationen zu rechnen. Für die angestrebte H_2S -Belastung von 3000 ppm im Rohgas berechnet sich nach dem Henry'schen Gesetz eine H_2S -Sättigungskonzentration in der Waschflüssigkeit von 10 mg/L bei 25 °C. Für die Sauerstoffsättigungsgrenze ergibt sich unter diesen Bedingungen ebenfalls eine Konzentration von 8 mg/L.

Ausgehend von einer H_2S -Konzentration von 3000 ppm im Rohgas entspricht dies einem H_2S -Massenanteil von 4,3 mg/L. Bezogen auf diese Rohgasbelastung kann theoretisch mit einem Liter Waschflüssigkeit die Fracht aus einem Rohgasvolumenstrom von 53 L/h oxidiert werden. Diese Annahme ist für die Praxis vermutlich deutlich zu hoch. Es zeigt jedoch, dass der biologische Oxidationsprozess schnell abläuft und gute Umsatzleistungen erzielen kann.

Untersuchungen verschiedener Quellen zur Biokinetik der chemolithotrophen Sulfid-Oxidation sind in **Tab. 2-5** dargestellt. Der Versuchsaufbau in einer Blasensäule [19] ist dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau ähnlich. Die erzielten Abbauleistungen wird hier mit 340 bis 520 mg/(L·h) im Vergleich zu Buisman *et al.* noch deutlich gesteigert. Die Eingangssulfidbelastung lag mit 17 mg/L jedoch höher.

Tab. 2-5: Lebensbedingungen und Kinetik schwefeloxidierender Bakterien

Quelle	Bakterium / Kultur	Bioreaktor	Elektronen-akzeptor	Temp (°C)	pH	Eingangsbelastung	Abbaurrate [g/(L·h)]	Endprodukt
[20]	<i>Thiobacillus denitrificans</i>	Rührreaktor mit Biomasserückführung	O ₂	k. A.	k. A.	1 % H ₂ S-Gas	0,11	Sulfat
[19]	<i>Thiobacillus denitrificans</i>	Blasensäule mit Biomasserückführung	O ₂	30	k. A.	Sulfidlösung 0,017 g/L	0,34-0,52	Sulfat
[21]	<i>Thiobacilli</i> Mischkultur (Belebtschlamm)	Fließbett	O ₂	25-30	7,8	Sulfidlösung 0,48 g/L	0,06	Schwefel, geringe Mengen Sulfat
[22]	Schweinemist	Packungsbett	O ₂	25	8,4-6,8	H ₂ S Gas	0,045	Sulfat
[23]	<i>Thiomonas</i> sp.	Packungsbett-Filter	O ₂	k. A.	k. A.	H ₂ S Gas	0,01 mg/(min·g) ₁₎	-
[24]	<i>Thiobacilli</i>	Rezirkulierender Reaktor	NO ₃ , O ₂	30	7,0-7,5	Sulfidlösung 2 g/L	0,15	Sulfat, Schwefel
[25]	<i>Thiomicrospira denitrificans</i> , <i>Thiothrix</i> ,	Fließbett	O ₂	k. A.	k. A.	Sulfidlösung 0,02 g/L	0,24	-
[26]	<i>Thiobacillus denitrificans</i>	Reverses Fließbett	O ₂	k. A.	8	Sulfidlösung 0,25 g/L	1,11	Sulfat, Schwefel
[27]	Belebtschlamm	Biotrickling Filter	O ₂	25-30	4,5	92 ppm H ₂ S Gas	0,11	Sulfat
[28]	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Packungsbett-filter	O ₂	k. A.	-	2200 ppm H ₂ S Gas	0,67	-
[29]	<i>Thiobacillus denitrificans</i>	Packungsbett	O ₂	30-35	6,8-7,4	110 ppm H ₂ S Gas	0,02	Schwefel

1) Abbauleistung bezieht sich auf Gramm Filtermaterial [23]

K.A.: keine Angabe

2.5 Der Biowäscher als Fallfilmabsorber

2.5.1 Absorption

Absorption beschreibt die Aufnahme einer Komponente (Atom, Molekül oder Ion) in eine andere Phase. Die eingesetzte Waschflüssigkeit (Absorbens) dient dazu, die ungewünschte Gaskomponente physikalisch oder chemisch aus dem Gasstrom zu binden. Bei der physikalischen Absorption lösen sich die Moleküle (Anhaftung an der Flüssigkeitsoberfläche durch Van-der-Waals'sche Kräfte) ohne mit dem Absorbens eine Ionenbindung einzugehen. Die Chemisorption bewirkt ebenfalls eine Lösung der Komponente, welche jedoch mit dem Absorbens unter Bildung einer neuen chemischen Verbindung reagiert. Die Bindungskräfte der gebildeten Stoffe erschweren die Regeneration des Lösungsmittels in größerem Maße als bei der physikalischen Absorption.

Entscheidend für den Absorptionsgrad eines Prozesses sind Stoffübergangsfläche und Kontaktzeit. Die Löslichkeit einer Komponente im Absorbens wird durch Systemdruck und -temperatur entscheidend beeinflusst. An ein vielseitig einsetzbares Absorbens wird eine Reihe von Anforderungen gestellt.

- Es sollte eine niedrige Viskosität aufweisen für eine gutes Fließ- und Verteilungsmuster.
- hohe Selektivität gegenüber dem Absorbat
- niedriger Dampfdruck reduziert die Verluste während der Absorptionsvorgang und auch bei einer Regeneration.
- Eine hohe Aufnahmekapazität reduziert die Bedarfsmenge.
- Es sollte ungiftig sein und aufgrund der meist hohen Bedarfsmenge in großtechnischen Anlagen geringe Kosten verursachen. Eine wenig korrosive Wirkung und hohe Stabilität unter Betriebsbedingungen aufweisen.

Zur Beschreibung des Stoffübergangs an der Phasengrenzfläche (**Abb. 2-5**) existieren zwei Modellvorstellungen.

- Das Zweifilm-Modell nach Lewis und Whiteman [30]
- Die Oberflächenerneuerungstheorie nach Danckwerts und Higbie [31], [32]

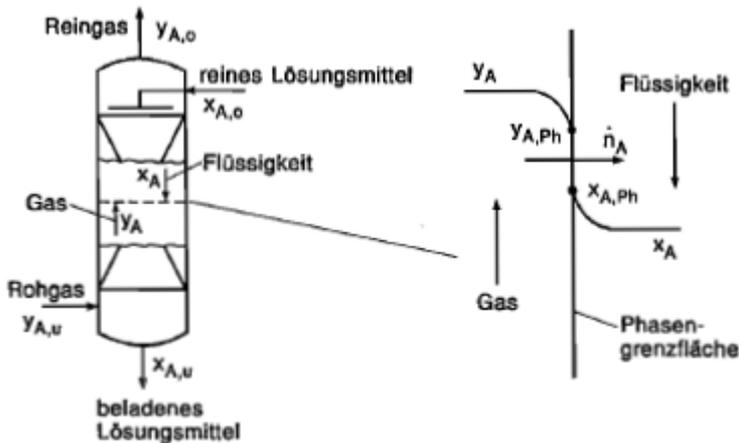


Abb. 2-5: Darstellung der Triebkräfte für den Stoffübergang in einem Zwei-Phasen Gegenstromabsorber [33]

Am häufigsten wird in der Praxis das Zweifilm-Modell angewandt. Hiernach bilden sich in der Phasengrenzfläche zwei laminare Grenzschichten der Dicke δ_g bzw. δ_l , in denen der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion beschrieben wird. Hieraus definiert sich auch der gesamte Stofftransportwiderstand.

Zur Beschreibung des Stoffübergangs wird die mittlere Stoffstromdichte j verwendet. Die Stoffstromdichte bei der molekularen Diffusion wird durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$j_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} = -D_i \cdot \frac{\Delta c_i}{d} = -k_i \cdot \Delta c_i \quad \text{Gl.(2-23)}$$

j_i : Stoffstromdichte der Komponente i [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]

D_i : molekularer Diffusionskoeffizient [m^2/s]

δ : effektive Grenzschichtdicke [m]

k_i : Stoffübergangskoeffizient [m/s]

Δc_i : Konzentrationsgradient des gelösten Gases [mol/m^3]

Im stationären Zustand muss gelten, dass die Stoffstromdichten durch die Phasengrenzschicht auf Flüssigkeits- und Gasseite gleich groß sind.

Das Phasengleichgewicht an der Grenzfläche wird durch das Henry'sche Gesetz beschrieben. Es gilt, wenn die Komponente i nur in geringer Konzentration vorhanden ist:

$$p_{i,g}^* = H_i \cdot c_{i,l}^* \quad \text{Gl.(2-24)}$$

Durch das ideale Gasgesetz kann die Konzentration der Komponente i in der Gasphase als Partialdruck formuliert werden:

$$c_{i,g} = \frac{n_{i,g}}{V} = \frac{p_{i,g}}{R \cdot T} \quad \text{Gl.(2-25)}$$

Stoffstromdichte

Wird davon ausgegangen, dass sich der gesamte Transportwiderstand in der Flüssigphase befindet, gilt Gl. 2-18 für die Stoffstromdichte. Hierbei ist $k_{\text{eff},l}$ der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient.

$$j_i = \frac{1}{\frac{1}{k_{i,l}} + \frac{RT}{H_i} \cdot \frac{1}{k_{i,g}}} \cdot \left(\frac{p_{i,g}}{H_i} - c_{i,l} \right) = k_{\text{eff},l} \cdot \left(\frac{p_{i,g}}{H_i} - c_{i,l} \right) \quad \text{Gl.(2-26)}$$

Henry-Konstante

Die stoffspezifische Henry-Konstante beschreibt die Gasaufnahmefähigkeit einer Flüssigphase. Gl. 2-19 beschreibt sie in Temperaturabhängigkeit. T^\ominus bezeichnet hier die Temperatur unter Standardbedingungen bei 298,15 °K [34].

$$H = \frac{1}{101,325} \cdot H^\ominus \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_{\text{soln}}H}{R} (1/T - 1/T^\ominus)\right) [\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})] \quad \text{Gl.(2-27)}$$

Die stoffspezifischen Henry-Konstanten der Gleichung sind für Sauerstoff (O_2) sowie die Biogaskomponenten Methan (CH_4), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Schwefelwasserstoff (H_2S) in **Tab. 2-6** angegeben.

Tab. 2-6: Stoffspezifische Koeffizienten des Henry'schen-Gesetzes [35]

Gas	$H^\ominus \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{atm}} \right]$	$\frac{\Delta_{\text{soln}}H}{R} \text{ [K]}$
CH_4	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1600
CO_2	$3,5 \cdot 10^{-2}$	2400
H_2S	$1,0 \cdot 10^{-1}$	2000
O_2	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1500

2.5.2 Der physikalische Fallfilm

Fall- oder Rieselfilme bezeichnen Flüssigkeitsströmungen an ebenen oder gekrümmten Flächen. Die Fließbewegung wird durch die Gravitation ausgelöst. Der Fallfilm dient der Stoff- und Wärmeübertragung. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fallfilm insbesondere zur H₂S-Absorption aus dem Biogas erzeugt. Weiterhin sollen sich zwischen fester Oberfläche und Fallfilm Bakterien ansiedeln. Betrachtet wird dabei der Fallfilm auf der Innenseite eines Kreisrohres. Im Folgenden werden die Strömungsverhältnisse in einem Fallfilm näher beschrieben.

Um eine vollständige Benetzung der Oberfläche durch den Fallfilm zu gewährleisten, muss das Verhältnis von Flüssigkeitsvolumenstrom zu Rohrumfang einen Minimalwert einhalten. Dieses Verhältnis wird als Umfangsbelastung \dot{V}_L/U definiert. Der optimale Wertebereich für die Umfangsbelastung bewegt sich zwischen 0,5-1,5 m³/(m·h) [36].

Für die bereits beschriebene Zweifilmtheorie ist der laminare Strömungszustand entscheidend. Der Strömungszustand in einem Fluid kann mit der Reynolds-Zahl beschrieben werden. Sie ist das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften. Für den Fallfilm kann die Reynolds-Zahl mit Gl. 2-28 bestimmt werden [37].

$$\text{Re} = \frac{\dot{V}_L}{U \cdot \eta} \quad \text{Gl.(2-28)}$$

Re: Reynolds-Zahl [-]

\dot{V}_L : Volumenstrom [m³/s]

U: Umfang des Rohres [m]

η : kinematische Viskosität [m²/s]

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass bei Wasser die Filmdicke bis zu Re = 400 gleichförmig ist und durch Gleichung 2-28 recht genau beschrieben wird. Darüber hinaus verlässt der Film den pseudolaminaren Zustand und wird als turbulent bezeichnet. Die Strömungsbereiche lassen sich wie folgt einteilen [38]:

$$\text{Re}_f = C_i \left(\frac{r_f S^3}{h_f^4 g} \right)^{1/10} = C_i \cdot K_f^{1/10} \quad \text{Gl.(2-29)}$$

- | | | |
|------|--------------------------|---|
| 2) | rein laminar | $C_i \leq 0,47$ |
| 2-3) | erster Übergangsbereich | $0,47 \leq C_i \leq 2,2$ |
| 3) | stabile Wellen | $2,2 K_f^{1/10} \leq \text{Re} \leq 75$ |
| 3-4) | zweiter Übergangsbereich | $75 \leq \text{Re} \leq 400$ |
| 4) | voll turbulent | $\text{Re} \geq 400$ |

Die Strömungsbereiche, zwischen welchen in einem Fallfilm unterschieden wird, sind in **Abb. 2-6** dargestellt.

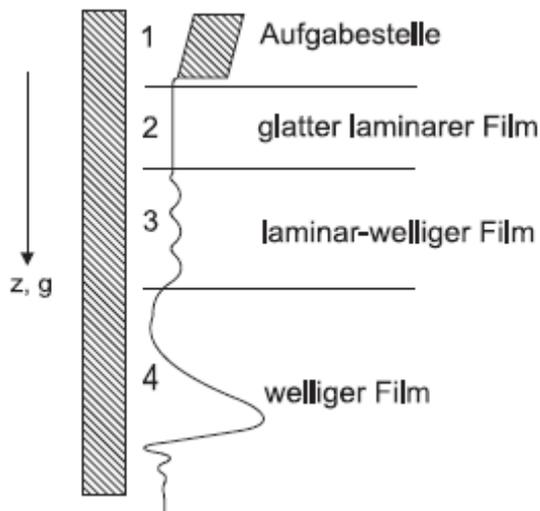


Abb. 2-6: Strömungsbereiche in einem Fallfilm [37]

Die Filmdicke des glatten, laminaren Films wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben [36]:

$$d = \left(\frac{3n_f^2}{g} \right)^{1/3} \cdot \text{Re}_f^{1/3} \quad \text{Gl.(2-30)}$$

Für die mittlere Fließgeschwindigkeit des Films gilt [36]:

$$\bar{w} = \left(\frac{g \cdot n}{3} \right)^{1/3} \cdot \text{Re}_f^{2/3} \quad \text{Gl.(2-31)}$$

Viskosität

Um das Strömungsverhalten eines Fluids zu beschreiben, ist die Viskosität, welche die Zähflüssigkeit beschreibt, eine wichtige Kenngröße. Die Viskosität der Waschflüssigkeit ist maßgeblich von der Menge an suspendierten Feststoffen abhängig und wird als nicht-newton'sches Fluid definiert. Der Gehalt an suspendierter Biomasse und Feststoffen in der Waschflüssigkeit ist mit dem Belebtschlamm kommunaler Kläranlagen vergleichbar. Der Zusammenhang zwischen dem Trockensubstanzgehalt (TS) und der Viskosität von Belebtschlamm wurde bereits untersucht [39], [40]. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Viskosität von Belebtschlamm sind in **Abb. 2-7** als empirische Formel dargestellt. Hier ist die dynamische Viskosität μ_∞ für die Scherrate von 2300 1/s in Abhängigkeit des TS-Gehalts aufgetragen. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Viskosität oberhalb dieser Scherrate nicht mehr ändert. Alle Werte beziehen sich auf 20 °C.

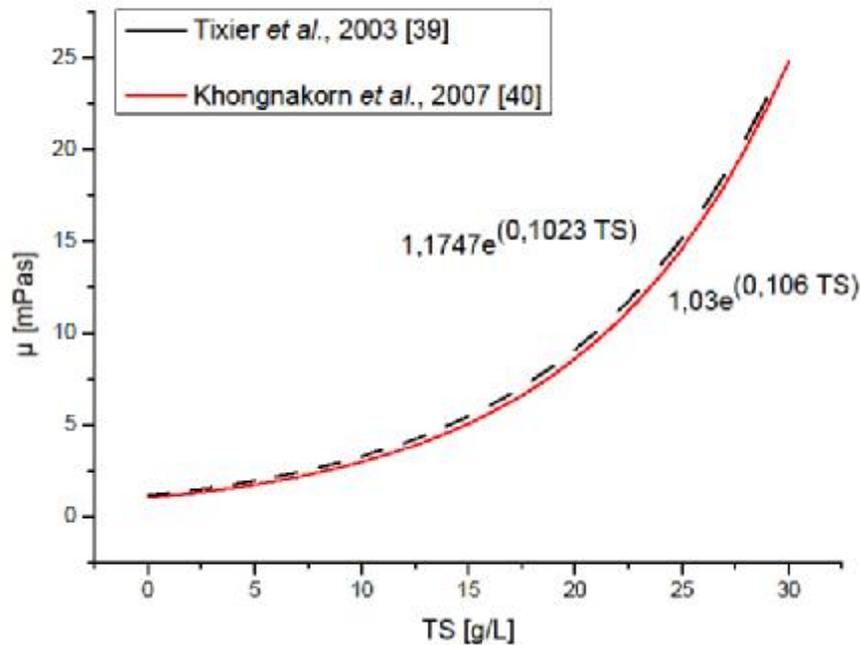
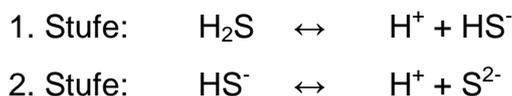


Abb. 2-7: Dynamische Viskosität von Belebtschlamm in Abhängigkeit zum TS-Gehalt [39], [40]

2.5.3 H₂S-Löslichkeit in der Waschflüssigkeit

Das Gleichgewicht zwischen der Gaskomponente und deren gelöstem Anteil in der Flüssigkeit wird hinreichend genau durch das Henry'sche Gesetz beschrieben. Wie zuvor erläutert (Kapitel 2.3), herrscht zwischen gelöstem H₂S und dessen dissoziierten Komponenten (HS⁻, S²⁻) jedoch auch ein pH-Wert-abhängiges Gleichgewicht. Durch dieses Gleichgewicht sinkt mit steigendem pH-Wert der Anteil an gelöstem, undissoziiertem H₂S(aq) während die Anteile an HS⁻ und S²⁻ zunehmen. Dies führt dazu, dass in Abhängigkeit des pH-Wertes bei gleichem Partialdruck mehr H₂S absorbiert werden kann als mit dem Löslichkeitsgesetz für Gase von Henry beschrieben wird.

H₂S reagiert in wässriger Lösung als schwache zweibasige Säure. Säuren sind Stoffe, die Protonen (H⁺ Ionen) abspalten können. Es ergeben sich für die Dissoziationsstufen folgende Gleichgewichte:



Durch das Massenwirkungsgesetz kann dieses Gleichgewicht beschrieben werden. Für schwache Säuren, die nicht vollständig dissoziieren, wird die Gleichgewichtslage durch den pH-Wert maßgeblich beeinflusst [41].

$$K_{S1} = \frac{c(H^+) \cdot c(HS^-)}{c(H_2S)} \quad \text{Gl.(2-32)}$$

$$K_{S2} = \frac{c(H^+) \cdot c(S^{2-})}{c(HS^-)} \quad \text{Gl.(2-33)}$$

Die gesamte H_2S -Fracht, die in der Lösung aufgenommen werden kann, ergibt sich als Bilanz zu:

$$H_2S(ges) = H_2S(aq) + (HS^- + H^+) + (S^{2-} + 2H^+) \quad \text{Gl.(2-34)}$$

Wird das Massenwirkungsgesetz mit der H_2S -Bilanz verknüpft, können Funktionen für die gelösten H_2S -Fraktionen in der Lösung abhängig vom pH-Wert aufgestellt werden. Diese Funktionen stellen den relativen Anteil von undissoziiertem H_2S (Gl. 2-35), dissoziiertem HS^- (Gl. 2-36) und dissoziiertem S^{2-} (Gl. 2-37) an der gesamt gelösten H_2S -Menge dar.

$$f(H_2S(aq)) = \left[1 + \frac{K_{S1}}{c(H^+)} + \frac{K_{S1} \cdot K_{S2}}{c(H^+)^2} \right]^{-1} \quad \text{Gl.(2-35)}$$

$$f(HS^-) = \frac{K_{S1}}{c(H^+)} \cdot f(H_2S(aq)) \quad \text{Gl.(2-36)}$$

$$f(S^{2-}) = \frac{K_{S1} \cdot K_{S2}}{c(H^+)^2} \cdot f(H_2S(aq)) \quad \text{Gl.(2-37)}$$

Die Dissoziationskonstante der ersten Dissoziationsstufe K_{S1} wird in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt (Gl. 2-38).

$$K_{S1} = 10^{-\left(\frac{1351,9}{T[K]} + 0,0992 + 0,00792 \cdot T[K]\right)} \quad \text{Gl.(2-38)}$$

Für die zweite Dissoziationsstufe ist keine Temperaturabhängigkeit bekannt, die Dissoziationskonstante $K_{S2} = 10^{-11,96}$ gilt immer bei der Dissoziation von H_2S [41].

Mit dem pH-Wert, definiert als negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Ionenkonzentration, wird $c(H^+)$ berechnet:

$$c(H^+) = 10^{-pH} \quad \text{Gl.(2-39)}$$

Es ergibt sich folgende prozentuale Verteilung für H_2S und HS^- in Abhängigkeit zum pH-Wert (**Abb. 2-8**). Die berechneten Werte zur Erstellung dieser Kurven befinden sich im Anhang. Dabei ist zu erkennen, dass mit steigendem pH-Wert (ab pH 5) H_2S zunehmend dissoziiert. Der anaerobe Abbau im Biogasfermenter läuft im neutralen bis leicht basischen Bereich ab. Daher ist in der Waschflüssigkeit ein oberer pH-Wert von 7,5 bis maximal 8 zu erwarten. In diesem Bereich ist der zweite Dissoziationsschritt zu S^{2-} zu vernachlässigen.

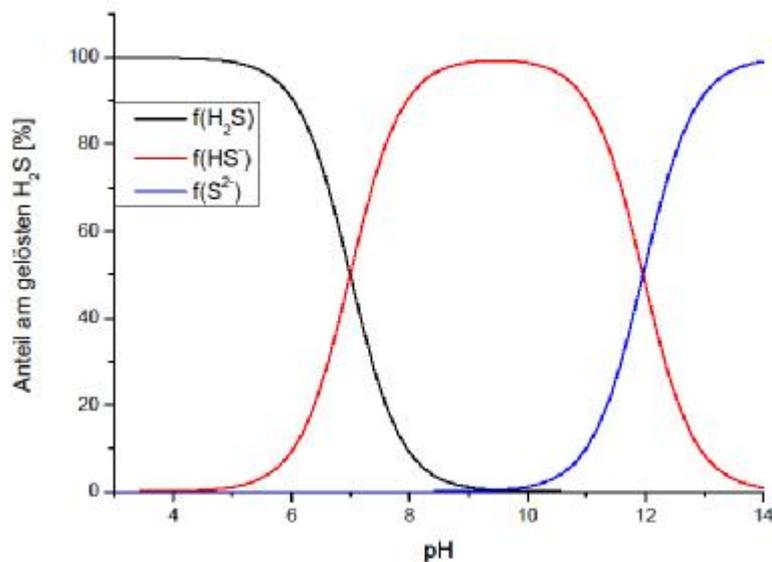


Abb. 2-8: Gleichgewicht der H_2S -Dissoziation in Abhängigkeit vom pH-Wert

2.6 Biofilmbildung

Auf der Rohroberfläche des Biowäschers wird die Ansiedlung von Mikroorganismen angestrebt. Die Besiedlung von inerten Oberflächen durch Mikroorganismen wird als Biofilmbildung bezeichnet. Die Besiedlung wird in vier charakteristische Phasen eingeteilt, welche in **Abb. 2-9** schematisch dargestellt sind.

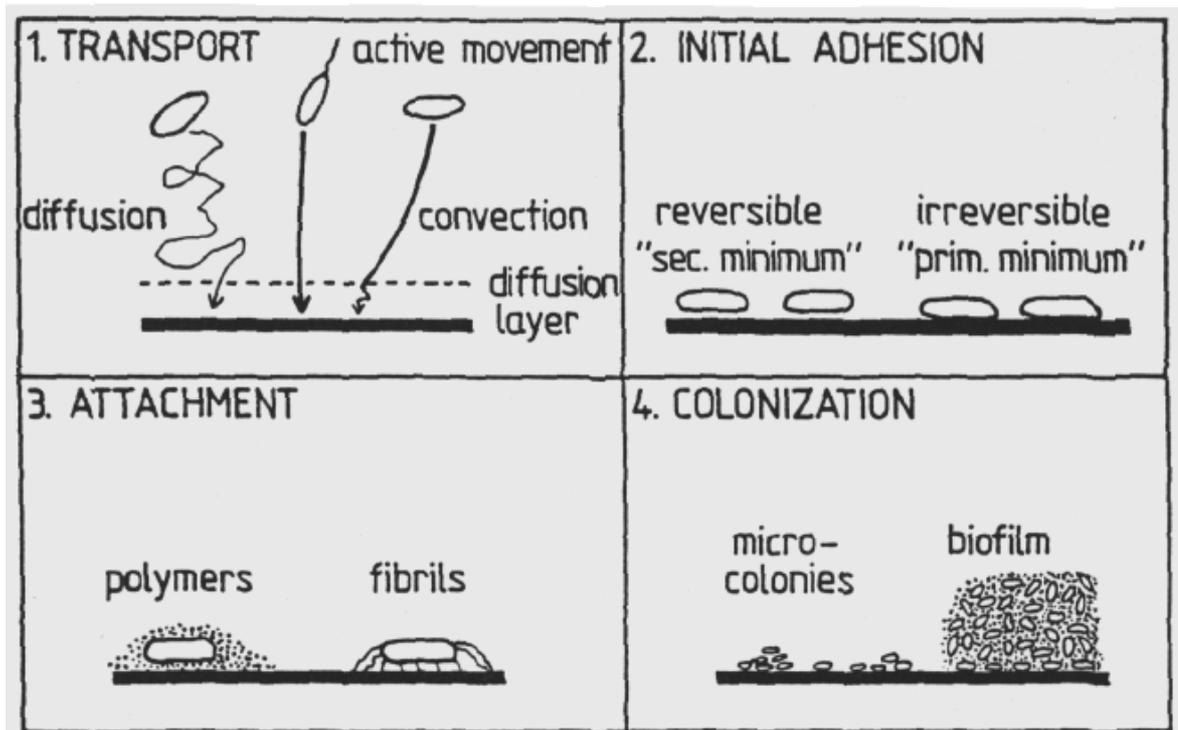


Abb. 2-9: Besiedlungsphasen der Biofilmbildung [42]

Der Transport der Organismen erfolgt durch die Brownsche Molekularbewegung (Diffusion, $40 \mu\text{m/h}$) sowie über Konvektion durch den Strömungszustand des Fluids. Hierbei ist die Konvektion der Primärtransportmechanismus der Mikroorganismen. Bei der Besiedlung der Oberfläche durch Passieren der Diffusionsgrenzschicht ist jedoch der Diffusionstransport ausschlaggebend.

Anschließend erfolgt die Anhaftung der Zellen durch Adhäsionskräfte an der Oberfläche. Fibrillen (fadenförmige Anhangsgebilde) oder Polysaccharide der Mikroorganismen tragen zur Anhaftung bei.

Der Biofilm bildet sich in der Kolonisationsphase logarithmisch wachsend aus. Die Stagnation des Wachstums kennzeichnet die sich anschließende Plateau-Phase. Aufgrund von schwankenden Strömungs- und Nährstoffverhältnissen kommt es zu einem Wechsel von Wachstums- sowie Plateau- und Sterbephase.

Entscheidend für die Biofilmbildung sind die Beschaffenheit der Besiedlungsfläche, Eigenschaften der Organismen sowie die umgebende Flüssigkeit. Für die Oberfläche gilt: Chemische Zusammensetzung, Hydrophobizität, Oberflächenenergie, -ladung und -struktur sind ausschlaggebend für den Biofilm [43]. Die Oberflächeneigenschaften der Mikroorganismen sind für die unterschiedlichen Spezies verschieden. Sie variieren jedoch zum Teil stark durch Umwelteinflüsse. Die umgebende Flüssigkeit wirkt durch Oberflächenspannung, Viskosität, pH-Wert und Temperatur auf die Bildung des Biofilms ein. Hydrodynamisch ist vor allem die Scherkraft an der Oberfläche entscheidend.

2.7 Belebungsbecken idealisiert als Blasensäule

In der Pilotanlage dient das Belebungsbecken zum Eintrag von Luftsauerstoff in die Waschflüssigkeit. Für die Abschätzung des O_2 -Eintrages in die Waschflüssigkeit wird die Belebung idealisiert als Blasensäule betrachtet. Hierbei kann das Belebungsbecken mit einem Belüftungsstein als einfache Blasensäule mit statischer Begasungseinrichtung in Form eines Lochbodens gesehen werden. Blasensäulen sind einfache aber sehr anpassungsfähige Gas-Flüssigkeits-Kontaktapparate. Die Blasenschwärme sorgen je nach Form und Geschwindigkeit für eine gute Durchmischung der Flüssigphase [36].

Der Auftrieb der Gasblasen in der flüssigen Phase führt zu unterschiedlichen Strömungszuständen. In der Literatur wird zwischen homogener-, heterogener- und Kolben-Blasenströmung unterschieden. Entscheidend für das Strömungsprofil ist die Gasleerrohrgeschwindigkeit v_g . Die Strömungsbereiche in Abhängigkeit von Gasleerrohrgeschwindigkeit v_g und Behälterdurchmesser D sind in **Abb. 2-10** gezeigt. Anzustreben ist eine homogene Blasenströmung. Hierbei sind die Blasen relativ gleichmäßig über den Apparatequerschnitt verteilt. Bei der heterogenen und Kolbenblasenströmung kommt es vermehrt zur Bildung von Großblasen. Großblasen haben ein geringeres Verhältnis von Oberfläche zu enthaltenem Gasvolumen. Da die Blasenoberfläche die Stoffaustauschfläche zwischen Flüssigkeit und Gas darstellt, ist das Strömungsprofil ausschlaggebend für den Stoffübergang in der Blasensäule [36].

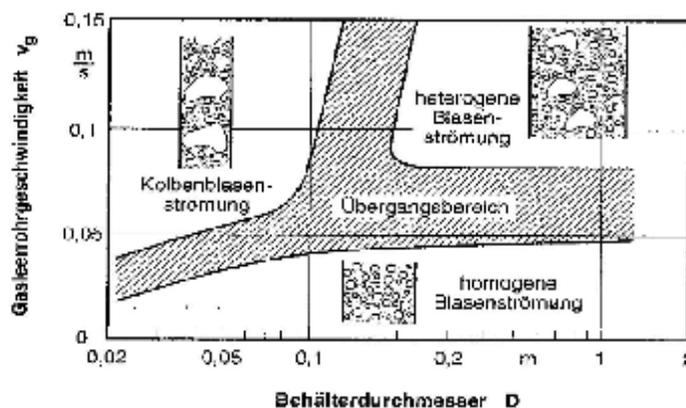


Abb. 2-10: Strömungsbereiche in einer Blasensäule [36]

Gasgehalt

Zentraler Betriebsparameter einer Blasensäule ist der Gasgehalt. Er kennzeichnet die Phasenanteile und die Gasverweilzeit im System und daraus resultierend den Stoffübergang zwischen Gas- und Flüssigphase. Auf Basis einer großen Zahl von Stoffsystemen haben Akita und Yoshida [44] eine Beziehung für die abschätzende Berechnung des mittleren Gasgehalts aufgestellt (Gl. 2-40).

$$\frac{k_L \cdot a \cdot d_{col}^2}{D_{gf}} = 0,6 \left(\frac{h_f}{r_f \cdot D_{gf}} \right)^{0,5} \left(\frac{g \cdot d_{col}^2 \cdot r_f}{s} \right)^{0,62} \left(\frac{g \cdot d_{col}^3 \cdot r_f^2}{h_f} \right)^{0,31} e_g^{1,1} \quad \text{Gl.(2-42)}$$

k_L : Stoffübergangskoeffizient [m/s] D_{gf} : Diffusionskoeffizient [m²/s]

Stoffstrom

Mit dem Stoffübergangskoeffizienten und der spezifischen Phasengrenzfläche kann der Stoffstrom bestimmt werden, welche von der Gasphase in die Flüssigkeit übergeht. Der übertragene Stoffstrom ist von dem Verhältnis der aktuellen Gaskonzentration in der Flüssigkeit zur Sättigungskonzentration abhängig. Je weiter sich die Gaskonzentration der Sättigungskonzentration annähert, desto geringer wird die Affinität der Flüssigkeit Gas aufzunehmen. Für den Stoffstrom ergibt sich nach der Zweifilm-Theorie folgender Zusammenhang:

$$\dot{n} = k_L \cdot a(c^* - c)V_{ges} \quad \text{Gl.(2-43)}$$

\dot{n} : Stoffstrom [mol/s]

c^* : Sättigungskonzentration des Gases in der Flüssigkeit [mol/L]

c : Aktuelle Konzentration des Gases in der Flüssigkeit [mol/L]

V_{ges} : Gesamtvolumen der Blasensäule [L]

O₂-Löslichkeit in Wasser

Die O₂-Löslichkeit in reinem Wasser ist nach dem Henry'schen Gesetz abhängig von Temperatur und Druck (vgl. Kapitel 2.5.1). Die Sättigungsgrenze von O₂ zur Temperatur in Wasser nach Gl. 2-25 ist in **Abb. 2-11** gezeigt. Der Sauerstoffpartialdruck entspricht hier atmosphärischen Bedingungen.

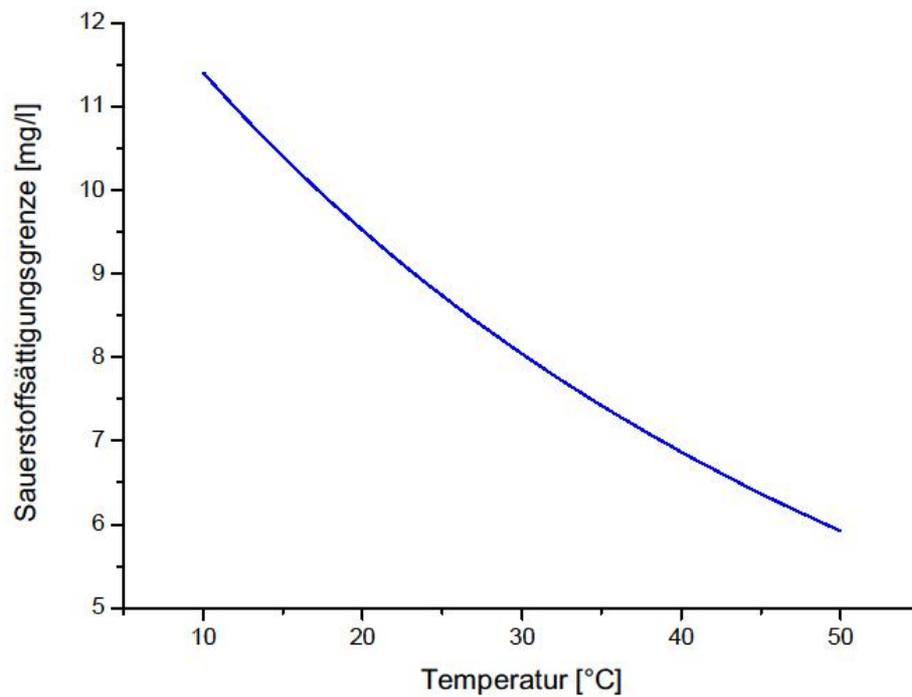


Abb. 2-11: Löslichkeit von Sauerstoff in reinem Wasser

3 Material und Methoden

3.1 Aufbau der Biogasanlage

Zur Produktion des Rohbiogases steht eine mobile Versuchsfermentationsanlage zur Verfügung. Nachfolgend ist der Aufbau der gesamten Anlage (**Abb. 3-1**) dargestellt.



Abb. 3-1: Fotografische Darstellung der Biogasanlage und der biologischen Entschwefelung

3.1.1 Anmischbehälter

In einem der Vergärung vorgeschalteten Anmischbehälter wird das Substrat vor-konditioniert. Das Nettovolumen von 50 Litern wird mit einem SIMIX[®] Rührwerk homogenisiert. Bei Bedarf kann das Substrat mittels einer Heizung im Doppelmantel des Behälters erhitzt werden. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch einen elektrischen Temperaturfühler.

3.1.2 Fermenter

Die methanogene Vergärung des Substrats erfolgt in einem elektrisch beheizten Rührwerksfermenter mit einem Nutzvolumen von 0,2 m³. Im Doppelmantel des Fermenters befindet sich ein Heizkabel (HST 250 °C HORST) mit einer Nenntemperatur von 250 °C. Die Temperatur des Gärsubstrates wird online mittels eines elektrischen Temperaturfühlers erfasst und via speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) (Steuerrelais Möller Easy) reguliert. Die Vergärung läuft bei einer Systemtemperatur von 42 °C. Der Füllstand wird optisch nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren über einen externen Zylinder abgelesen. Zusätzlich ist ein elektrischer Überfüllschutz installiert.

3.1.3 Nachgärer

Dem Primärfermenter nachgeschaltet ist ein Nachgärer mit einem Volumen von 50 Litern. Dieser dient der Zwischenlagerung der im Prozess anfallenden Gärreste. Schwer abbaubare organische Verbindungen, welche während der Verweilzeit im Fermenter nicht vollständig biochemisch umgesetzt werden, gären im Behälter aus. Die Kontrolle des Füllstandes erfolgt optisch. Das vollständig ausgegorene Endprodukt dient als Waschflüssigkeit für die Entschwefelungsanlage. Fermenter und Nachgärer sind mit einer Überdrucksicherung ausgestattet.

3.1.4 Stoffströme

Über eine Schneckenpumpe wird der Fermenter mit dem Substrat aus dem Anmischbehälter beschickt. Der erzeugte Volumenstrom wird mit einem magnetisch-induktiven Durchflussmesser (SITRANS F M MAGFLO Typ MAG 3100 W der Firma Siemens) erfasst. Die Biogasanlage läuft im semikontinuierlichen Betrieb. Äquivalent zur zugeführten Substratmenge wird Gärrest aus dem Fermenter in den Nachgärer gepumpt. Im System nicht mehr benötigter Gärrest wird in ein außerhalb des Containers liegendes Restlager gepumpt. Die quantitative Erfassung des Rohbiogasvolumenstroms erfolgt über eine Gasuhr. Das Biogas verlässt das System über eine Kaltfackel mit vorgeschalteter Kondensatfalle. Die Kondensatfalle dient auch als Überdruckventil durch den hydrostatischen Wasserdruck im Gefäß. Die Wassersäule verhindert ein Eindringen von Sauerstoff in das System bei Umgebungsdruck.

3.1.5 Steuerung

Die gesamte Steuerung der Biogasanlage erfolgt über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS). Die SPS regelt die Leistung der Wärmetauscher in Anmischbehälter und Fermenter auf die eingestellten Sollwerte ein. Die Substratbefüllung des Biogasfermenters sowie die Gärrestentnahme aus dem System können automatisch über einen eingestellten Algorithmus erfolgen. Hierzu sind die Rohrventile mit pneumatischen Schwenkantrieben ausgerüstet. Aufgrund der dynamischen Ansprüche während der Versuchsdurchführung wird jedoch im manuellen Betrieb gefahren, um kurzfristige Konzeptänderungen zu realisieren.

Zur Gefahrenabwehr bei austretendem Biogas ist die Anlage mit einer Raumluftüberwachung ausgestattet. Die Anlage verfügt über einen CH_4 - sowie einen H_2S -Sensor im kontinuierlichen Betrieb. Wird der Grenzwert für CH_4 von 50 % der unteren Explosionsgrenze (UEG) bzw. die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) für H_2S von 10 ppm überschritten schaltet sich die Anlage stromlos und ein Warnsignal wird ausgegeben.

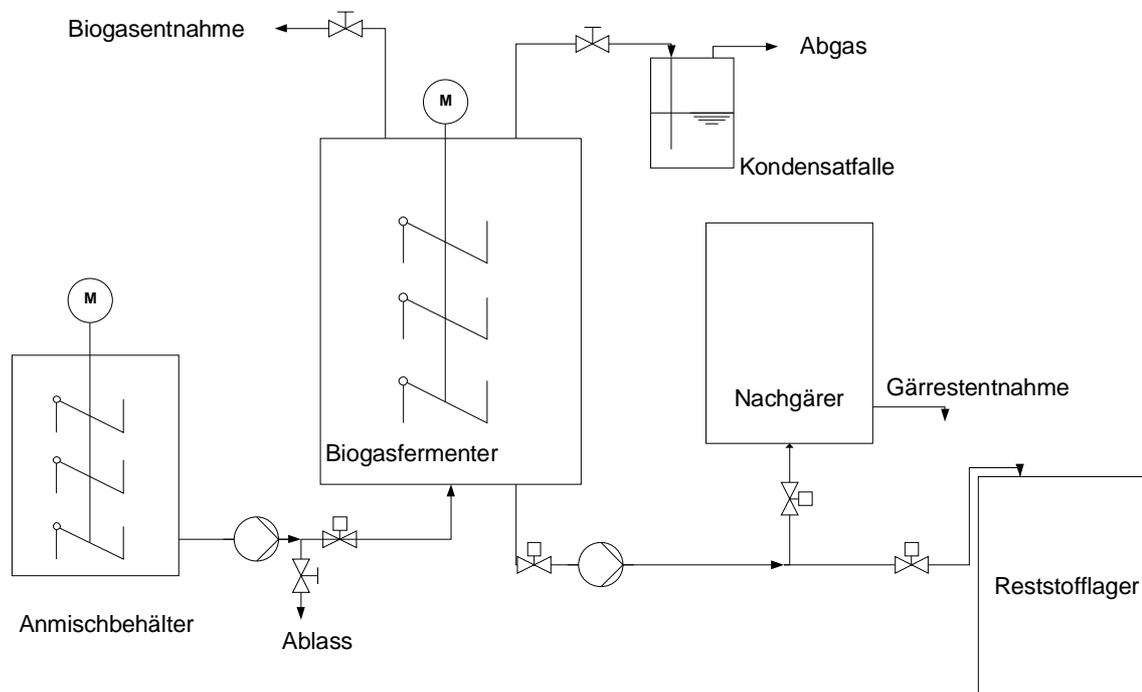


Abb. 3-2: Fließbild der Biogasanlage

3.1.6 Substrate für die Biogasproduktion

Für die Biogasproduktion werden dem Fermenter Bestcorn FV, deuka Kornmast 130, Maissilage und synthetisches Methionin zugeführt. Die Handelsnamen Bestcorn FV und Kornmast 130 bezeichnet Kornfuttermischungen für Mastschweine der BestCorn Produktions GmbH bzw. Deutsche Tiernahrung Cremer GmbH. Methionin ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$) wird als stark schwefelhaltiger Amino-Komplex dem Substrat beigemischt um die H_2S -Produktion zu erhöhen. Die Firma Evonik

Industries stellt DL-Methionin als Futtermitteladditiv her. Bei der Maissilage handelt es sich um einen Feinschnitt der gesamten Maispflanze, welche von dem ortsansässigen Landwirt Mintert bezogen wird. In der Praxis wird die Silage als Futtermittel sowie zur Biogasproduktion eingesetzt. Die Zusammensetzungen der Substrate nach Herstellerangaben sind **Tab. 3-1** zu entnehmen.

Tab. 3-1: Zusammensetzung der Substrate zur Biogasproduktion

	Maissilage	Bestcorn FV	DL-Methionin	Kornmast 130
TS-Gehalt [%]	33	94	99	87
oTS-Gehalt [%]	96	95	99	95
Rohfett [%]	3,0	3	-	3
Rohprotein [%]	8,4	17	100	17
Kohlenhydrate [%]	74	74,5	-	75

3.2 Aufbau der biologischen Entschwefelungsanlage

Die biologische Entschwefelungsanlage besteht aus einem Biowäscher sowie einem Belebungsbecken. Ein Fließbild der Anlage ist in **Abb. 3-4** dargestellt. Der Biowäscher wird in dem Versuchsaufbau als Gegenstromfallfilmabsorber betrieben. Als Waschflüssigkeit wird der Gärrest aus dem Fermenter der Biogasproduktion eingesetzt. Das Belebungsbecken dient zum Eintrag von Sauerstoff in die Waschflüssigkeit sowie zur Regeneration derselben.

Der Biowäscher besteht aus einem 1,5 Meter langen PVC-Rohr mit einem Innendurchmesser von 40 mm. Rohbiogas- und Waschflüssigkeitsstrom werden im Gegenstrom eingeleitet. Die Waschflüssigkeit wird mit einer Peristaltikpumpe (PD 5006, Firma Heidolph) aus dem Belebungsbecken zum Kopf des Biowäschers gepumpt. Oberhalb des Schaumstoffrührers (**Abb. 3-3**) wird die Waschflüssigkeit durch einen Schlauch mit einem Innendurchmesser von 3 mm eingeleitet. Anschließend fließt die Waschflüssigkeit an Schaumstoffrührer sowie Rohrwand hinab. Die rotierenden Schaumstofflamellen sorgen für einen gleichmäßig verteilten Fallfilm. Die gleichmäßige Verteilung ist über das gesamte Leistungsspektrum der Peristaltikpumpe gewährleistet. Der Fallfilm schafft optimale Lebensbedingungen für die Ansiedlung von schwefeloxidierenden Bakterien in einem Biofilm. Der H_2S wird über den Fließweg im Fallfilm physisorbiert und ist so für die schwefeloxidierenden Bakterien verfügbar. Zur Überprüfung der Biofilmbildung im Biowäscher wird eine 0,2 mm starke PVC-Folie an der Innenseite befestigt. Diese Folie kann bei Bedarf herausgezogen und untersucht werden. In einem weiteren Versuch zur Verbesserung der Oberflächenstruktur wird ein grobmaschiges Schaumgumminetz im Biowäscher montiert (**Abb. 4-28**). Die Maschenweite be-

trägt ca. 4 x 4 mm und 10 x 5 mm. Aus dem Sumpf des Biowäschers fließt die Waschflüssigkeit zurück in das Belebungsbecken. Die Höhenrelation von Biowäscher und Belebungsbecken sind so gewählt, dass nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren immer Waschflüssigkeit im Sumpf des Biowäschers steht. Hierdurch wird verhindert, dass Biogas mit der Waschflüssigkeit in das Belebungsbecken ausgetragen wird.



Abb. 3-3: Schaumstoffrührer zur Erzeugung des Fallfilms

Die Gasleitungen vor und nach dem Biowäscher sind mit Kondensatabscheidern ausgestattet. Dadurch wird ein Verstopfen der Gasleitungen verhindert und ein Feuchtigkeitsschutz der empfindlichen Gasanalysegeräte gesichert. Die Probenahme von Roh- und Reingas erfolgt unmittelbar hinter den Kondensatabscheidern.

Die Einstellung der Fördermenge für die Peristaltikpumpe wird indirekt über die Regulierung der Drehzahl durchgeführt. In Abhängigkeit von dem Innendurchmesser des eingesetzten Schlauchs ergibt sich die Förderleistung der Pumpe. Betrieben wurde die Peristaltikpumpe mit dem Schlauchtyp Pharmed (Firma Heidolph, Innendurchmesser 6,3 mm). Mit dieser Betriebsweise kann die die Peristaltikpumpe einen Volumenstrom zwischen 10,2 und 133 L/h fördern.

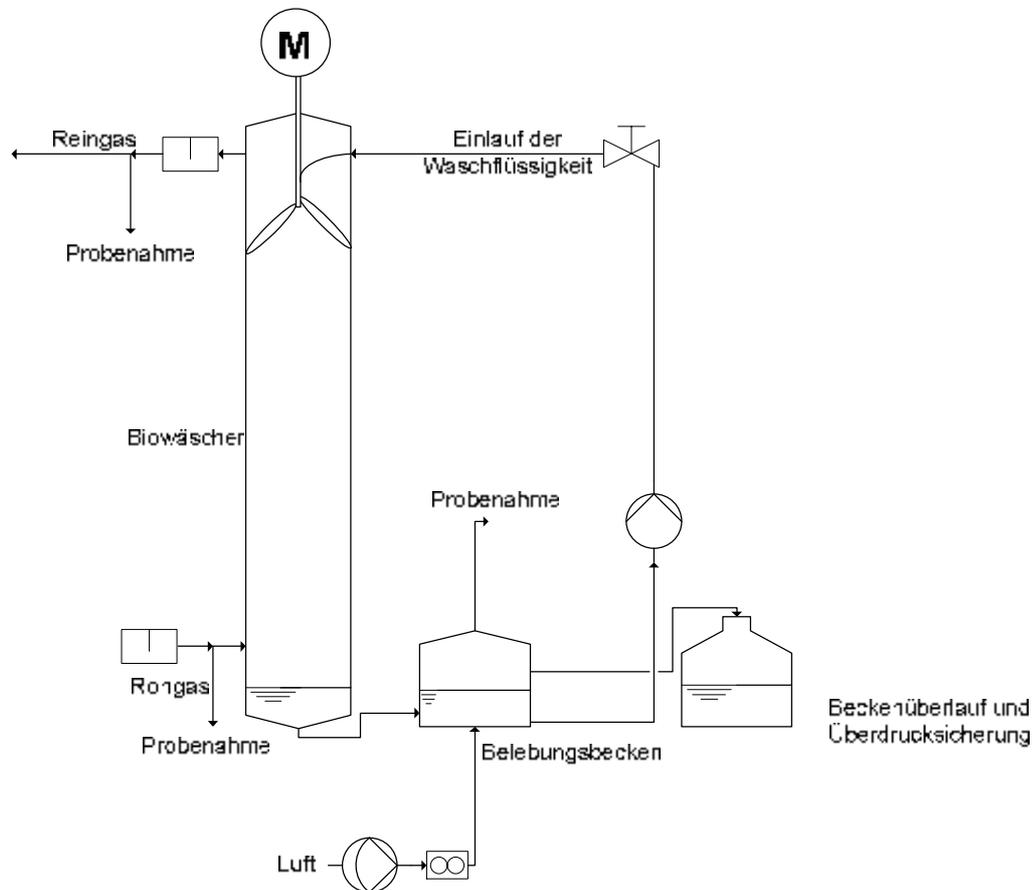


Abb. 3-4: Fließbild von Biowäscher und Belebungsbecken

Das Belebungsbecken (**Abb. 3-5**) besteht aus einer umgebauten 2 L-Laborflasche aus Kunststoff mit einem Schraubverschluss. Bedingt durch die Anordnung des Beckenüberlaufes hat das Belebungsbecken ein Nutzvolumen von 1,2 Liter. Der Beckenüberlauf des Belebungsbeckens ist als Schlauch konstruiert, der in einer mit Wasser gefüllten Flasche endet. Dort kann über den hydrostatischen Druck der Wassersäule ein Überdruck in der Belebung eingestellt werden. Hierzu muss das Belebungsbecken mit dem Schraubverschluss abgedichtet werden. Der für die Oxidation benötigte Sauerstoff wird mittels einer Aquarien-Membranpumpe aus der Außenluft in das System eingetragen. Die Verteilung der Luft erfolgt über einen Lüfterstein im Belebungsbecken. Der Volumenstrom wird über einen Schwabekörperdurchflussmesser abgelesen und mittels eines Ventils geregelt. Die Belüftungsanlage ermöglicht einen Volumenstrom von 1-30 L/h. Die Analyse der Gaszusammensetzung in der Abluft des Belebungsbeckens erfolgt über eine Probenahmestelle. Die Probenahmestelle besteht aus einem verschließbaren Schlauch, welcher in der Mitte des Schraubverschlusses der Flasche befestigt ist. So kann die Abluft bei geschlossenem Belebungsbecken durch den Schlauch abgesaugt werden. Die Messung von pH-Wert und O_2 -Gehalt in der Waschflüssigkeit erfolgen bei geöffnetem Belebungsbecken. Hierzu werden die Sensoren durch die Flaschenöffnung in die Waschflüssigkeit geführt. Ein Überdruck kann bei diesen Messungen nicht erzeugt werden. Die beladene Waschflüssigkeit wird über die Peristaltik-

pumpe abgelassen. Das Befüllen mit frischer Waschflüssigkeit erfolgt durch die obere Gefäßöffnung.

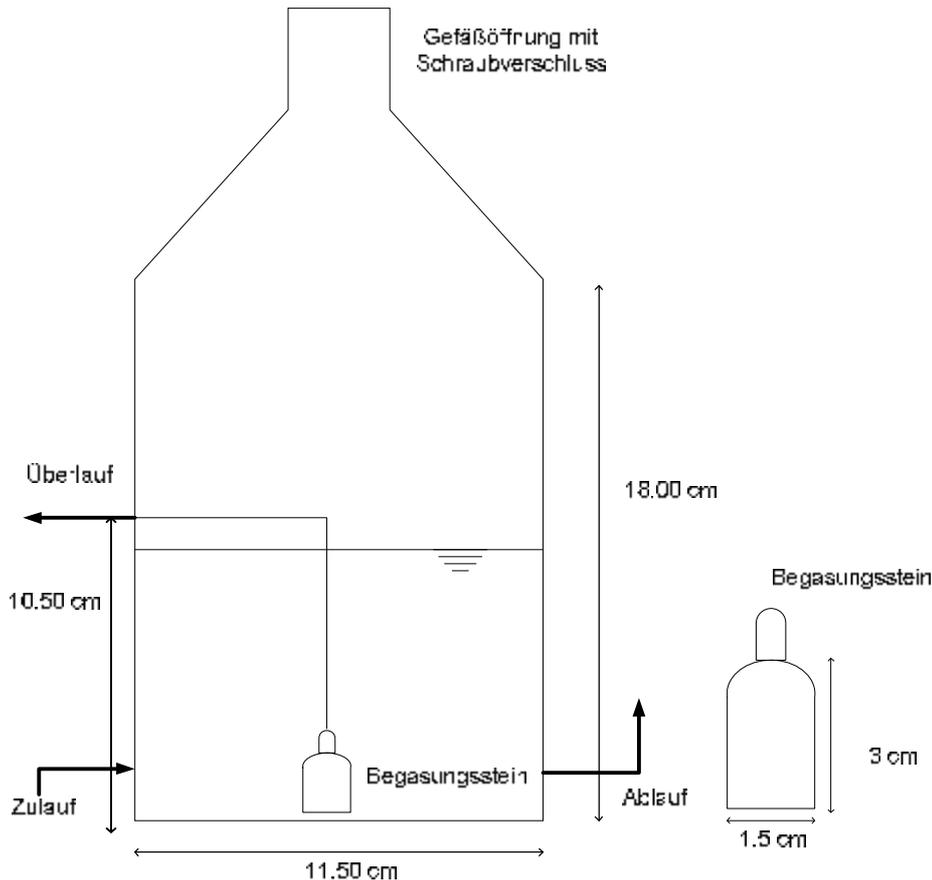


Abb. 3-5: Schematische Darstellung des Belebungsbeckens

3.3 Analytik

3.3.1 Bestimmung des pH-Wertes

Die Überwachung des pH-Wertes und der Temperatur im Belebungsbecken erfolgt mit einem mobilen pH-Meter der Firma WTW (pH 320). Parallel wird das Redox-Potential erfasst. Die Messung erfolgt punktuell über den Tag verteilt. Hierzu wird der Schraubverschluss des Belebungsbeckens entfernt und die Messelektrode in die Waschflüssigkeit getaucht.

3.3.2 Bestimmung der O₂-Konzentration in der Waschflüssigkeit

Der O₂-Gehalt in der Waschflüssigkeit wird mit einem O₂-Sensor der Firma WTW (Oxi 320) gemessen und in mg/L ausgegeben. Parallel dazu wird ebenfalls die Temperatur im Medium in Grad Celsius erfasst. Der Sensor wird ebenfalls bei geöffnetem Belebungsbecken in die Waschflüssigkeit getaucht.

3.3.3 Bestimmung der Gasanteile im Biogas

Der Biogasmonitor 2000 (BM 200) ist ein tragbarer Gasanalysator der Firma ansyco. Das Gerät bestimmt den Gasanteil an CH₄, CO₂, O₂ und H₂S. Die Messung von CH₄ und CO₂ erfolgt mittels der Infrarotmethode. Hierbei wird die Extinktion bei der für das Gas spezifischen Wellenlänge gemessen. Für Kohlenwasserstoffe wird bei einer analytischen Wellenlänge von 3,41 µm gemessen und für Kohlenstoffdioxid bei 4,29 µm. Die Bestimmung der O₂- und H₂S-Konzentrationen erfolgt durch elektrochemische Zellen. Bei diesem Messprinzip reagiert die Gaskomponente mit einem Elektrolyt und gibt Elektronen frei. Über den gemessenen Stromfluss wird die Konzentration bestimmt. Das Verfahren unterliegt einer stärkeren Alterung als die stabile Infrarotmessung. Bei einer Zell-Lebensdauer von ein bis zwei Jahren ist eine halbjährliche Kalibrierung notwendig. Das Fördervolumen der integrierten Probenahmepumpe liegt bei 18 L/h. Die Messgenauigkeit des BM 2000 ist in **Tab. 3-2** gezeigt. Es ist zu sehen, dass insbesondere bei höheren Konzentrationen der Gaskomponenten CH₄ sowie CO₂ die Genauigkeit abnimmt. Daher ist der BM 2000 nur für eine Grobanalyse des Biogases geeignet.

Tab. 3-2: Messgenauigkeit des BM 2000

Messkomponente	CH ₄ [Vol.-%]	CO ₂ [Vol.-%]	O ₂ [Vol.-%]	H ₂ S [ppm]
Messbereich	0-100	0-100	0-25	0-5.000
	Fehlergrenzen [Vol.-%]			Querempfindlichkeit gegen NO _x bis zu 20 %
0-5 [Vol.-%]	±0,5	±0,5	±1	
5-15 [Vol.-%]	±1,0	±1,0	±1	
>15 [Vol.-%]	±3,0	±3,0	±1	

Dräger-Röhrchen

Aufgrund der Schwankungsbereiche des Biogasmonitors erfolgt eine Messung der H₂S-Konzentration im Reingas mit Dräger-Röhrchen. Diese Glasröhrchen sind mit einem Cu²⁺ beladenen Granulat gefüllt. In Verbindung mit H₂S kommt es zu folgender Reaktion:



Das schwarze Kupfersulfid (CuS) wird auf der Skala sichtbar und die gemessene H₂S-Konzentration kann abgelesen werden. Die verwendeten Röhrchen haben einen Messbereich von 10 bis 200 ppm bei einem Pumpen-Hub, bzw. 1 bis 20 ppm H₂S bei zehn Pumpen-Hüben. Zur Messung des Rohgases werden Röhrchen mit einem Messbereich von 100-2000 ppm verwendet. Durch die Verwendung ei-

ner Dräger-Handpumpe wird ein definiertes Gasvolumen durch die Röhren gezogen. Mit dieser Methode kann schnell eine recht genaue (Standardabweichung bis 10 %) H_2S -Konzentration ermittelt werden.

3.3.4 Kontinuierliche H_2S -Messung im Reingas

Zur Erfassung einer H_2S -Ganglinie im Reingas wird ein Gasdatenlogger der Firma App-Tek eingesetzt (**Abb. 3-6**). Der elektrochemische H_2S -Sensor hat einen Messbereich von 0-1000 ppm. Parallel wird die Gastemperatur im Bereich von -20 bis 50 °C erfasst. Der integrierte Speicher hat eine Kapazität von 42.000 Datensätzen bei einem Speicherungsintervall von 1 bis 3.600 Daten pro Stunde.



Abb. 3-6: OdaLog Gas Logger (App-Tek 2007)

3.3.5 Chemische Analyse der Waschflüssigkeit

Der Sulfatgehalt der Waschflüssigkeit wird durch Ionenchromatographie (IC) mit dem IC 820 von Metrohm bestimmt. Die Analyse erfolgt getrennt nach elementarem Schwefel im Feststoff und in der Flüssigphase gelöstem Sulfat. Hierzu wird die Probe aus der Belebung zunächst gefiltert. Mittels IC wird die Konzentration an gelöstem Sulfat in der Probe bestimmt.

Der abfiltrierte Feststoff der Probe wird eingetrocknet und in 100 mL Lösung (3,2 mmol/L NaCO_3 ; 1 mmol/L NaHCO_3) resuspendiert. Nach Aufschluss der Probe wird die Sulfatkonzentration ebenfalls mittels IC bestimmt. Aus der molaren Masse von Schwefel wird anschließend der Gehalt an elementarem Schwefel im Feststoffanteil aus der Sulfatanalyse berechnet.

3.3.6 Bestimmung der Pufferwirkung

Bedingt durch gelöste Carbonate verfügt die Waschflüssigkeit über eine Pufferwirkung. Es kann somit eine bestimmte Menge an Protonen aufgenommen werden, bevor eine wesentliche Änderung des pH-Wertes auftritt. Beim anaeroben Abbau kann es infolge der Stoffwechselprodukte zur Akkumulation organischer Säuren im

Fermenter kommen. Aufgrund der Pufferkapazität ist die Säurezunahme nicht durch die Messung des pH-Werts feststellbar. Erst wenn die Pufferkapazität erschöpft ist, fällt der pH-Wert rasch ab. Um diesem Effekt vorzubeugen, wird in der Bioanalytik der FOS/TAC-Wert ermittelt. Dieser ist das Verhältnis von flüchtigen, organischen Säuren (FOS) zur alkalischen Pufferkapazität (TAC). Ein Anstieg des FOS/TAC deutet auf eine Versäuerung hin, welche zur Hemmung des Abbauprozesses führen kann.

Der FOS/TAC-Wert spielt für den Betrieb des Biowäschers keine Rolle. Da aber bei der biologischen Entschwefelung Sulfat als Stoffwechselendprodukt entsteht, welches das Medium versäuert, ist die Pufferwirkung der Waschflüssigkeit von besonderer Bedeutung. Durch den TAC-Gehalt kann zum einen der Biowäscher länger mit stabilem pH-Wert betrieben werden. Zum anderen kann, bedingt durch die pH-Wert Abhängigkeit, mehr H_2S in der Waschflüssigkeit gelöst werden.

Die Bestimmung der Pufferwirkung in der Waschflüssigkeit erfolgt durch Säure-Base-Titration. Nach DIN 38 409-H7 wird die Säurekapazität $K_{S; 4,3}$ (Gl. 3-2) von Wasser mit Salzsäure (HCl) bis pH 4,3 titriert. Bei diesem pH-Wert ist die gesamte Pufferkapazität der Lösung verbraucht.

$$K_{S;4,3} [\text{mmol/L}] = \frac{V_{HCl} \cdot c_{HCl} [\text{mol/L}] \cdot 1000 [\text{mmol/mol}]}{V_{Probe} [\text{mL}]} \quad \text{Gl. (3-2)}$$

Dieser Wert kann noch mit der Molmasse von Hydrogenkarbonat multipliziert werden, um die Konzentration an HCO_3^- in der Waschflüssigkeit zu ermitteln.

Der TAC für anaerobe Prozesse wird durch Titration bis pH 5 wie folgt ermittelt [46], [47]:

$$TAC = \frac{V_{Säure} [\text{mL}] \cdot c_{Säure} [\text{mol/L}] \cdot 1000 [\text{mmol/mol}] \cdot M_{CaCO_3} [\text{mg/mmol}]}{V_{Probe} [\text{mL}]} \quad \text{Gl. (3-3)}$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Rohgasproduktion im Fermenter

Das für die biologische Entschwefelungsanlage benötigte Biogas wurde in einem 200 L-Biogasfermenter produziert. Der Fermenter wurde mit einem Rührwerk kontinuierlich durchmischt. Während der gesamten Versuchsdurchführung sollte der Fermenter mit einer Temperatur von 42 °C gefahren werden. Diese Temperatur wurde gewählt um eine gute Reaktionsgeschwindigkeit des Abbauprozesses zu gewährleisten und somit die benötigte hydraulische Verweilzeit gering zu halten [48]. Aufgrund von Steuerungsproblemen mit der Heizanlagensteuerung kam es jedoch zu Temperaturschwankungen. So wurde der Biogasfermenter teilweise mit Temperaturen zwischen 37 und 50 °C gefahren.

Als Substrat für den Biogasfermenter wurden Bestcorn FV, Kornmast 130, Maissilage sowie die schwefelhaltige Aminosäure Methionin eingesetzt. Die genauen Zusammensetzungen der Substrate sind in Kapitel 3.1.6 aufgeführt. Die Berechnung des Biogasertrags aus den eingesetzten Substraten erfolgte durch die Umsatzformel nach Boyle (Kapitel 2.3, Gl. 2-3). Berechnungsgrundlage für die Umsatzformel war der Gehalt an Kohlenhydraten, Fetten und Proteinen. **Tab. 4-1** zeigt die theoretisch erreichbare Biogasausbeute der Substrate pro kg_{OTS} sowie den CH_4 - und H_2S -Gehalt.

Tab. 4-1: Biogaserträge der Substrate nach Boyle

Substrat	Gasertrag [L/kg _{OTS}]	CH ₄ -Gehalt [%]	H ₂ S-Gehalt [ppm]
Maissilage	744	50	5.000
Bestcorn FV Kornmast 130	800	49	10.000
Methionin	1080	39	142.900

Die Umsatzformel legt zugrunde, dass die gesamte Masse an Substrat zu Biogas umgesetzt wird. In der Praxis wird jedoch ein Teil des Substrats von den Bakterien zur Neubildung von Biomasse genutzt.

Auch die Verweilzeit des Substrats im Biogasfermenter ist aus wirtschaftlichen Überlegungen in der Praxis für einen vollständigen Abbau nicht lang genug. Daher können diese theoretischen Maximalwerte nicht erzielt werden. Dies gilt insbesondere für den H_2S -Gehalt, da sich H_2S in der schwach alkalischen Fermentationsbrühe gut löst und nicht vollständig mit dem Biogasstrom den Fermenter verlässt. (Vgl. Kapitel 2.3 und 2.5.4).

In der Literatur liegt die maximale Faulraumbelastung, ab der es zu einer Versäuerung des Fermenters kommen kann, bei $4 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3\text{d})$ [4]. Um eine quantitativ maximale Biogasausbeute zu erzielen ohne eine Versäuerung des Biogasfermenter zu verursachen, wurde daher eine Faulraumbelastung von $3,5 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3\text{d})$ gewählt. Für das Faulraumvolumen des Biogasfermenters von $0,2 \text{ m}^3$ berechnete sich somit ein Bedarf von $0,7 \text{ kg}_{\text{oTS}}$ pro Tag.

Im Vorratsbehälter wurde das trockene Substrat mit Leitungswasser angemischt. Um eine gute Pumpfähigkeit des Substrats bei ausreichender hydraulischer Verweilzeit zu gewährleisten wurde ein organischer Feststoffgehalt von $0,1 \text{ kg}_{\text{oTS}}/\text{L}$ im Substrat eingestellt. Für die angestrebte Fütterung ergab sich daher ein täglicher Substratbedarf von 7 L. Aus diesem täglich zugeführten Substratvolumen resultierte eine hydraulische Verweilzeit von 28,5 Tagen. Diese Verweilzeit konnte sowohl für den Substratabbau, als auch für den Biomasserückhalt als ausreichend angesehen werden (Vgl. Kapitel 2.3).

Die Substratmischungen, welche dem Fermenter im Rahmen der Versuche zugefüttert wurden sind in **Abb. 4-1** dargestellt.

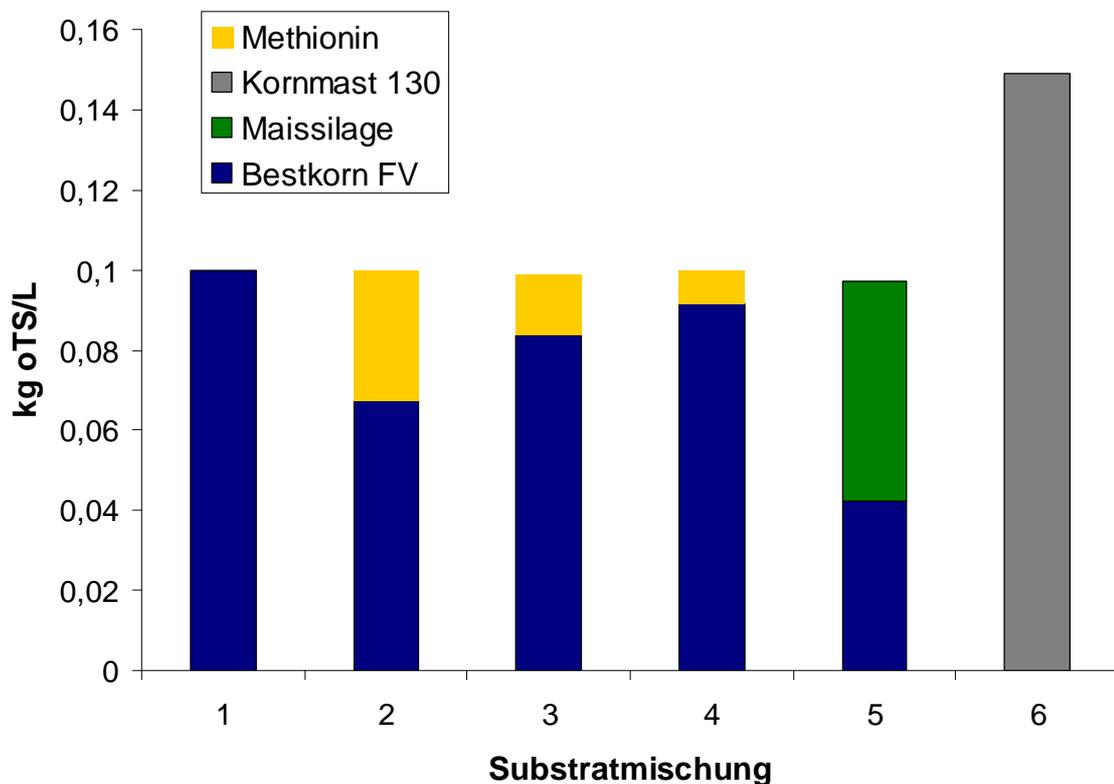


Abb. 4-1: Zusammensetzung der Substratmischungen

Die Erstfüllung des Biogasversuchsfermenters erfolgte durch Beimpfung mit 120 L Gärrest einer landwirtschaftlichen Biogasanlage (Dorsten-Lembeck). Mit dem Gärrest der 1000 m^3 Anlage konnte sichergestellt werden, dass für ein erfolgreiches Anfahren des 200 L-Biogasfermenters Bakterien in ausreichender Konzentration vorhanden waren.

Zu Beginn der Versuche wurde der Biogasfermenter mit Bestcorn FV als Substratquelle angefahren (Substratmischung 1). Die Faulraumbelastung wurde innerhalb der ersten 13 Tage kontinuierlich von 0,5 auf 3,5 $\text{kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3\text{d})$ gesteigert. Das produzierte Gasvolumen konnte zu diesem Zeitpunkt aufgrund von technischen Problemen mit der Gasuhr noch nicht erfasst werden. Nach der allgemeine Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$ für Proteine liegt der Schwefelmassenanteil bei 7,8 %. Das eingesetzte Mastfutter Bestcorn FV, mit einem Proteinanteil von 17 %, hat rechnerisch einen Schwefelgehalt von 1,33 %. Somit lag die dem Biogasfermenter bei einer Faulraumbelastung von 3,5 $\text{kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3\text{d})$ zugeführte Schwefelmenge bei 9,31 g/d. Gasanalysen mit dem Biogasmonitor BM 2000 ergaben, dass die H_2S -Konzentration im Biogas unter diesen Bedingungen maximal bei 320 ppm lag. Eine H_2S -Konzentration von 3000 ppm, welche für die Rohgasbeschickung der Entschwefelungsanlage angestrebt wurde, konnte mit dem Substrat nicht erzielt werden.

Um die H_2S -Rohgaskonzentration auf das Niveau von landwirtschaftlichen Anlagen von ca. 3000 ppm anzuheben, wurde dem Substrat die Aminosäure Methionin zugegeben. Die Aminosäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ (Methionin) besitzt einen Schwefelmassenanteil von 19,6 %. Am 16.06. wurde auf die Fütterung der Substratmischung 2 (32 g/L Methionin und 66 g/L Bestcorn FV) umgestellt. Die Faulraumbelastung wurde auf 1,0 $\text{kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3\text{d})$ reduziert und dem Fermenter somit eine Schwefelmenge von 14,01 g zugeführt.

24 h nach der ersten Fütterung wurde eine H_2S -Konzentration von 610 ppm im Biogas gemessen. Die Faulraumbelastung wurde auf 2,0 $\text{kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3\text{d})$ erhöht und 28,20 g Schwefel zugeführt. Bei der folgenden Gasmessung 20 h später wurde eine H_2S -Gaskonzentration von 3400 ppm gemessen. Anschließend wurde die gleiche Menge an Substrat zugefüttert (30,90 g S). Nach 5 h stieg die gemessene H_2S -Konzentration im Biogas auf 4500 ppm an. Weitere 24 h nach der letzten Fütterung lag die gemessene H_2S -Gaskonzentration oberhalb von 5000 ppm und konnte mit der zur Verfügung stehenden Messtechnik nicht mehr quantifiziert werden. Daraufhin wurde die Fütterung eingestellt. Um den H_2S -Gehalt abzuschätzen, wurde das Berechnungsmodell zur H_2S -Produktion eingesetzt (vgl. Kapitel 2.3). Die Darstellung der Berechnungsergebnisse folgt am Ende dieses Kapitels. Ab dem 22.06. wurde der Methioningehalt im Substrat auf 15 g/L reduziert (Substratmischung 3) und die Fütterung mit einer Faulraumbelastung von 2,5 $\text{kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3\text{d})$ fortgesetzt. Da die H_2S -Gaskonzentrationen außerhalb des messbaren Bereichs von 5000 ppm lagen, wurde der Methioningehalt im Substrat ab dem 26.06. weiter auf 10 g/L reduziert (Substratmischung 4). Die Faulraumbelastung wurde hierbei auf 3 $\text{kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3\text{d})$ gesteigert. Der H_2S -Gehalt im Biogas lag jedoch weiterhin im Bereich oberhalb von 5000 ppm. Um die hohe H_2S -Konzentration im Biogas zu reduzieren, wurde die Methioninfütterung komplett eingestellt und Maissilage zugefüttert.

Maissilage hat mit einem Proteingehalt von 8,4 % nur einen geringen Schwefelanteil von 0,66 %. Bei der Maissilage handelte es sich um grob geschnittene ganze

Maispflanzen. Um die Pumpfähigkeit des Substrats bei dem gewählten oTS-Gehalt von 100 g/L zu gewährleisten wurde weiterhin Bestcorn FV mitgefüttert. Ab dem 03.07. wurde Substrat mit einer Zusammensetzung von 45 g/L Maissilage und 55 g/L Bestcorn FV eingesetzt (Substratmischung 5). Um den zuvor eingetragenen Schwefel möglichst schnell abzubauen wurde die Faulraumbelastung auf $3,5 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3\text{d})$ erhöht. Bei kontinuierlicher Fütterung mit dieser Substratmischung konnte nach 10 Tagen die H_2S -Konzentration im Biogas auf 4800 ppm reduziert werden. Nach 13 Tagen Betrieb mit der Substratmischung 5 wurde die angestrebte H_2S -Konzentration von 3000 ppm erreicht. Da aufgrund des geringen Schwefelgehalts der Substratmischung 5 die H_2S -Konzentration jedoch nach 21 Tagen weiter auf 1200 ppm absank, wurde das Substrat wieder umgestellt. Das Substrat Bestcorn FV stand nicht mehr in ausreichender Menge zur Verfügung, deshalb wurde für weitere Substratmischungen Kornmast 130 eingesetzt.

Bei dem Substrat Kornmast 130 handelte es sich wie bei Bestcorn FV um ein Kraftfutter für Mastvieh mit dem gleichem Protein-, Fett- und Kohlenhydratgehalt. Als vorteilhaft beim Einsatz von Kornmast 130 erwies sich die feine Mahlung des Substrats. Das Substrat Kornmast 130 konnte im Anmischbehälter ohne Ablagerungen untergemischt werden. Durch die gute Mischbarkeit wurde der oTS-Gehalt in der Substratmischung ohne Verschlechterung der Pumpfähigkeit erhöht. Ab dem 07.09. wurde der oTS-Gehalt auf 150 g/L eingestellt (Substratmischung 6). Durch den geringeren Substratvolumenstrom konnte für die gewählte Faulraumbelastung von $3,5 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3\text{d})$ die hydraulische Verweilzeit auf 42,6 Tage gesteigert werden. Unter diesen Bedingungen konnte durch den Einsatz von Kornmast 130 die H_2S -Konzentration im Biogas in einem Bereich von 2200 bis 3000 ppm gehalten werden. Das täglich produzierte Biogasvolumen lag bei 420 L.

Die im Vergleich zu Bestcorn FV deutlich höhere H_2S -Ausbeute bei gleichem Proteingehalt ist vermutlich auf die Überlastung während der Methioninfütterung zurückzuführen. Es ist anzunehmen, dass es durch den hohen Schwefelgehalt im Biogasfermenter zu einer starken Vermehrung der sulfatreduzierenden Bakterien kam. Diese Bakterien waren nun dazu in der Lage mehr Schwefel aus dem Substrat zu H_2S umzusetzen. Die biologische Entschwefelungsanlage wurde kontinuierlich mit dem produzierten Biogas der unterschiedlichen Substrate beschickt. Die weitergehende Bilanzierung der Entschwefelungsanlage wurde während der optimierten Rohbiogasproduktion aus der Kornmast 130 Substratmischung durchgeführt.

Berechnung des hohen H_2S -Gehalts im Rohgas

Wie erwähnt, wurde dem Fermenter die Aminosäure Methionin zugefüttert. Da Methionin einen hohen Schwefelanteil besitzt sollte durch die Zugabe die H_2S -Ausbeute gesteigert werden. Die eingesetzte Menge an Methionin war jedoch mit 32 g/L zu hoch angesetzt. Der gewählte Substratdurchsatz von 4 L/d erzeugte einen starken Anstieg der H_2S -Produktion. Der überhöhte Methioningehalt im Fermenter führte zu einer H_2S -Rohgaskonzentration, welche mit der zur Verfügung

stehenden Messtechnik nicht mehr erfasst werden konnte. Um eine Größenordnung für die Belastung zu bestimmen, wurden die Substrat- und Anlagenparameter in das Berechnungsschema zur H_2S -Produktion [3] eingesetzt. Aus der allgemeinen Summenformel $C_{13}H_{25}O_7N_3S$ für Proteine wurde ein Schwefelmassenanteil von 7,8 % berechnet. Das Protein $C_5H_{11}NO_2S$ (Methionin) besitzt einen Schwefelmassenanteil von 19,6 %. Der Proteinanteil der Substratkomponente Bestcorn lag bei 17 %. Aus diesen Zusammensetzungen ist in **Tab. 4-2** der resultierende Schwefelgehalt für das mit Methionin angereicherte Substrat dargestellt. Um den Spitzenwert in der H_2S -Produktion zu ermitteln ist hier die Substratmischung 2 mit der höchsten Methioninzugabe von 32 g/L dargestellt. Die täglich dem Fermenter zugeführte Menge wurde aus dem Fütterungsvolumen von 4 L/d ($B_R = 2 \text{ kg}_{\text{OTS}}/(\text{m}^3\text{d})$) bestimmt.

Tab. 4-2: Schwefelgehalt des mit Methionin angereicherten Substrates

	Methionin	Bestcorn	Gesamt Schwefelgehalt
[g/L]	32	66	7,05
[g/d]	128	264	28,20

Für diese Substratmischung bei einer Faulraumbelastung von $2,0 \text{ kg}_{\text{OTS}}/(\text{m}^3\text{d})$ lag der rechnerische Biogasertrag bei 333 L/d. Über die Parameter der Anlage und der Substratzusammensetzung wurde eine Belastung von 23.254 ppm H_2S im Rohbiogasstrom berechnet. Die genaue Darstellung der Berechnung befindet sich im Anhang. Dieser Wert diente bei der Untersuchung der biologischen Entschwefelung während der Überlastung als maßgebende Konzentration, da mit der zur Verfügung stehenden Messtechnik keine verwendbaren Messwerte erfasst werden konnten.

4.2 Belebungsbecken und Gärresteigenschaften

4.2.1 O_2 -Eintrag

Das Belebungsbecken wurde in dem biologischen Entschwefelungsverfahren eingesetzt, um Luftsauerstoff in der Waschflüssigkeit zu lösen. Gelöstes O_2 wurde von den Schwefelbakterien benötigt, um H_2S zu oxidieren. Bei der Betrachtung des Belebungsbeckens war daher der O_2 -Eintrag in die Waschflüssigkeit ein wichtiger Betriebsparameter. Die Waschflüssigkeit bestand aus dem Gärrest des Biogasfermenters. Da es sich bei dem Gärrest um eine Elektrolytlösung handelt, ist davon auszugehen, dass weniger O_2 gelöst werden kann als in reinem Wasser. Um die O_2 -Sättigungsgrenze der Waschflüssigkeit zu bestimmen, wurde der O_2 -Gehalt im Belebungsbecken bei zugeschalteter Belüftung gemessen. Der Einfluss

O_2 -zehrender Abbauprozesse wurde möglichst gering gehalten, indem die Messungen bei deaktiviertem Biowäscher erfolgten. Die Messungen des O_2 -Gehaltes bei einer Belüftungsrate von 20 L/h und ruhender Waschflüssigkeit bei Betriebstemperaturen um 20 °C sind in **Abb. 4-2** dargestellt. Die Temperatur der Waschflüssigkeit im Belebungsbecken konnte nicht geregelt werden und unterlag somit dem Einfluss der Umgebungstemperatur. Die O_2 -Sättigung von reinem Wasser (bei atmosphärischen Bedingungen), im Diagramm als schwarze Linie dargestellt, wird im Versuchsaufbau nicht erreicht. Bei allen Messungen entspricht der O_2 -Gehalt etwa 70 % der Sättigungsgrenze in reinem Wasser. Dies ist auf die Zusammensetzung der belebten Waschflüssigkeit zurückzuführen, welche als Elektrolytlösung eine geringere O_2 -Löslichkeit besitzt. Die blaue Linie stellt die verringerte O_2 -Löslichkeit in der Waschflüssigkeit aus einer Interpolation der Messpunkte dar.

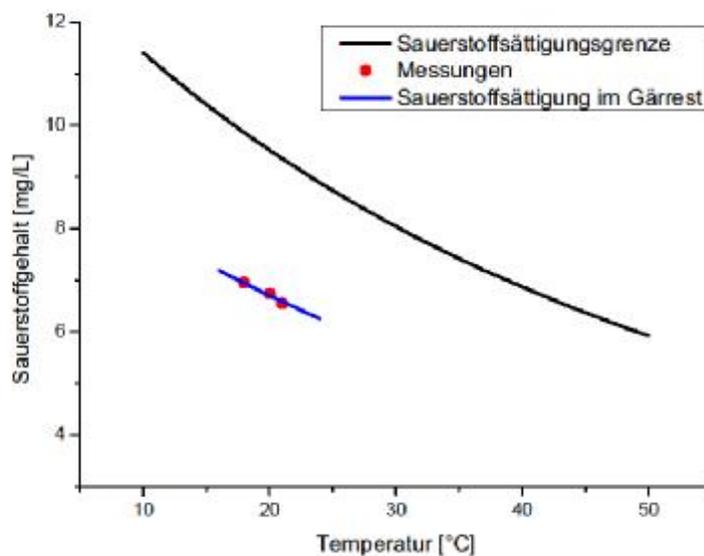


Abb. 4-2: Messungen des O_2 -Eintrags im Belebungsbecken im Vergleich zur Sättigungsgrenze von reinem Wasser

Um den theoretischen O_2 -Eintrag für unterschiedliche Belüftungsraten zu bestimmen, wurde das Stoffübergangsmodell für Blasensäulen aus Kapitel 2.3.5 verwendet. Für die Berechnung des O_2 -Eintrags nach Gl. 2-34 wurden folgende Werte zugrunde gelegt. Für den Diffusionskoeffizienten von O_2 in Wasser wurde auf Literaturwerte zurückgegriffen [49].

Sridhar [50] hat den Einfluss organischer Belastungen in Abwässern auf die Oberflächenspannung untersucht. Für die Oberflächenspannung von Rindergülle mit einem TS-Gehalt von 1 g/L wurde in dieser Untersuchung ein Wert von 0,0703 N/m ermittelt. Dies entsprach einer Abnahme der Oberflächenspannung um 2 % gegenüber dem Vergleichswert von destilliertem Wasser. Da diese Abweichung als sehr gering angesehen werden konnte und keine exakten Werte für die eingesetzte Waschflüssigkeit zur Verfügung standen, wurde für die Oberflä-

chenspannung vereinfacht der Literaturwert von reinem Wasser angesetzt [51]. Die kinematische sowie dynamische Viskosität wurde aus dem ermittelten TS-Gehalt bestimmt [40]. Die Bestimmung der Dichte erfolgte über das Abwiegen von zwei Litern Waschflüssigkeit.

σ : 0,0727 N/m (Oberflächenspannung von Wasser bei 20 °C)

η : 0,00858 Pa·s

ν : $8,58 \cdot 10^{-6}$ m²/s

ρ_f : 1000 kg/m³ (Gemessene Dichte der Waschflüssigkeit bei 20 °C)

ρ_g : 1,204 kg/m³ (Dichte von Luft bei 20 °C)

d_{col} : 0,126 m (Durchmesser des Belebungsbeckens)

D_{gf} : $2,4 \cdot 10^{-9}$ m²/s (Diffusionskoeffizient von O₂ in Wasser)

In der **Tab. 4-3** sind die berechneten Kenngrößen für Blasensäulen dargestellt. Die Gasleerrohrgeschwindigkeit v_g wurde aus dem Gasvolumenstrom sowie der Bodenfläche im Belebungsbecken (13,23 cm²) ermittelt. Aus dem Diagramm der **Abb. 2-10** konnte so das Strömungsprofil der Blasen abgelesen werden. Der relative Gasgehalt ε_g , welcher die Phasenanteile sowie die Verweilzeit kennzeichnet, wurde nach Akita und Yoshida [44] (Gl. 2-32) berechnet. Über den Gasgehalt konnte anschließend der volumetrische Stoffübergangskoeffizient (k_{La} -Wert) nach Gl. 2-34 berechnet werden. Diese Gleichung stellt eine konservative Abschätzung des Stoffübergangs auf einer empirischen Datengrundlage unterschiedlicher Stoffsysteme dar. Der k_{La} -Wert ist ein Maß für die tatsächlich in ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen übertragbare O₂-Menge und kennzeichnet somit die Effizienz des O₂-Übergangs. Zusammengesetzt wird der k_{La} -Wert aus dem Stoffdurchgangskoeffizienten k_L sowie der spezifischen Phasengrenzfläche a . Der k_{La} -Wert dient der Vergleich- und Bewertbarkeit von Belüftungseinrichtungen in biotechnologischen Anlagen.

Tab. 4-3: Stoffübergangskoeffizienten im Belebungsbecken bei unterschiedlichen Belüftungsraten

Gasvolumenstrom [L/h]	v_g [m/s]	Blasenströmung	ε_g [-]	k_{La} [1/s]
50	0,00105	homogen	0,0031021	$4,42 \cdot 10^{-4}$
25	0,00053	homogen	0,00155105	$2,06 \cdot 10^{-4}$
20	0,00042	homogen	0,00124084	$1,61 \cdot 10^{-4}$
15	0,00032	homogen	0,00093063	$1,18 \cdot 10^{-4}$
10	0,00021	homogen	0,00062042	$7,52 \cdot 10^{-5}$
5	0,00011	homogen	0,00031021	$3,51 \cdot 10^{-5}$

Die Ermittlung des O_2 -Stoffstroms erfolgte nach Gl. 2-35. In **Abb. 4-3** ist der O_2 -Eintrag in Abhängigkeit zur Temperatur aufgetragen. Diese Werte beziehen sich auf die Annahme, dass noch kein O_2 in der Waschflüssigkeit gelöst ist ($c = 0$ mg/L). Je weiter sich die O_2 -Konzentration der Sättigungsgrenze annähert, desto geringer wird die Affinität zur O_2 -Aufnahme und somit sinkt auch der O_2 -Eintrag. Es wurde nur der O_2 -Eintrag aufgrund der Blasenströmung betrachtet, Stoffeinträge über die Flüssigkeitsoberfläche bleiben unberücksichtigt. Die Berechnungen und Werte und Zwischenwerte befinden sich im Anhang.

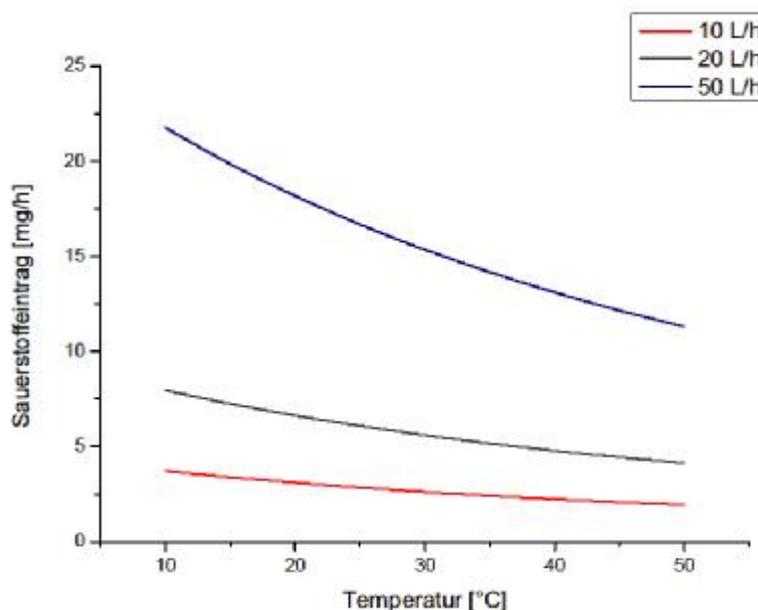


Abb. 4-3: O_2 -Eintrag in das Belebungsbecken für die Belüftungsraten 10, 20 und 50 L/h

4.2.2 Pufferwirkung des Gärrestes

Die Pufferwirkung des Gärrestes ist eine entscheidende Einflussgröße für die langfristige Stabilität des Absorptionsvorgangs im Biowäscher. Die Versäuerung der Waschflüssigkeit durch gebildetes Sulfat und gelöstes Sulfid wurde durch die Carbonate sowie weitere alkalische Salze in der Waschflüssigkeit abgepuffert. Die ungelösten Feststoffe im System steigerten die Pufferwirkung ebenfalls. Daher wäre für die Abschätzung der rein alkalischen Pufferkapazität (TAC) eine filtrierte Probe notwendig. Der Biowäscher wurde jedoch mit dem unbehandelten Gärrest betrieben und die erhöhte Pufferwirkung war ein vorteilhafter Effekt. Daher erfolgte die Titration ebenfalls mit dem unbehandelten Gärrest. Die puffernden Carbonate sind bei einer Titration bis pH 5 verbraucht [46], [47]. Da H_2S bei pH 5 fast nur noch undissoziiert vorliegt, ist dies der untere Grenzwert für den Betrieb des Biowäschers.

Abb. 4-4 zeigt das Ergebnis der Titration mit 0,5 mol/L Schwefelsäure (H_2SO_4) in 100 mL Gärrest. Dabei wurde nach einer Zugabe von 15,9 ml 0,5 molarer H_2SO_4 der pH-Wert von 5 erreicht. Dies entsprach einer molaren Menge von 7,95 mmol H_2SO_4 . Bezogen auf den Gärrest ergab diese Menge 79,5 mmol H_2SO_4 pro Liter Gärrest.

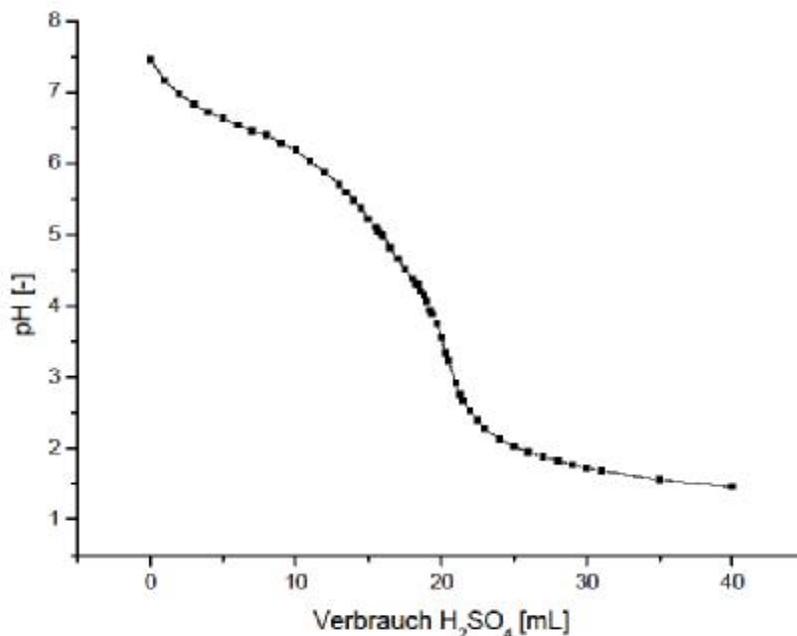


Abb. 4-4: Titrationskurve für die Titration des Gärrestes mit 0,5 mol/L H_2SO_4

Der gleiche Titrationsversuch wurde mit 1 mol/L Salzsäure (HCl) wiederholt. Die Titrationskurve ist in **Abb. 4-5** graphisch aufgetragen. Die Schwankungen am Anfang der Messung sind darauf zurückzuführen, dass die Pufferreaktionen mit der Salzsäure langsamer abliefen. Im Schnitt dauerte es mehrere Minuten zwischen den einzelnen Titrationsschritten, bis sich ein konstanter pH-Wert eingestellt hatte. Ein pH-Wert von 5 wurde bei der titrierten Menge von 16 mL HCl erreicht. Dies

entsprach einer molaren Menge von 16 mmol HCl bzw. 186 mmol HCl pro Liter Gärrest.

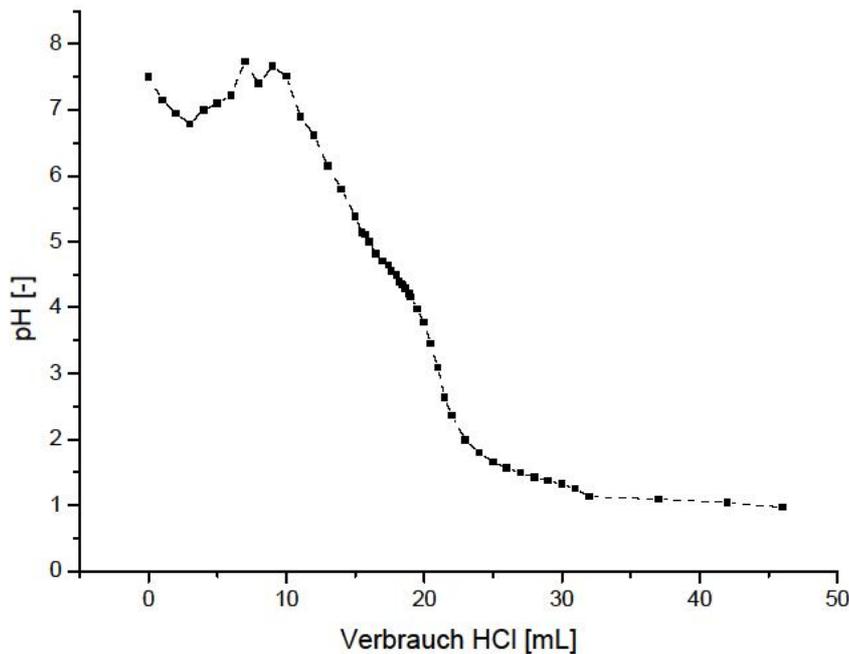


Abb. 4-5: Titrationskurve für die Titration des Gärrests mit 1,0 mol/L HCl

Einfluss der Pufferwirkung auf den Entschwefelungsprozess

Durch die Pufferwirkung wird die H_2S -Löslichkeit in der Waschflüssigkeit verbessert. Im Bereich von pH 6 bis 8 und einem H_2S -Gasanteil von 3000 ppm im Rohgas liegt die HS^- -Konzentration der gesättigten Lösung bei 0,03 bis 3,0 mmol/L. Im Vergleich zu einem ungepufferten System sinkt der pH-Wert durch den Hydrogensulfidgehalt nur geringfügig. Die Versäuerung, bedingt durch die H_2S -Aufnahme, wird demnach fast vollständig abgepuffert und senkt die H_2S -Löslichkeit nur unmaßgeblich.

Des Weiteren kann durch die Pufferwirkung Standzeit der Waschflüssigkeit erhöht werden. Die Waschflüssigkeit erreichte bei einer Konzentration mit 79,5 mmol/L H_2SO_4 einen pH-Wert von 5. Für die Kapazität des Mediums lässt sich eine Oxidation von 2,7 g H_2S pro Liter Waschflüssigkeit zu H_2SO_4 errechnen. Danach ist der Einsatz der Waschflüssigkeit im Biowäscher nicht mehr praktikabel. Die Masse von 2,7 g H_2S entspricht etwa der Fracht in 630 L Biogas bei einer Belastung von 3000 ppm. Bei einer vollständigen Oxidation des H_2S -Gasanteils zu Sulfat könnten demnach mit einem Liter Waschflüssigkeit 630 L Biogas entschwefelt werden. H_2S wird jedoch ebenfalls zu elementarem Schwefel oxidiert. Da elementarer Schwefel den pH-Wert nicht beeinflusst, wird bei der biologischen Entschwefelung dieser Stoffwechselweg bevorzugt. Unter der Voraussetzung, dass die Schwefelbildung überwiegt, kann daher noch deutlich mehr Biogas mit der Waschflüssigkeit ent-

schwefelt werden. Bei einem optimalen Umsatzverhältnis werden 80 % der H_2S -Fracht zu elementarem Schwefel sowie 20 % zu Sulfat (vgl. Kapitel 2.4, **Abb. 2.4**) umgesetzt. Dieses Abbauverhältnis ermöglicht die Entschwefelung von 3150 L Biogas pro Liter Waschflüssigkeit.

4.3 Biowäscher

4.3.1 Fallfilm

Um die H_2S -Fracht aus dem Biogas in der Waschflüssigkeit zu absorbieren, wurde der Biowäscher als Fallfilmabsorber betrieben. Im Folgenden sind die Eigenschaften des Fallfilms für unterschiedliche Volumenströme dargestellt (**Tab. 4-4**). Die Strömungsverhältnisse im Fallfilm wurden, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, berechnet. Zur Viskositätsbestimmung der Waschflüssigkeit wurde der TS-Gehalt zugrunde gelegt. Eine Analyse der Waschflüssigkeit ergab einen TS-Gehalt von 20 g/L. Daraus berechnete sich nach der Empirie von Khongnakorn [40] für Belebtschlamm eine kinematische Viskosität von $\nu = 8,58 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Die als Grundlage der Berechnungen herangezogenen Volumenströme entsprechen dem Leistungsspektrum der eingesetzten Peristaltikpumpe. Die berechneten Kennzahlen für die Ausbildung des Fallfilms auf der hydraulisch glatten PVC-Oberfläche sind in **Tab. 4-4** zusehen. Die Reynolds-Zahl errechnete sich aus dem Verhältnis von Volumenstrom zum Umfang des benetzten Rohres und der kinematischen Viskosität (Gl. 2-21). Sie stellt das Strömungsverhältnis im Fallfilm dar. Aus der Reynolds-Zahl wurde anschließend in Abhängigkeit zur kinematischen Viskosität und der Gravitation die mittlere Fließgeschwindigkeit \bar{w} (Gl. 2-23) sowie die Filmdicke δ (Gl. 2-22) ermittelt. Das Flüssigkeitsvolumen bezieht sich auf den Fallfilm (Filmdicke und Fließfläche), die Verweilzeit resultiert aus der Fließgeschwindigkeit über die Rohrlänge von einem Meter.

Tab. 4-4: *Hydraulik des Fallfilmes in Abhängigkeit vom Volumenstrom der Waschflüssigkeit*

\dot{V} [L/h]	\bar{w} [m/s]	Re [-]	Filmdicke [mm]	Flüssigkeits- volumen [L]	Verweil- zeit [s]
22,17	0,097	5,71	0,50	0,0634	10,30
33,26	0,127	8,57	0,58	0,0726	7,86
44,34	0,154	11,42	0,64	0,0799	6,49
55,43	0,179	14,28	0,69	0,0861	5,59
66,51	0,202	17,13	0,73	0,0915	4,95
77,60	0,224	19,99	0,77	0,0963	4,47
88,68	0,245	22,84	0,80	0,1007	4,09
99,77	0,265	25,70	0,83	0,1047	3,78
110,85	0,284	28,55	0,86	0,1085	3,52
121,94	0,303	31,41	0,89	0,1120	3,31

Die Reynoldszahl liegt in einem Bereich von 5 bis 31 und damit noch deutlich unter der Grenze zum turbulenten Verhalten von $Re = 400$ im pseudolaminaren Bereich. Im dem Bereich kommt es zum Auftreten von Wellen, die Bestimmung der Filmdicke nach Gl. 2-22 ist aber noch hinreichend genau [38]. Nach Kockmann [52] treten jedoch bereits ab einer Reynolds-Zahl von 12,5 bei einem Fallfilm aus Wasser unter Umgebungsbedingungen größere Wellen auf. Kockmann setzte nach einer Korrelation von Brauner [53] für den Bereich der Reynoldszahl von 12,5 bis 250 folgenden Ansatz an (Gl. 4-1).

$$d = \left(\frac{3n_f^2}{8 \cdot g} \cdot Re_f \right)^{1/3} \quad \text{Gl.(4-1)}$$

Demnach wäre ab einer Reynoldszahl von 12,5 bzw. einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 48,52 L/h von einer geringeren mittleren Filmdicke auszugehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch nur Flüssigkeitsvolumenströme bis 44,34 L/h erzeugt. Daher konnte für die hier erzeugten Volumenströme weiterhin von einer laminaren Strömung ausgegangen werden. Sollte in folgenden Untersuchungen jedoch der Volumenstrom erhöht werden, sind die Strömungsverhältnisse zu überprüfen.

4.3.2 Bestimmung der H₂S-Löslichkeit in der Waschflüssigkeit

Wie in Kapitel 2.5.3 beschrieben wurde, kann die H₂S-Löslichkeit in einer Flüssigkeit in Abhängigkeit zum pH-Wert bestimmt werden. In **Abb. 4-6** ist die pH-Wert abhängige Konzentration von H₂S und HS⁻ für eine H₂S-Gasbelastung von 3000 ppm bei 25 °C aufgetragen. Nach dem Löslichkeitsgesetz von Henry liegt die H₂S-Sättigung in Wasser für diesen H₂S-Partialdruck von 304 Pa und 25 °C bei 10 mg/L. Es ist zu erkennen, dass im alkalischen Bereich deutlich bessere Löslichkeiten erzielt werden. Für die frische Waschflüssigkeit mit einem pH-Wert zwischen 7 und 7,5 konnten 15 bis 36 mg/L H₂S gelöst werden. Bei einem Betrieb des Biowäschers im neutralen bis alkalischen Bereich kann die Reinigungsleistung aufgrund der höheren Beladungsfähigkeit der Waschflüssigkeit somit verbessert werden. Entscheidend ist auch, dass der dissoziierte Anteil bei konstantem pH-Wert in der Waschflüssigkeit verbleibt und nicht mehr die toxischen Eigenschaften des H₂S-Gases aufweist [54]. Nach dem Gleichgewichtsgesetz von Henry kommt es bei einer Absenkung des H₂S-Partialdrucks zur Strippung der undissoziierten H₂S-Fraktion. Dies war vor allem während des O₂-Eintrags im Belebungsbecken zu erwarten. Der Effekt ist zu vermeiden, da eine H₂S-Belastung der Abluft des Belebungsbeckens verursacht wird. Für einen möglichst günstigen Absorptions- und Abbauprozess sollte der Biowäscher deshalb in neutralen bis leichtalkalischen Bereich arbeiten.

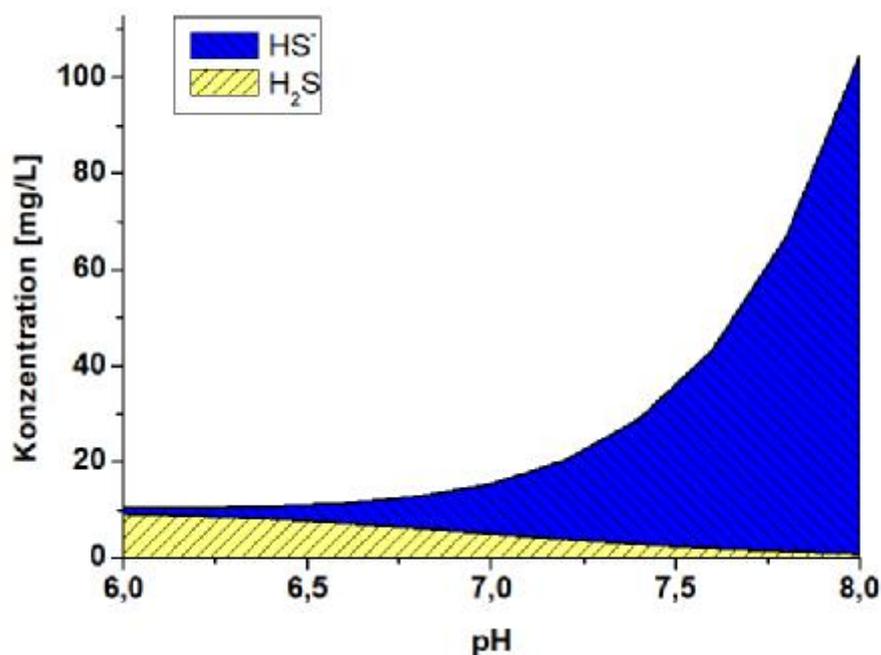


Abb. 4-6: H₂S-Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert für die H₂S-Rohgasbelastung von 3000 ppm bei 25 °C

4.3.3 Gasverweilzeiten und Absorption im Biowäscher

Der Stoffübergang im Biowäscher ist maßgeblich von der Verweilzeit des Biogases und der Löslichkeit in der Waschflüssigkeit abhängig. Die Fließgeschwindigkeit und Verweilzeit des Gasstroms sowie die Verweilzeit der Waschflüssigkeit sind in **Tab. 4-5** gezeigt. Im Rahmen der Untersuchungen wurde der Biowäscher mit einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 33,26 L/h betrieben. Der hier angegebene H_2S -Massenstrom bezieht sich auf eine Rohgasbelastung von 3000 ppm. Für den H_2S -Absorptionsmassenstrom wurden ebenfalls 3000 ppm in der Gasphase sowie pH 7 und 25 °C in der Flüssigphase zugrunde gelegt (vgl. Kapitel 4.3.2). Die Aufnahmefähigkeit des erzeugten Flüssigkeitsvolumenstromes mit 33,26 L/h läge theoretisch bei 512,79 mg/h. Der Diffusionskoeffizient von H_2S in Wasser wurde von Tamimi *et al.* experimentell bestimmt [55] und betrug bei 25 °C $19,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Die Sherwoodzahl (Sh) kennzeichnet als dimensionslose Kennzahl das Verhältnis von effektivem Stoffübergang zur Diffusion.

$$Sh = \frac{k_L L}{D} \quad \text{Gl.(4-2)}$$

Für Sh bei laminarer Strömung ($Re \leq 75$) in einem Fallfilm wurde von Johannsbauer (zitiert in [56]) eine Korrelation zur Schmidt-Zahl (Sc) und Galileo-Zahl (Ga) aufgestellt (Gl. 4-3).

$$Sh = 0,71 \cdot Re^{0,41} Sc^{0,5} Ga^{-0,05} \quad \text{Gl.(4-3)}$$

Mit:

$$Sc = \frac{u}{D} \quad \text{Gl.(4-4)}$$

$$Ga = \frac{g \cdot L^3}{u^2} \quad \text{Gl. (4-5)}$$

L: charakteristische Länge [m]

Die charakteristische Länge in Fallfilmen ist definiert als:

$$L = \left(\frac{u^2}{g}\right)^{1/3} \quad \text{Gl.(4-6)}$$

Für die Strömungsverhältnisse in dem erzeugten Fallfilm (33,26 L/h) und der kinematischen Viskosität der Waschflüssigkeit $\nu = 8,58 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (Kapitel 4.3.1)

wurde $Sh = 10$ ermittelt. Aus diesem Kennwert konnte über die charakteristische Länge und dem Diffusionskoeffizienten [55] der Stoffübergangskoeffizient (k_L -Wert) in der Waschflüssigkeit zu $9,89 \cdot 10^{-4}$ m/s bestimmt werden. Für die Stoffaustauschfläche (A) ergab sich in Abhängigkeit zur Filmdicke (δ) $A = 0,122$ m². Für die ungesättigte Waschflüssigkeit ($\xi_{i,0} = 0$ mg/L) und die gemittelte H₂S-Konzentration in der Gasphase ($\xi_{i,u} = 2,3$ mg/L) konnte der H₂S-Absorptionsmassenstrom in den Fallfilm zu $\dot{m} = 0,277$ mg/s ermittelt werden. Dieser Absorptionsmassenstrom wäre theoretisch ausreichend, um auch bei abnehmender Gasverweilzeit eine vollständige H₂S-Absorption aus dem Biogas zu erreichen.

Tab. 4-5: Verweilzeit des Biogases und der Waschflüssigkeit im Biowäscher

\dot{V}_{Gas} [L/h]	H ₂ S Massenstrom [mg/h]	Verweilzeit [s]	\dot{V}_L [L/h]	Verweilzeit [s]	max. möglicher H ₂ S-Absorpt.-Massenstrom [mg/h]
5	23,04	905	22,17	10,30	341,86
10	46,08	452	33,26	7,86	512,79
15	69,12	302	44,34	6,49	683,72
20	92,16	226	55,43	5,59	854,65
25	115,2	181	66,51	4,95	1025,58
30	138,24	151	77,60	4,47	1196,51
35	161,28	129	88,68	4,09	1367,45
40	184,32	113	99,77	3,78	1538,38
45	207,36	101	110,85	3,52	1709,31
50	230,4	90	121,94	3,31	1880,24

Die vorhandene Stoffaustauschfläche sowie die erreichbaren Gasverweilzeiten konnten für den Waschflüssigkeitsvolumenstrom als hinreichend für die H₂S-Absorption abgesehen werden. Da die Waschflüssigkeit jedoch im Kreislauf geführt wurde, limitierte die Regeneration der Waschflüssigkeit im Belebungsbecken die Absorptionsrate. Die Regeneration der Waschflüssigkeit erfolgte durch die biologische Oxidation des absorbierten H₂S. Ist die Abbaurate nicht hoch genug um die gesamt absorbierte H₂S-Fracht zu oxidieren, kommt es zu einer H₂S-Anreicherung in der Waschflüssigkeit. Wird bereits mit H₂S beladene Waschflüssigkeit am Kopf des Biowäschers eingeleitet, sinkt der H₂S-Konzentrationsgradient zwischen Gasphase und Waschflüssigkeit. Dies führt zu einer deutlich geringeren H₂S-Absorption. Das vorhandene Waschflüssigkeitsvolumen von 1,2 L besitzt ebenfalls nur eine geringe H₂S-Aufnahmefähigkeit (15 mg/L). Bei geringen Abbau-

raten und Belastungsspitzen kommt es daher innerhalb von kurzer Zeit zu einer Sättigung der Waschflüssigkeit.

Um den Einfluss der Geometrie des Biowäschers sowie der Verweilzeiten auf die H_2S -Absorptionsleistung zu quantifizieren wäre eine Probenahme der Waschflüssigkeit an Kopf und Sumpf des Biowäschers notwendig. Aufgrund des geringen Waschflüssigkeitsvolumens von 1,2 L war eine hinreichende Probenahme jedoch problematisch.

4.4 Optimierung der H_2S -Abbauleistung

4.4.1 Biofilmbildung im hydraulisch glatten Biowäscher

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben sollte sich ein mit schwefeloxidierenden Bakterien angesiedelter Biofilm auf der Rohroberfläche im Biowäscher ausbilden. Dieser Biofilm sollte durch den in der Waschflüssigkeit gelösten O_2 den absorbierten H_2S unmittelbar im Biowäscher oxidieren. Um das Anwachsen eines Biofilms besser beobachten zu können, wurde im Biowäscher eine PVC-Folie befestigt. Diese Folie konnte bei Bedarf entfernt und untersucht werden. Die Waschflüssigkeit wurde am Kopf des Biowäschers über einen Schlauch mit einem Innendurchmesser von 3 mm eingeleitet. Die Verteilung als Fallfilm erfolgte durch einen rotierenden Schaumstoffrührer. Um die inhomogene, feststoffbeladene Waschflüssigkeit verstopfungsfrei in den Biowäscher einzuleiten, war ein Volumenstrom von 33,26 L/h erforderlich. Die hierbei auftretenden Scherkräfte an der Rohrwand waren jedoch zu groß um eine ausgeprägte Biofilmbildung zu ermöglichen.

Der Biowäscher arbeitete mit einem kontinuierlich zugeführten Biogasstrom. Um den pH-Wert der Waschflüssigkeit im neutralen Bereich zu halten, wurde bei zunehmender Versäuerung ein Teil der Waschflüssigkeit durch frischen Gärrest ersetzt. Die eingesetzte PVC-Folie wurde hierbei regelmäßig auf eine Biofilmbildung hin untersucht. In den Abbildungen 4-7 bis 4-10 ist die eingesetzte PVC-Folie dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass es zu einer gleichmäßigen Verteilung der Waschflüssigkeit entlang der Rohrwand kam. Die sichtbaren Trübungen resultieren jedoch lediglich aus Feststoffablagerungen des Flüssigkeitsfilms, die Ausbildung eines Biofilms auf der PVC-Oberfläche war nach zehn Tagen nicht zu beobachten. Der Biowäscher wurde ohne PVC-Folie über 14 Tage betrieben. Eine Filmbildung konnte hier jedoch auch nicht beobachtet werden. Die Oberflächenstruktur der eingesetzten Materialien schien zu glatt und daher ungeeignet für eine mikrobielle Ansiedlung in der Strömung des Fallfilms.



Abb. 4-7: Ausgebaute PVC-Folie nach dem Einsatz im Biowäscher



Abb. 4-8: Oberfläche der unbehandelten PVC-Folie

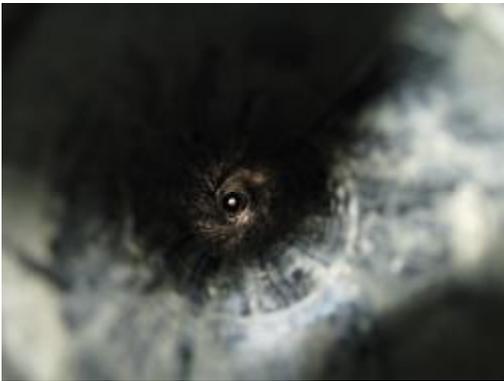


Abb. 4-9: Biowäscher mit eingebauter PVC-Folie



Abb. 4-10: PVC-Folie mit Schlammablagerungen im Biowäscher

Die gebildete Biomasse wurde in der Waschflüssigkeit mitgeführt, ohne dass es zu einer sichtbaren Fixierung kam. Die gesamte biologische H_2S -Oxidation fand in der Belebungsstufe statt. Im Biowäscher lief lediglich die H_2S -Absorption ab. Durch die Stoffwechsel- und Wachstumsphase in der Belebungsphase kam es zu einer vermehrten Blähschlamm-Bildung (**Abb. 4-11** bis **Abb. 4-14**). Dieser Blähschlamm resultiert aus der Struktur der fadenförmigen Schwefelbakterien, weiteren Feststoffen des Gärrestes sowie dem gebildeten Schwefel. Dieses Agglomerat bildete unter dem Lufteintrag der Belebungsphase einen festen Schaum. Bedingt dadurch, dass die gesamte Biomasse suspendiert in der Waschflüssigkeit vorlag, kam es bei einem Austausch der Waschflüssigkeit zu einem hohen Verlust an schwefeloxidierenden Bakterien.



Abb. 4-11: Belebungsbecken mit frischen Gärrest



Abb. 4-12: Schaumbildung im Belebungsbecken nach 36 h



Abb. 4-13: Schaumbildung im Belebungsbecken nach 96 h



Abb. 4-14: Nahaufnahme von Abb. 4-13

Die starke Schaumbildung wirkte sich äußerst nachteilig auf den gesamten Anlagenbetrieb aus. Im Schaum befanden sich Luftsinschlüsse, welche mit dem Waschflüssigkeitsstrom in den Biowäscher gespült wurden. Hierdurch gelangten Stickstoff und O_2 in den Reingasstrom. Im Sumpf des Biowäschers setzte sich die Schaumbildung fort und führte so zu einer Anreicherung des Biogases im Schaum. Hierdurch kam es zu einem Austrag und Verlust an Biogas über das Belebungsbecken. Messungen der Gaszusammensetzung im Belebungsbecken zeigten einen steigenden Biogasaustrag durch die Schaumbildung (**Abb. 4-15**). Die Messungen beziehen sich auf eine Belüftungsrate von 20 L/h und einen Biowäschervolumenstrom von 33,26 L/h.

In **Abb. 4-15** ist zu erkennen, dass der Gasaustrag mit steigender Schaumbelastung stark anstieg. Bei der Messung ohne Schaumbildung war der CH_4 - und CO_2 -Anteil auf die Absorption und anschließende Strippung in der Belebung zurückzuführen. CH_4 besitzt eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser und wird nur in geringen Mengen absorbiert. Die CO_2 -Löslichkeit liegt deutlich höher (**Abb. 4-16**). Daher wurde mehr CO_2 als CH_4 in der Abluft gemessen. Mit zunehmender Schaumbildung wurden höhere Konzentrationen in der Abluft gemessen. Aufgrund der schwankenden Rohgaszusammensetzung an den unterschiedlichen Messtagen

ist zur Vergleichbarkeit der Gesamtbiogasanteil (CH_4 und CO_2) in der Abluft des Biowäschers dargestellt. Der Eintrag von O_2 im Reingas war ebenfalls problematisch. Bedingt durch die Zusammensetzung der Luft wurde etwa das 3,5-fache an Stickstoff mit eingetragen. Dieser müsste in späteren Aufbereitungsschritten wieder entfernt werden. Dieser Lufteintrag in das Biogas sollte mit dem eingesetzten Waschverfahren vermieden werden.

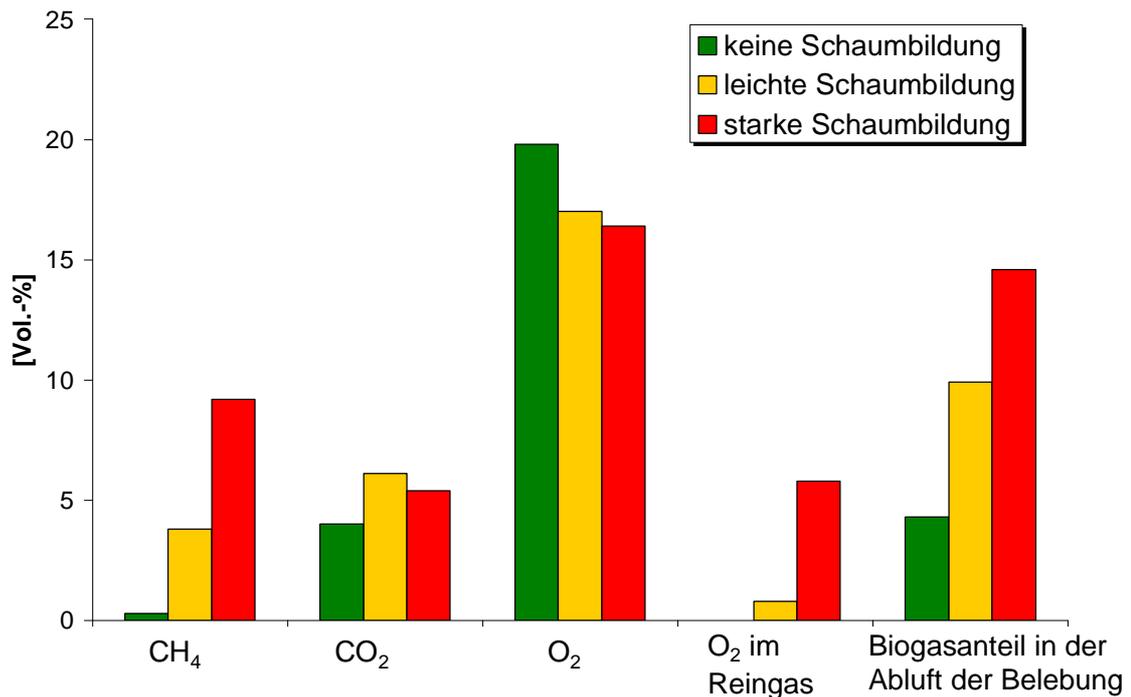


Abb. 4-15: Durch die Schaumbildung bedingte Anreicherung von Biogaskomponenten in der Abluft der Belebung sowie Lufteintrag in den Biowäscher

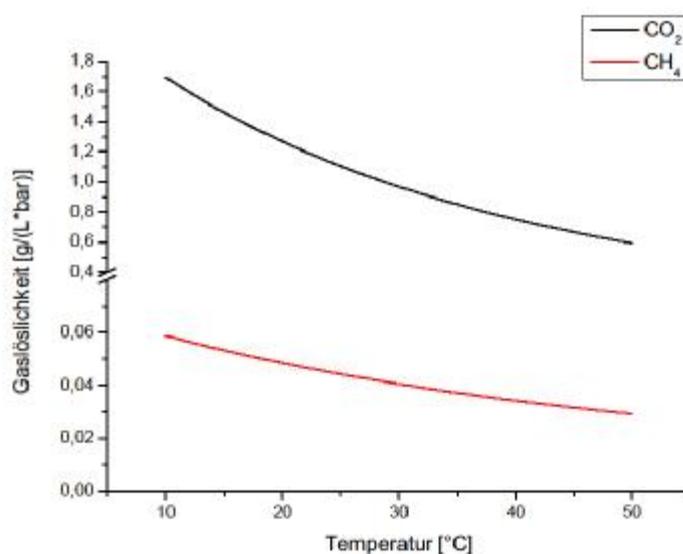


Abb. 4-16: CO_2 - und CH_4 -Löslichkeit in Wasser

4.4.2 Veränderung der Oberflächenstruktur für eine verbesserte Biofilmbildung

Die Oberfläche des PVC-Rohres und der Folie waren für eine hinreichende Biofilmbildung hydraulisch zu glatt. Die Scherkräfte des ausgebildeten Fallfilms verhinderten eine Anhaftung und Ansiedlung der Bakterien. Daher wurde die Oberfläche der PVC-Folie mit Schleifpapier (Körnung 80) angeraut. Die so entstandene stärkere Strukturierung (**Abb. 4-17**) sollte den Bakterien ein besseres Anwachsen ermöglichen.



Abb. 4-17: Oberfläche der behandelten PVC-Folie



Abb. 4-18: Behandelte PVC-Folie nach dem Einsatz im Biowäscher



Abb. 4-19: Angeraute PVC-Folie nach dem Ausbau

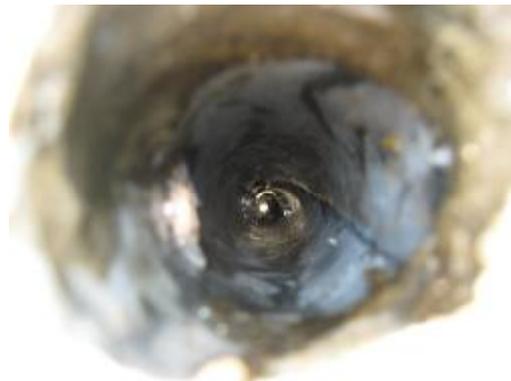


Abb. 4-20: Behandelte PVC-Folie im Biowäscher

Die Schaffung einer gröberen Oberflächenstruktur der PVC-Folie führte jedoch zu keiner erkennbaren Verbesserung der Biofilmbildung (**Abb. 4-18** und **4-19**). Die geschaffene Struktur war nicht ausgeprägt genug, um den Organismen ein Anwachsen unter den Strömungsbedingungen des Fallfilms zu ermöglichen. Die Schaumbildung konnte weiterhin ohne sichtbare Verminderung beobachtet werden.

4.4.3 Gasmessungen bei hydraulisch glatter Rohrwand

In einer ersten Versuchsreihe wurde zunächst die grundsätzliche Funktionalität und Abbauleistung bei der hydraulisch glatten Rohroberfläche untersucht. Hierzu wurden Tagesmessungen durchgeführt.

In Roh- und Reingas wurden hierbei die Konzentration an CH_4 , CO_2 , O_2 und H_2S erfasst. Die O_2 -Messung erfolgte insbesondere im Reingasstrom, da möglichst keine Luft in den Gasstrom eingetragen werden sollte. Bis auf einen anfänglichen O_2 -Eintrag, bedingt durch Undichtigkeiten am Biowäscher, konnte die Anlage mit frischer Waschflüssigkeit ohne messbaren O_2 -Eintrag im Reingas betrieben werden. Mit zunehmender Betriebszeit bildete sich jedoch wiederholt dichter Schaum, über welchen Luft in das Biogas eingetragen wurde (vgl. Kapitel 4.4.2). In der Belebung wurden Messungen des pH-Wertes und der Temperatur durchgeführt. Die Gasanalyse wurde mit dem BM 2000 durchgeführt. Bedingt durch Messungenauigkeiten, insbesondere bei geringen H_2S -Konzentrationen, war das Gerät jedoch nur für eine Grobbetrachtung der Absorptionsleistung geeignet. Einen entscheidenden Nachteil stellte die Pumpenleistung des BM 2000 dar. Diese überschritt mit einem Volumenstrom von 18 L/h oft den aktuell erzeugten Biogasvolumenstrom und führte so bei längeren Messungen zu einer Verfälschung der Ergebnisse.

Wie in Kapitel 4.1 dargestellt, wurde beim Anfahren des Biowäschers dem Fermenter Bestcorn FV als Substrat zugeführt. Der bei der Fermentation anfallende Gärrest wurde vor dem Einsatz im Biowäscher mit einem Sieb der Maschenweite 1 mm gefiltert. Dadurch sollte ein Verstopfen der Leitungen durch grobe Partikel verhindert werden.

In **Abb. 4-21** sind die ersten Messungen nach Inbetriebnahme des Biowäschers dargestellt. Hierbei betrug der Waschflüssigkeitsvolumenstrom 44,3 L/h bei einer Belüftungsrate von 20 L/h in der Belebung. Es ist zu sehen, dass eine Reduzierung der H_2S -Fracht aus dem Biogasstroms erfolgte. Der pH-Wert blieb konstant. Dies zeigte, dass die H_2S -Dissoziation zu keiner schnellen Versäuerung der Waschflüssigkeit führte. Die H_2S -Produktion aus dem rein pflanzlichen Substrat lag mit 320 ppm noch unterhalb der angestrebten Belastung von etwa 2000 bis 3000 ppm.

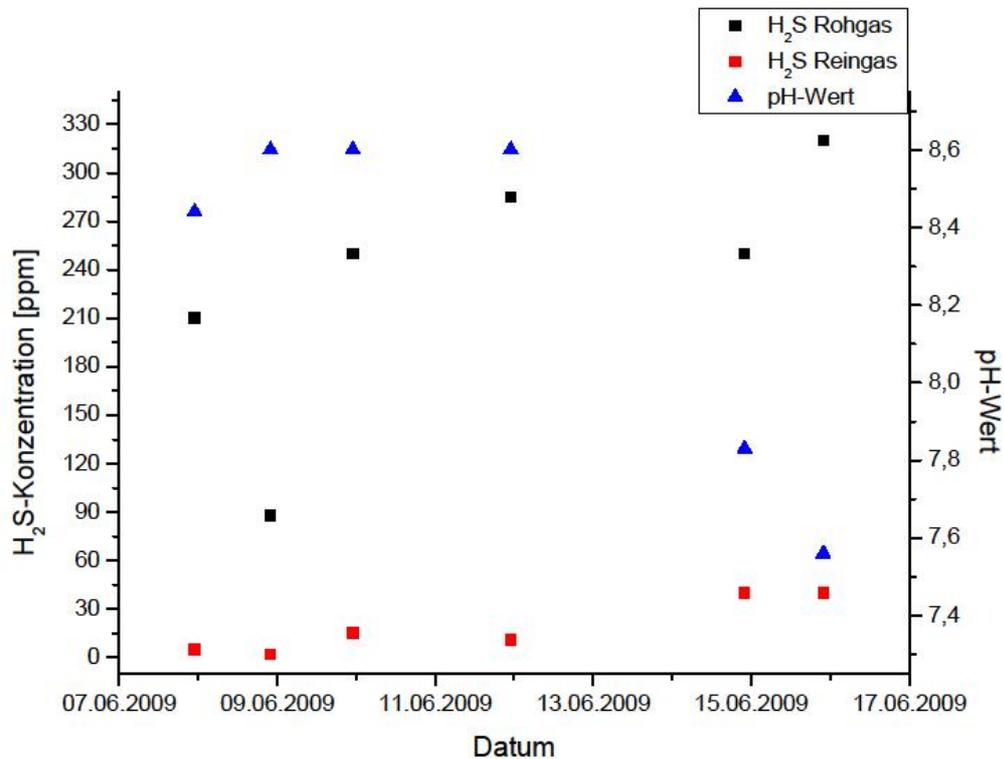


Abb. 4-21: H₂S-Konzentrationen in Roh- und Reingas sowie pH-Wert der Waschflüssigkeit nach Inbetriebnahme des Biowäschers

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wurde dem Biogasfermenter Methionin zugegeben, um die H₂S-Rohgaskonzentration auf das Niveau von landwirtschaftlichen Anlagen von ca. 3000 ppm anzuheben.

Am 17.06.2009 wurde mit der Methioninzugabe begonnen. In **Abb. 4-22** ist zu sehen, dass die H₂S-Belastung im Rohgas während der Methioninfütterung stark anstieg. Bei einer Konzentration von 5000 ppm war die Messobergrenze des BM 2000 erreicht und daher keiner verwertbaren Daten mehr zu gewinnen. Die in Kapitel 4.1.1 berechnete H₂S-Konzentrationspitze lag bei 23.254 ppm. Zeitlich versetzt dazu nahm die Belastung im Reingastrom zu. Es kam zur Überlastung des Biowäschers und H₂S wurde im Belebungsbecken ausgestrippt.

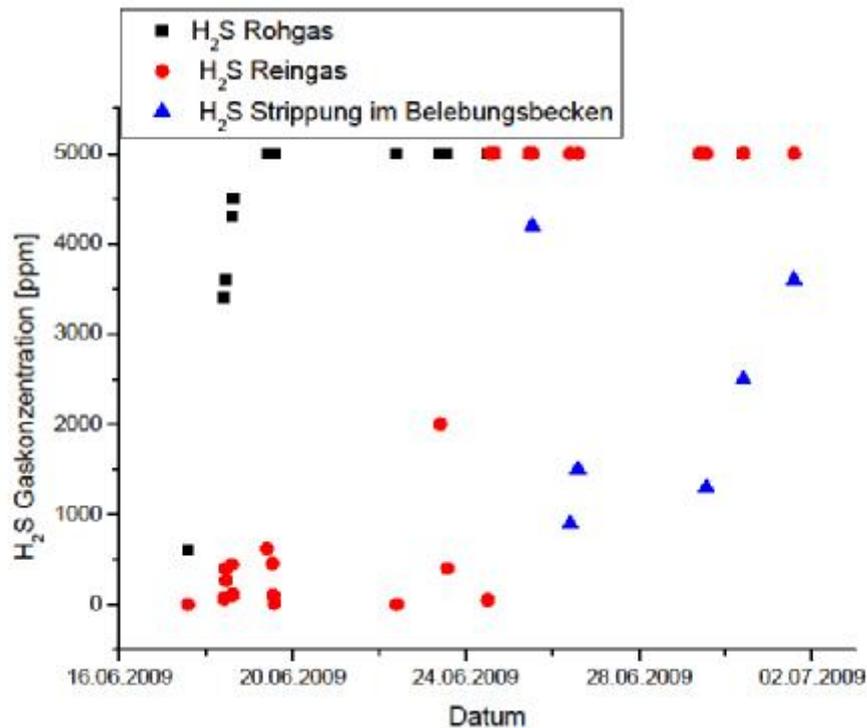


Abb. 4-22: Überlastung des Biowäschers aufgrund zu hoher H₂S-Konzentrationen im Gasstrom

Ein starker Abfall des pH-Wertes aufgrund der hohen H₂S-Belastung konnte nicht festgestellt werden. Die gemessenen pH-Werte und die entsprechenden Volumina beim Austausch der Waschflüssigkeit sind in **Abb. 4-23** aufgetragen. Die errechnete H₂S-Spitzenbelastung im Rohbiogas lag bei 23.254 ppm (Kapitel 4.1). Aus diesem H₂S-Anteil in der Gasphase ergab sich eine HS⁻-Konzentrationen von bis zu 32,6 mmol/L bei pH 8 in der Waschflüssigkeit. Die Pufferwirkung der Waschflüssigkeit war auch für diese Stoffmenge an dissoziiertem H₂S hinreichend groß. Es wird davon ausgegangen, dass nur die undissoziierte H₂S-Fraktion hemmend auf den Stoffwechsel der Mikroorganismen wirkt [54]. Der Stoffwechsel von Methanbakterien kommt bei 200 - 300 mg/L H₂S vollständig zum Erliegen [54]. Undissoziierter H₂S lag bei den Messungen rechnerisch in Konzentrationen von 4 - 35 mg/L in der Waschflüssigkeit vor. Eine Hemmung der adaptierten schwefeloxidierenden Bakterien war in diesem Konzentrationsbereich demnach nicht zu erwarten. Eine Abbauleistung konnte aber aufgrund der hohen Konzentrationen messtechnisch nicht nachgewiesen werden.

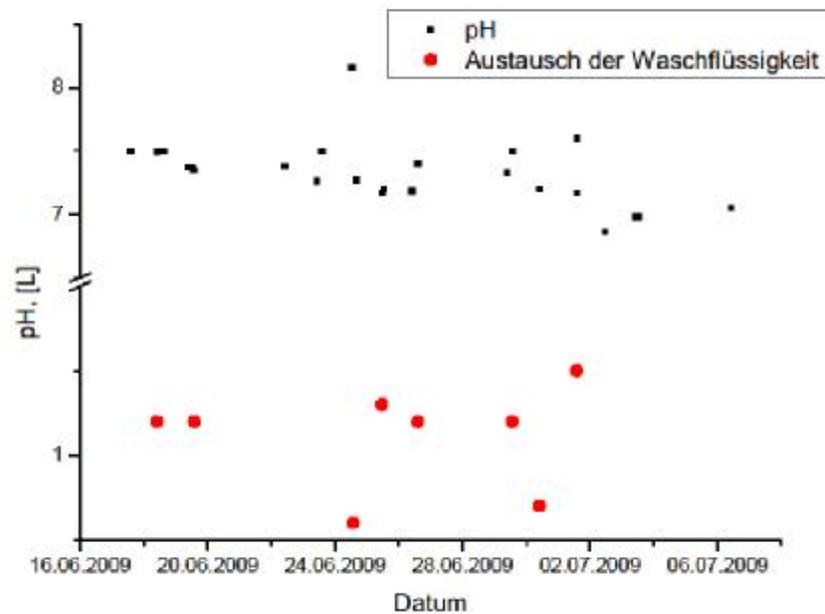


Abb. 4-23: Bestimmung des pH-Wertes in der Waschflüssigkeit während der Methioninfütterung und die entsprechenden Volumina beim Austausch der Waschflüssigkeit

Durch die Substratumstellung auf Maissilage wurde nach 11 Tagen die Rohgasbelastung soweit abgesenkt, dass diese messtechnisch erfasst werden konnte. Mit dem BM 2000 konnte keine H_2S -Strippung im Belebungsbecken mehr nachgewiesen werden (**Abb. 4-24**).

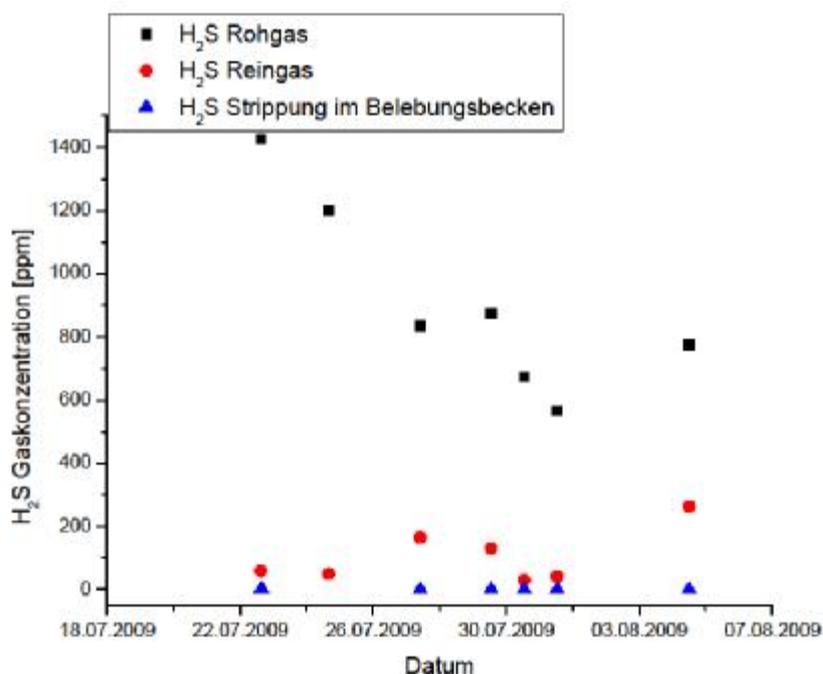


Abb. 4-24: H_2S -Messungen in Roh- und Reingas sowie in der Abluft des Belebungsbeckens nach der Substratumstellung auf Maissilage

In **Abb. 4-25** und **Abb. 4-26** sind die Messdaten der OdaLog H_2S -Sonde im Reingasstrom exemplarisch gezeigt. Für den gesamten Zeitraum des Sondeneinsatzes ergab sich ein ähnliches Verlaufsbild. Der Volumenstrom der Waschflüssigkeit lag konstant bei 33,26 L/h. Die gemessene Rohgasbelastung lag kurz vor der Fütterung des Fermenters um 13 Uhr bei 875 ppm am 29.07. und bei 550 ppm am 11.08. Der dargestellte Temperaturverlauf entsprach der Temperatur im Versuchscontainer. Aufgrund der Prozessführung und der Anordnung in dem Versuchscontainer wurde dieser Verlauf jedoch stark von der Außentemperatur beeinflusst. Dies ist daran zu erkennen, dass in den Morgenstunden der Tiefpunkt und am Nachmittag die Temperaturspitze erreicht wurde. Die Belastungsspitzen der H_2S -Konzentration hängen unmittelbar mit dem erzeugten Biogasvolumenstrom zusammen. Mit zunehmendem Volumenstrom sank die Verweilzeit des Gases im Biowäscher, wodurch der H_2S -Massenstrom anstieg. In diesen Fällen war die Belastung für die Absorptionsleistung des Biowäschers deutlich zu hoch. Die kontinuierliche Aufzeichnung des Volumenstromes war aus technischen Gründen nicht möglich. An der Gasuhr jedoch konnte beobachtet werden, dass es zu starken Schwankungen kam. Teilweise kam die Gasproduktion kurzfristig zum Erliegen und stieg anschließend wieder stark an. Nach der Fütterung kam es ebenfalls zu einem Anstieg der Gasproduktion. Dieser Effekt trat insbesondere bei dem Einsatz der Maissilage ein.

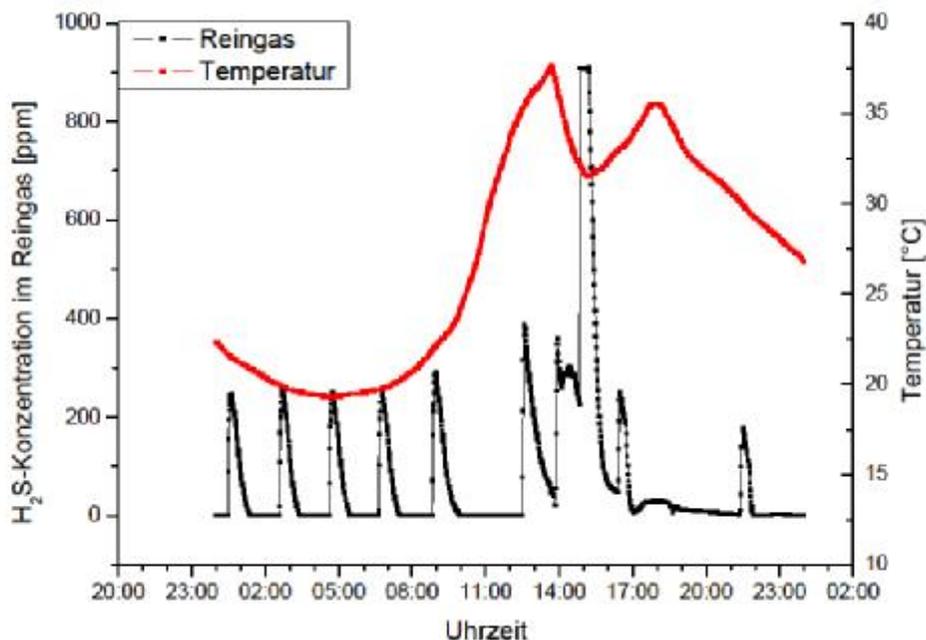


Abb. 4-25: Daten der H_2S -Sonde vom 29.07.2009

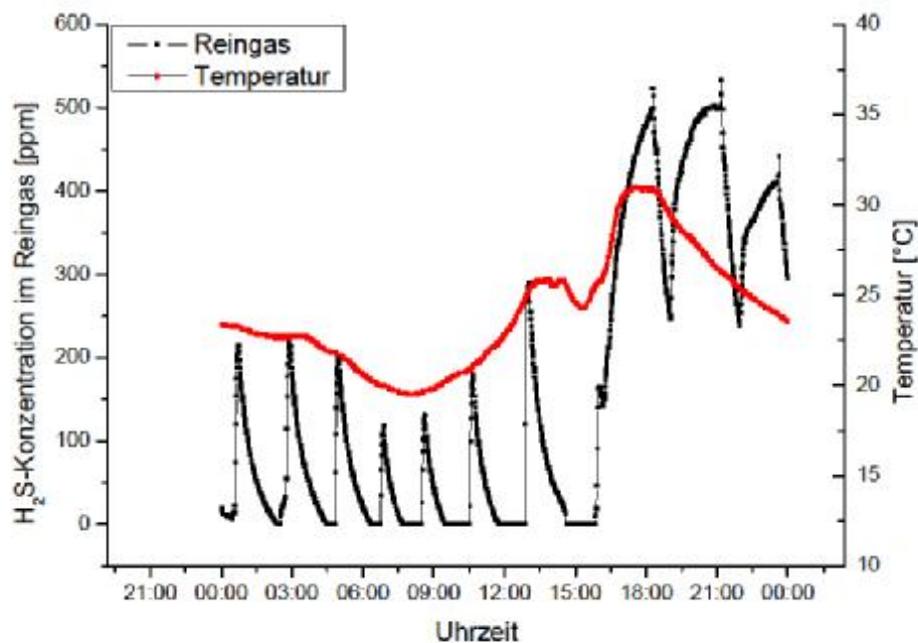


Abb. 4-26: Daten der H₂S-Sonde vom 11.08.2009

4.4.4 Einbau einer Netzstruktur zur Biofilmbildung

Um die Bedingungen an der Rohrwand für eine Biofilmbildung zu verbessern, wurde ein Netzgewebe aus Schaumstoff befestigt (**Abb. 4-27**). Die Maschen des Schaumstoffnetzes (**Abb. 4-28**) dienen als strömungsberuhigtes Habitat für die Mikroorganismen. Gleichzeitig wurde eine größere Fläche für den Stoffaustausch geschaffen, ähnlich einer Ausführung mit Füllkörpern. Füllkörperkolonnen weisen jedoch bei der Biogasentschwefelung den entscheidenden Nachteil auf, dass es aufgrund des gebildeten Schwefels über die Laufzeit zur Verblockung des Biowäschers kommen kann. Die Verblockungen führen zum völligen Verschluss des Biowäschers und sind nur mit erheblichem energetischen Aufwand zu beseitigen. Durch den Einbau des Schaumstoffnetzes an der Wandung bleibt in der Rohrmitte ein freies Strömungsfeld erhalten. Hierdurch wird die Gefahr einer Verblockung des Biowäschers reduziert.

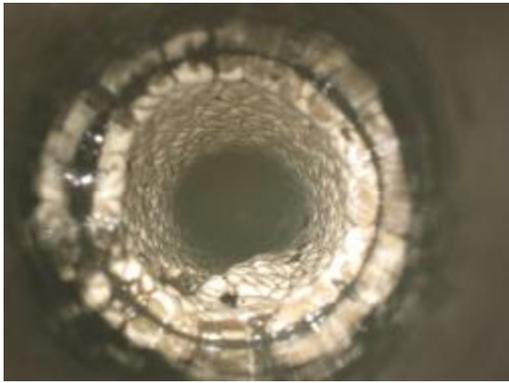


Abb. 4-27: Biowäscher mit eingebautem Besiedlungsnetz nach 24 h

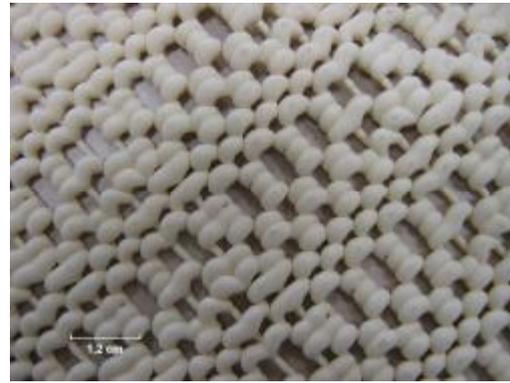


Abb. 4-28: Grobmaschiges Schaumstoffnetz

Ausbildung der Biologie

Wiederholte Betrachtungen der eingesetzten Struktur ergaben eine deutlich bessere Anhaftung der Biomasse. Die Abbildungen 4-29 bis 4-31 zeigen Aufnahmen im Laufe der Betriebsphase. Gleichzeitig konnte das Aufschäumen im Belebungsbecken reduziert werden. Der angelagerte Schlamm resultierte jedoch primär aus angeschwemmten Schlammpartikeln. Ein dichter Aufwuchs durch einen mikrobiellen Biofilm konnte an der Oberfläche des Netzes nicht beobachtet werden. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Bakterien zur suspendierten Flockenbildung neigten. Bedingt durch die Strömungs- und Nährstoffverhältnisse war es für die Organismen daher günstiger, auf den Feststoffen in der Waschflüssigkeit aufzuwachsen. Da jedoch die Schaumbildung verhindert werden konnte, wurde bei eingebautem Besiedlungsnetz die Absorptions- und Abbauleistung der biologischen Entschwefelungsanlage analysiert.



Abb. 4-29: Biowäscher und Belebungsbecken nach vier Tagen Betriebszeit



Abb. 4-30: Biowäscher und Belebungsbecken nach sieben Tagen Betriebszeit

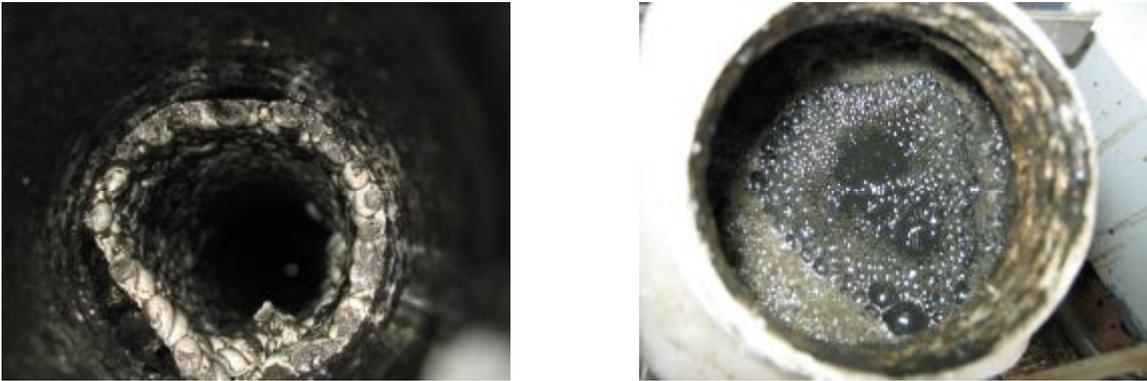


Abb. 4-31: Biowäscher und Belebungsbecken nach 23 Tagen Betriebszeit

4.5 Messungen bei eingebauter Besiedlungsfläche

Für eine exaktere Untersuchung der Abbauvorgänge im Biowäscher erfolgten Messungen in zeitlich höherer Auflösung. Zur Erfassung der H_2S -Konzentration im Gasstrom wurden Dräger-Röhrchen eingesetzt. Durch den Einsatz von Röhrchen mit einem Messbereich bis 20 ppm konnte die H_2S -Strippung über der Belebung in niedrigeren Konzentrationen erfasst werden. Hierzu wurden über sieben Stunden in Intervallen von 15 - 30 Minuten folgende Parameter erfasst:

- H_2S -Konzentration im Rohgas unmittelbar am Fermenter
- H_2S -Konzentration im Reingas über einen Beipass
- Umgebungstemperatur sowie Temperatur der Waschflüssigkeit in der Belebung
- pH-Wert der Waschflüssigkeit in der Belebung
- O_2 -Konzentration der Waschflüssigkeit in der Belebung
- Das akkumulierte Gasvolumen, welches seit Beginn der Messung im Biowäscher behandelt wurde.
- Der zum Messzeitpunkt erzeugte Gasvolumenstrom (abgelesen an der Gasuhr).

Vor Beginn der Messung wurde das Belebungsbecken mit 1,2 L Waschflüssigkeit gefüllt und über 72 Stunden unter O₂-Versorgung mit Biogasbeschickung angefahren um eine Vermehrung der schwefeloxidierenden Bakterien zu gewährleisten. Der Biowäscher wurde in der Versuchsreihe mit einem Waschflüssigkeitsvolumenstrom von 33,26 L/h betrieben. Die Belüftungsrate des Belebungsbeckens lag bei 20 L/h.

Die Messungen erfolgten an drei aufeinander folgenden Tagen. Eine Stunde vor Beginn der Messungen wurde der Fermenter mit 4,5 L Substrat (deuka Kornmast 130, Raumbelastung 3,5 kg_{oTS}/(m³d)) gefüttert.

Alle erfassten Parameter sind in den folgenden Tabellen (**Tab. 4-6** bis **Tab. 4-8**) dargestellt. Die drei Messreihen werden im Weiteren als Messreihe 1 bis 3 bezeichnet.

Tab. 4-6: Ergebnisse der Messung vom 14.09.2009 (Messreihe 1)

Zeit [h]	H ₂ S Rohgas [ppm]	H ₂ S Reingas [ppm]	H ₂ S Belegung [ppm]	Temp. Waschflüssigkeit [°C]	Lufttemp [°C]	pH	O ₂ Konz. Belegung [mg/L]	Gasvolumen [L]	\dot{V}_{Gas} [L/h]
0	2200	300	0	18,4	15,9	7,32	12,1	0	15,6
0,5	2500	1	0	19,5	16,1	7,17	10,6	9,1	11
1	2670	400	0	20,1	17,6	7,04	10,6	19	13
1,5	2200	3	0	20,4	15,9	6,99	8,68	23,3	9
2	2550	10	0	20,3	15,9	7	8,77	28,05	12,3
2,5	2520	110	0	20,1	16,5	6,97	7,52	33,5	17
3	2800	1	0	21,1	18,9	6,94	6,54	40,7	14,4
3,5	2800	70	0	20,4	19	7,07	6,42	49,1	30
4	3000	210	0	19,7	17,9	6,99	6,33	64,4	51
4,5	2900	5	0	19,5	17,6	7,05	6,29	64,47	5
5	2800	5	0	21,6	18,7	6,88	4,75	68,6	10
5,5	2800	100	0	21,6	18,7	6,98	5,1	72,6	50
6	2800	5	0	20,5	17,4	6,94	4,25	79,6	17
6,5	2800	3	0	20,4	17,2	6,84	4,7	85,3	18
7	2950	30	0	20,1	17,1	6,79	5,65	93,8	18

Tab. 4-7: Ergebnisse der Messung vom 15.09.2009 (Messreihe 2)

Zeit [h]	H ₂ S Rohgas [ppm]	H ₂ S Reingas [ppm]	H ₂ S Belegung [ppm]	Temp. Waschflüssigkeit [°C]	Lufttemp. [°C]	pH-Wert	O ₂ Konz. Belegung [mg/L]	Gasvolumen [L]	\dot{V}_{Gas} [L/h]
0	2850	80	0	18,3	15,7	6,95	6,82	1,6	25
0,5	3080	950	0	18,3	15,7	6,92	5,23	10	60
1	3350	30	0	18,7	15,7	6,89	5,71	20	17
1,5	3400	200	0	18,8	15,9	7,03	5,69	28	32
2	3020	720	0	19,2	15,9	6,94	3,95	35	47
2,5	3040	620	0	19,3	16,8	6,96	4,54	48	46,8
2,75	3200	30	0	19,3	16,8	7,06	4,33	50,5	15
3	3200	170	0	19,6	16,8	7,1	3,79	61	29
3,5	3200	250	0	19,8	16,7	6,97	4,26	70	18
3,75	3200	50	0	19,9	16,7	7,02	3,5	72,4	12
4	3150	10	0	20	16,7	6,92	6,8	81	12
4,5	3150	3	0	20,7	17,9	7,05	3,89	85	12
5	3100	100	0	21,3	17,9	7	2,5	100,3	22
5,25	3100	10	0	21,5	17,7	7,05	3,1	101	15
5,5	3100	15	0	21,6	17,7	7,01	3,05	103,4	10
6	3100	3	0	22,1	17,5	7,14	2,77	111,6	12
6,5	3000	1	0	21,7	17,4	7,12	2,95	118,1	10
7	3000	20	0	21,4	17	7,16	3,08	120,4	24

Tab. 4-8: Ergebnisse der Messung vom 16.09.2009 (Messreihe 3)

Zeit [h]	H ₂ S Rohgas [ppm]	H ₂ S Reingas [ppm]	H ₂ S Belebungs [ppm]	Temp. Waschflüssigkeit [°C]	Lufttemp. [°C]	pH-Wert	O ₂ -Konz. Belebungs [mg/L]	Gasvolumen [L]	\dot{V}_{Gas} [L/h]
0	2500	70	0	20,3	18,2	7,5	6,73	0,7	18
0,5	2600	110	0	21	18,5	7,17	4,2	14,5	20
1	2550	185	0	21,6	18,8	7,16	3,27	28,5	25
1,5	2800	210	0	22	18,8	7,22	4,7	39	26
1,75	2700	5	0	22,2	18,8	7,15	4,02	41,7	12
2	2700	140	0	22,3	19	6,95	3,4	44,7	30
2,75	2800	300	0	21,8	18,7	7,52	2,8	65,2	41,1
3,25	2800	400	7	22,2	18,6	6,94	2,26	70,6	21
3,75	2800	20	0	22,2	18,6	6,94	5,18	73,8	10
4	2800	380	0,5	22,3	17,9	6,94	4,66	81	22
4,25	2900	10	0	22,5	17,9	6,96	3,94	83,4	10,9
4,75	2900	20	0,5	22,6	18	6,94	3,5	94,3	13
5,25	2800	300	1	22,6	18	6,9	3,27	101	18
5,5	2800	5	0	22,9	18	6,93	3,83	104	13
5,75	2750	500	10	23	18	6,86	3,33	110	43
6,25	2800	450	10	23,1	17,8	6,89	3,23	118,5	45
6,5	2800	400	0	23,1	17,8	6,86	3,02	122,8	23
6,75	2800	200	2	23,1	17,7	6,89	2,88	124,5	13

4.5.1 Analyse der Waschflüssigkeit

Um die Abbauleistung und die Schwefelanreicherung in der Waschflüssigkeit zu quantifizieren, wurde vor Beginn der Messungen sowie nach Abschluss der Messungen eine Probe der Waschflüssigkeit von jeweils 200 mL aus dem Belebungsbecken entnommen. Hierzu wurde die Waschflüssigkeit zuvor durch Schütteln des Belebungsbeckens homogenisiert. Anschließend wurde dem Belebungsbecken die Probe entnommen. Nach Entnahme der Probe am Ende der Messreihe wurde das Belebungsbecken mit 400 mL Gärrest aufgefüllt.

Die im Labor ermittelte Konzentration an gelöstem Sulfat in der filtrierten Waschflüssigkeit ist in **Tab. 4-9** dargestellt. Der Anstieg der SO_4^{2-} -Konzentrationen innerhalb einer Messreihe weist darauf hin, dass eine biologische H_2S -Oxidation zu Sulfat in der Anlage stattfand.

Tab. 4-9: Ergebnisse der Sulfatanalyse in der Waschflüssigkeit

Probe	Sulfat [g/L]	Sulfatanreicherung [g/L]
14.09. 11:00	2,47	
14.09. 18:30	2,91	0,44
15.09. 10:00	2,08	
15.09. 17:00	2,64	0,56
16.09. 10:00	2,28	
16.09. 17:00	2,51	0,23

Um aus der Sulfatanreicherung den H_2S -Umsatz ermitteln zu können, wurde die gemessene SO_4^{2-} -Massenkonzentration in die molare Konzentration umgerechnet. Resultierend aus der Umsatzformel Gl. 2-12 wurde ein Mol H_2S zu einem Mol SO_4 oxidiert (**Tab. 4-10**).

Tab. 4-10: Aus der Sulfatanreicherung resultierender H_2S -Umsatz

Messung	Sulfatanreicherung [g/L]	Sulfatanreicherung [mol/L]	H_2S -Umsatz [mol/L]	H_2S -Umsatz [mg/L]
14.09.	0,44	0,0046	0,0046	156
15.09.	0,56	0,0058	0,0058	199
16.09.	0,23	0,0024	0,0024	82

Die Ergebnisse der Feststoffanalyse der Proben sind in **Tab. 4-11** aufgelistet. Gemäß Gl. 2-10 wurde ein Mol H_2S zu einem Mol elementarem Schwefel oxidiert.

Tab. 4-11: Analyseergebnisse des Schwefelgehalts im Feststoff der Waschflüssigkeit und aus der Schwefelanreicherung resultierender H₂S-Umsatz

Probe	Schwefelanteil an der TS [%]	TS-Gehalt der Probe [g/L]	Zunahme Schwefelgehalt [g/L]	H ₂ S-Umsatz [mg/L]
14.09. 11:00	5,0304	21 (15)		
14.09.18:30	5,9213	16	0,193	205
15.09. 10:00	4,3795	15		
15.09. 17:00	5,6999	16	0,255	272
16.09. 10:00	4,8671	16		
16.09. 17:00	5,8037	19	0,323	345

Die Tabelle zeigt, dass es im Laufe von allen drei Messreihen zu einer Zunahme des Schwefelgehaltes im Feststoff kam. Aus dieser Schwefelanreicherung wurde auf die zu Schwefel oxidierte H₂S-Masse geschlossen. Der analysierte TS-Gehalt von Probe 1 liegt mit 21 g/L deutlich oberhalb des Feststoffgehalts von Probe 2 mit 16 g/L. Eine Abnahme des Feststoffgehaltes der Waschflüssigkeit von 5 g/L während der Messdauer von 7 h ist als unwahrscheinlich anzusehen. Dieser ungleichmäßig hohe Wert ist vermutlich auf grobe Feststoffpartikel zurückzuführen, die bei den Probenahmen mit ausgetragen wurden und nicht der durchschnittlichen Zusammensetzung der Waschflüssigkeit entsprachen. Um für die weiteren Berechnungen einen sinnvollen Wert zu erhalten, wurde auf Grundlage der weiteren TS-Analysen der Wert von 15 g/L angenommen, welcher in der Tabelle in Klammern steht.

Der H₂S-Umsatz, welcher aus der Sulfat- und Schwefelanreicherung berechnet wurde, ist in **Tab. 4-12** akkumuliert dargestellt. Als Vergleichsgröße dient die H₂S-Fracht, ermittelt aus der Rohgaskonzentration und dem Gesamtgasvolumen, welches über die Versuchsdauer durch den Biowäscher geleitet wurde. Es ist zu sehen, dass der Umsatz zu elementarem Schwefel an den ersten beiden Messtagen mit einem Anteil von 57 % leicht überwog. Am dritten Messtag wurden 80 % des H₂S zu elementarem Schwefel umgesetzt. Die relative Abbauleistung errechnet sich als Quotient des ermittelten H₂S-Umsatzes zur absorbierten H₂S-Fracht und liegt im Mittel bei 90 %. Im Vergleich ist die relative Reinigungsleistung als Quotient der absorbierten Fracht zur gesamten H₂S-Menge bestimmt worden. Aus der Differenz der absorbierten zur abgebauten H₂S-Fracht ergibt sich die Menge an ausgestripptem H₂S. Zum Vergleich ist die durchschnittlichen Reingasbelastung aus den Messungen in ppm sowie absolut in mg dargestellt. Hierzu wurde die Reingasbelastung jedes Messpunktes auf den Biogasdurchsatz des jeweiligen

Messzeitraumes bezogen. Die starke Abweichung der beiden Ergebnisse war durch die schwankenden Volumenströme bedingt. Die Messpunktdichte war nicht hoch genug um die Schwankungsbereiche hinreichend genug abzudecken. Bei Messreihe 1 wurde mehr H_2S in der Waschflüssigkeit umgesetzt, als aufgrund der Messdaten rechnerisch absorbiert wurde. Daher ist anzunehmen, dass zwischen den Messpunkten durchschnittlich niedrigere Reingaskonzentrationen als angenommen erreicht wurden und somit mehr H_2S absorbiert wurde. Eine Fehlerquelle ergibt sich auch aus dem nicht genau bestimmten Feststoffgehalt der ersten Probe. Bei den Messreihen 2 und 3 ist das Verhältnis von Umsatz zu Absorption als realistisch anzusehen.

Tab. 4-12: Biologische Reinigungsleistung

Parameter	Messreihe		
	1	2	3
H_2S-Umsatz (SO_4^{2-}) [mg]	156,2	198,8	81,65
H_2S-Umsatz (S) [mg]	205,39	271,63	345,02
Summe des umgesetzten H_2S [mg]	361,59	470,43	426,67
gesamte H_2S-Fracht im Rohgas [mg]	368,65	540,54	489,90
absorbierte H_2S-Fracht [mg]	355,00	499,55	448,02
Abbauleistung [%]	98	87	87
Reinigungsleistung [%]	96	96	91
Reingasbelastung [mg] ([ppm])	13,65 (98)	40,99 (241)	41,88 (233)

4.5.2 Abbaurate in der Waschflüssigkeit

Die Abbaurate in der Waschflüssigkeit ist über den Umsatz von H_2S durch die schwefeloxidierenden Bakterien zu Sulfat bzw. elementarem Schwefel im Zeitraum der Messung definiert. Als Bezugsgröße für die Abbaurate wurde das Volumen der Waschflüssigkeit gewählt. Die Datengrundlage für die Bestimmung der Abbaurate in der Waschflüssigkeit waren die Analyseergebnisse aus Kapitel 4.4.6. Bei allen Messungen befand sich ein Waschflüssigkeitsvolumen von einem Liter in dem Belebungsbecken. In **Tab. 4-13** sind die ermittelten Abbauraten für die Messungen gezeigt. Der pH-Wert lag während der Versuche im Optimalbereich der Schwefelbakterien von pH 6 bis pH 8. Die gemessene Temperatur unterschritt mit Werten zwischen 18 bis 23 °C jedoch das mesophile Temperaturoptimum von 35 °C [12].

Tab. 4-13: H_2S -Abbauraten in der Waschflüssigkeit

Messreihe	Temp. Waschfl. [°C]	pH	H_2S Rohgas [mg/h]	H_2S Absorption [mg/h]	S-Umsatz [mg/(L·h)]	SO_4^{2-} Umsatz [mg/(L·h)]	H_2S -Abbauraten [mg/(L·h)]
1	20,20	7,00	49,15	48,00	27,39	20,83	48,21
2	20,10	7,02	77,22	71,36	38,80	28,40	67,20
3	22,30	7,04	69,99	64,00	49,29	11,66	60,95

Der O_2 -Gehalt in der Waschflüssigkeit lag in allen Messungen oberhalb von 2 mg/L (23 % der Sättigungsgrenze), somit konnte eine Hemmung des Abbaus durch O_2 -Mangel ausgeschlossen werden. Da die Belüftungsrate in allen Untersuchungen konstant war und im gleichen pH-Wert Bereich gearbeitet wurde, konnte keine genaue Aussage darüber getroffen werden, wodurch die unterschiedlichen Abbauraten zu Schwefel bzw. H_2SO_4 bedingt sind. Auch die Affinität bei höheren H_2S -Belastungen vermehrt elementaren Schwefel zu produzieren konnte nicht beobachtet werden. Für eine hinreichende Bestimmung der Stoffwechselendprodukte sind noch weitergehende Untersuchungen notwendig. Die H_2S -Absorptionsrate wurde, gemittelt über die Messdauer, aus der akkumulierten, absorbierten H_2S -Menge bestimmt. Es ist zu sehen, dass die Abbauraten unmittelbar mit der Belastung steigt. In weitergehenden Untersuchungen muss noch ermittelt werden, in welchem Bereich die maximale Abbauleistung der Organismen für diesen Versuchsaufbau liegt. Untersuchungen anderer Quellen (**Tab. 2-3**) zeigten, dass die Organismen bei optimalen Milieubedingungen potenziell noch deutlich höhere Abbauleistungen erzielen können.

4.5.3 Betrachtung der Einzel-Messpunkte

Im Folgenden wird die Absorptionsleistung des Biowäschers für einzelne Messpunkte betrachtet. In den **Abb. 4-32 bis 4-34** sind die H_2S -Massenströme in Roh- und Reingas gegen die Zeit aufgetragen. Dabei wurden die Massenströme aus den gemessenen Gasvolumenströmen und der H_2S -Konzentration berechnet. Für die Gastemperatur wurde die Umgebungstemperatur angesetzt. Die großen Schwankungen in den H_2S -Rohgasmassenströmen resultieren aus der inhomogenen Biogasproduktion und schwankenden Gasvolumenströmen der Versuchsanlage. Die Verbindungslinien der Messpunkte dienen zur besseren Erkennbarkeit des Messpunktverlaufes. Bedingt durch die stark schwankenden Biogasvolumenströme konnte nicht auf Zwischenwerte geschlossen werden. Die H_2S -Rohgaskonzentrationen waren bei den drei Messreihen über den Messzeitraum leicht steigend. Die drei Messreihen zeigen, dass eine fast vollständige H_2S -Entfernung aus dem Biogas möglich ist. In dem Versuchsaufbau konnten bis zu einem Gasvolumenstrom von 24 L/h H_2S -Konzentrationen unterhalb von 50 ppm

im Reingasstrom erzielt werden. Jedoch nahm mit steigendem Gasvolumenstrom und damit sinkender Verweilzeit die H_2S -Reingaskonzentration stark zu.

In **Abb. 4-32** sind die ermittelten H_2S -Massenströme in Roh- und Reingas der Messreihe 1 gezeigt. Die H_2S -Rogasbelastung lag zu Beginn dieser Messreihe bei 2500 ppm und stieg auf 2800 ppm. Durchschnittlich wurde eine H_2S -Abbaurrate von 48 mg/h erreicht. In der Abbildung ist zu sehen, dass bei Rohgasmassenströmen, welche im Bereich der Abbaurrate lagen, eine fast vollständige H_2S -Entfernung aus dem Biogas erfolgte. Zu Beginn der Messungen lag der Absorptionsmassenstrom noch unterhalb der Abbaurrate während zum Ende der Messung auch Rohgasmassenströme von 68 bis 75 mg/h auf bis zu 0,08 mg/h im Reingas reduziert wurden. Es ist zu vermuten, dass die Aktivität der schwefeloxidierenden Bakterien im Verlauf der Messung zunahm und daher die tatsächliche Abbaurrate progressiv war. Die beiden Belastungsspitzen nach 240 und 330 Minuten wurden durch einen kurzzeitigen Anstieg des Gasvolumenstroms auf 51 bzw. 50 L/h verursacht. Der Anstieg des H_2S -Massenstroms im Reingas ist hier vermutlich auf die sinkende Gasverweilzeit im Biowäscher zurückzuführen.

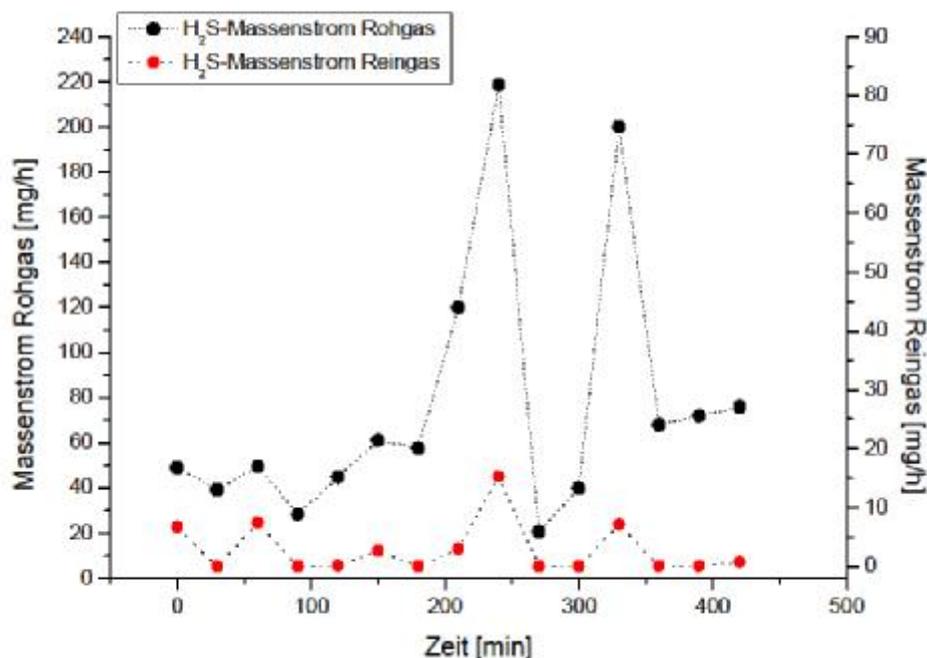


Abb. 4-32: H_2S -Massenströme im Roh- und Reingas in Messreihe 1

In **Abb. 4-33** sind die ermittelten H_2S -Massenströme in Roh- und Reingas der Messreihe 2 gezeigt. Die H_2S -Rogasbelastung lag zu Beginn dieser Messreihe bei 2850 ppm und stieg auf 3000 ppm. Durchschnittlich wurde 67 mg/h abgebaut. In der Abbildung wird ersichtlich, dass Rohgasmassenströme im Bereich der Abbaurrate ebenfalls fast vollständig absorbiert wurden. Nach der ersten Überlastungsspitze nach 30 Minuten wurde der H_2S -Massenstrom im Reingas mit abnehmendem Rohgasmassenstrom auf 0,73 mg/h reduziert. Bei den kurzzeitigen Belas-

tungsspitzen bei 200 und 300 Minuten ist zu erkennen, dass der Absorptionsmassenstrom über der Abbaurrate liegt. Dies ist vermutlich auf die H_2S -Speicherfähigkeit in der Waschflüssigkeit zurückzuführen. H_2S wurde im Biowäscher absorbiert und zeitversetzt von den Bakterien oxidiert. Da der Biowäscher mit einem Waschflüssigkeitsvolumenstrom von 33 L/h betrieben wurde, lag die theoretisch maximal mögliche Absorptionsrate in der Messreihe abhängig vom pH-Wert (pH 6,95 - 7,03) zwischen 528 und 693 mg/h. Limitiert wurde die Absorptionsrate jedoch von der absoluten Aufnahmefähigkeit des Waschflüssigkeitsvolumens von maximal 21 mg und der Abbaurrate der Bakterien. War die gesamte Waschflüssigkeit durch einen steigenden H_2S -Massenstrom im Rohgas gesättigt, konnte nur in dem Maß H_2S absorbiert werden wie von den Bakterien durch die Oxidation abgebaut wurde.

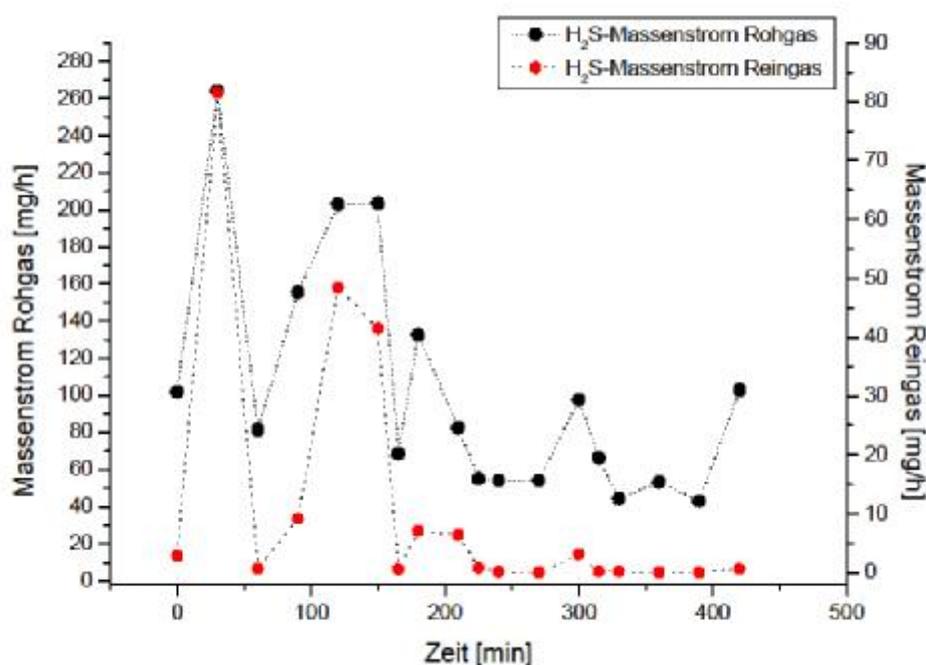


Abb. 4-33: H_2S -Massenströme im Roh- und Reingas in Messreihe 2

In **Abb. 4-34** sind die ermittelten H_2S -Massenströme in Roh- und Reingas der Messreihe 3 gezeigt. Die H_2S -Rogasbelastung stieg von 2500 ppm auf 2800 ppm. Die durchschnittliche H_2S -Abbaurrate lag bei 61 mg/h. Dabei zeigte sich, dass die Belastungsspitzen des H_2S -Massenstroms im Rohgas länger waren als in Messreihe 1 und 2. Hierdurch wurde die angestrebte Reingasqualität nur punktuell erreicht (nach 105 min, 225 min, 255 min, 285 min und nach 330 min). Bei diesen Messpunkten lag der H_2S -Massenstrom im Bereich der Abbaurrate. Die übrigen Messpunkte wiesen einen höheren H_2S -Massenstrom im Rohgas auf. Daher ist anzunehmen, dass die eingesetzte Waschflüssigkeit während der gesamten Messung nahe der Sättigungsgrenze mit H_2S angereichert war. Im Messpunkt nach 330 min stieg die Reingasbelastung zusammen mit der Rohgasbelastung deutlich

stärker an als im Vergleich zu Messreihe 1 (**Abb. 4-32**, 240. Minute). Infolge der H_2S -Anreicherung besaß die Waschflüssigkeit nur noch eine geringe Kapazität um H_2S -Massenströme oberhalb der Abbaurates zu absorbieren.

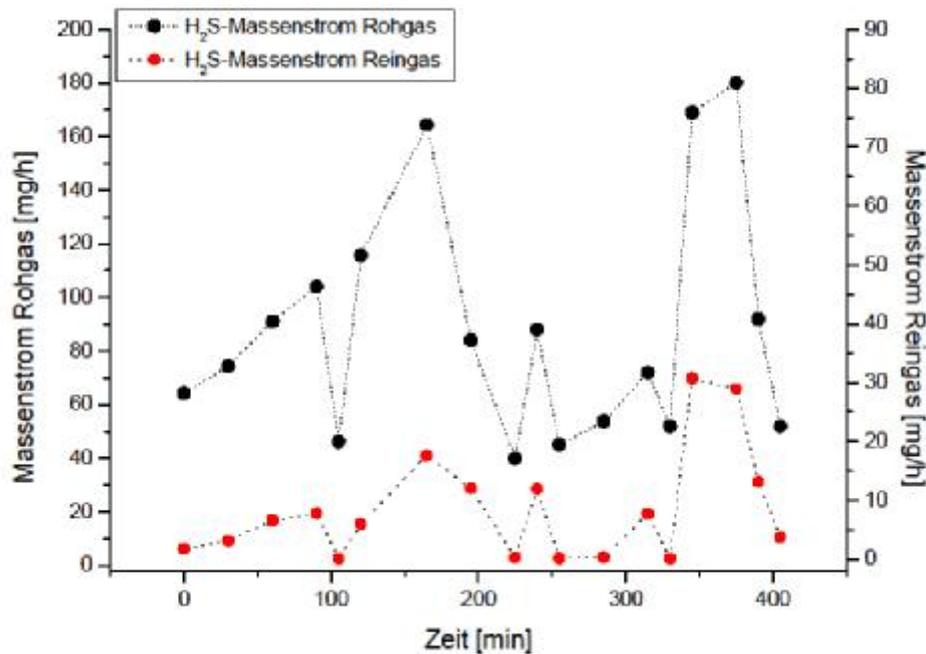


Abb. 4-34: H_2S -Massenströme im Roh- und Reingas in Messreihe 3

In den **Abb. 4-35** bis **4-37** sind die im Biowäscher absorbierte H_2S -Menge pro Messintervall und die daraus resultierende H_2S -Anreicherung in der Waschflüssigkeit dargestellt. Die absorbierte H_2S -Menge wurde aus der Konzentrationsdifferenz in Roh- und Reingas sowie dem durchgesetzten Gasvolumen berechnet. Die maximale H_2S -Löslichkeit bezog sich auf das Waschflüssigkeitsvolumen von einem Liter im Belebungsbecken. Die Reduzierung des Volumens von den ursprünglichen 1,2 L resultierte aus der Probenahme von 200 mL vor jeder Messreihe. Die H_2S -Löslichkeit wurde in Abhängigkeit von H_2S -Partialdruck des Rohgases, dem pH-Wert und der Temperatur der Waschflüssigkeit bestimmt. Aus der chemischen Analyse der Waschflüssigkeit wurde die H_2S -Gesamtmenge ermittelt, die im Messzeitraum oxidiert wurde. Aus der umgesetzten Menge wurde eine lineare Abbaufunktion über die Zeit berechnet. Der H_2S -Gasanteil in der Abluft der Belebung wurde unmittelbar an der Flüssigkeitsoberfläche des Belebungsbeckens erfasst. Aufgrund der hohen Gasfluktuation am offenen Belebungsbecken konnte der Messwert jedoch nur als Indikator für eine Strippungsreaktion aufgenommen werden. Für eine Bilanzierung des ausgestrippten Massenstroms war die Messung zu ungenau.

Bei der Messreihe 1 (**Abb. 4-35**) wurde keine Strippung über der Belebung gemessen. Der Vergleich zwischen Absorption und Abbau zeigt, dass die absorbierte H_2S -Fracht vollständig umgesetzt wurde. Rechnerisch wurden während der

Messung 355 mg H_2S absorbiert. Aus der Analyse der Waschflüssigkeit konnte ein Abbau von 361 mg H_2S ermittelt werden. Die Differenz ist auf die Abschätzung des Feststoffgehaltes von Probe 1 zurückzuführen. Der schwankende Rohgasvolumenstrom verursachte ebenfalls eine gewisse Fehlerquelle bei der Bestimmung der absorbierten H_2S -Masse.

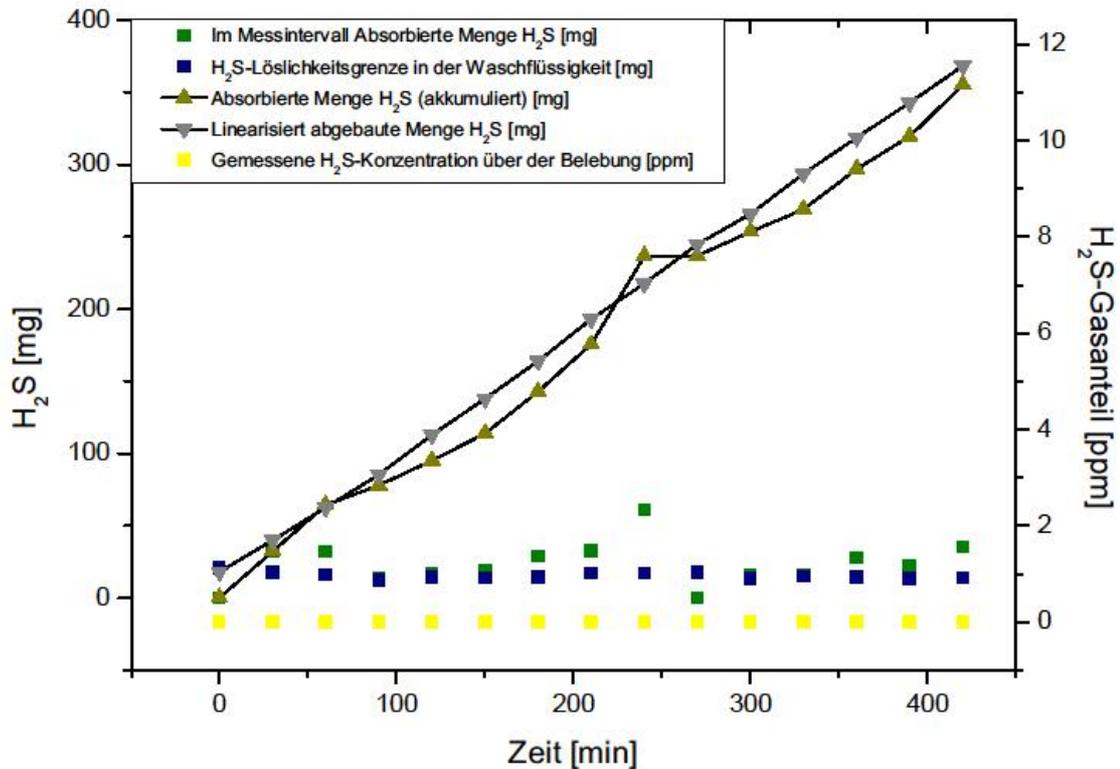


Abb. 4-35: Darstellung der absorbierten und abgebauten H_2S -Masse sowie der Strippungsmessung über dem Belebungsbecken in Messreihe 1

Bei der Messreihe 2 (**Abb. 4-36**) wurden im gesamten Zeitraum rechnerisch 499,55 mg H_2S absorbiert. Aus der Analyse der Waschflüssigkeit wurde ein biologischer Umsatz von 470,43 mg H_2S ermittelt. Die Differenz von 29,09 mg H_2S war theoretisch der Anteil der undissoziierten H_2S -Fraktion, welche über das Belebungsbecken unbehandelt ausgestrippt wurde. Eine H_2S -Strippung ist insbesondere in dem Bereich zu vermuten, an dem die absorbierte H_2S -Menge die Abbaugerade überschreitet. In Messreihe 2 schwankte der Biogasvolumenstrom jedoch ebenfalls, wodurch die absorbierte H_2S -Menge nur näherungsweise bestimmt werden konnte. Über dem Belebungsbecken konnte mit den eingesetzten Drägerröhrchen kein H_2S nachgewiesen werden. Der ausgestrippte H_2S -Anteil lag jedoch durch die hohen Verdünnungseffekte der Belüftung im Belebungsbecken möglicherweise unterhalb der Nachweisgrenze. Letzlich konnte an dieser Stelle deshalb keine genaue Aussage darüber getroffen werden, in welchem Umfang H_2S -Gas ausgestrippt wurde.

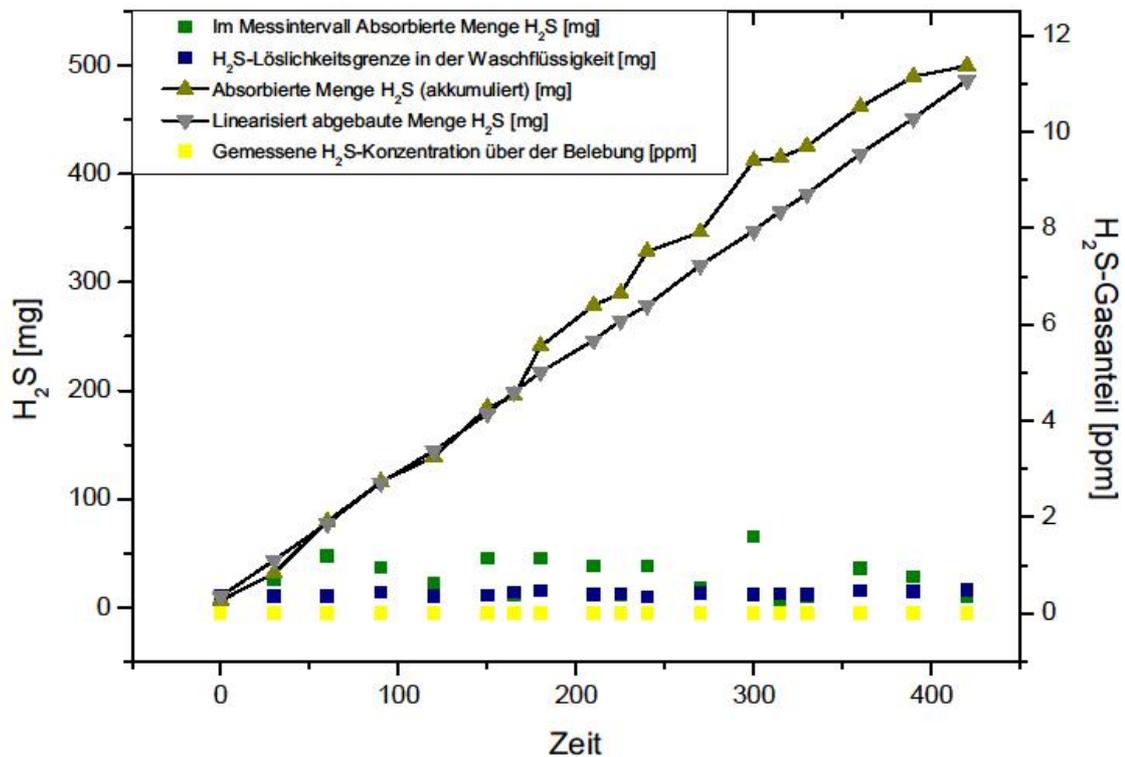


Abb. 4-36: Darstellung der absorbierten und abgebauten H_2S -Masse sowie der Strippungsmessung über dem Belebungsbecken in Messreihe 2

In Messreihe 3 (**Abb. 4-37**) wurde in der Summe 448 mg H_2S absorbiert sowie 426,67 mg H_2S abgebaut. Die Differenz von 21,35 mg H_2S ist niedriger als die Differenz von Messreihe 2 mit 29,09 mg. Jedoch konnten in Messreihe 3 erstmals H_2S -Konzentrationen in der Abluft des Belebungsbeckens erfasst werden. Da die Betriebsbedingungen bei allen drei Messreihen ähnlich waren deutet es draufhin, dass in Messreihe 3 punktuell mehr H_2S als in Messreihe 2 ausgestrippt wurde. Dies wird durch die Annahme gestützt, dass die Waschflüssigkeit während der gesamten Messung stark mit H_2S angereichert war (**Abb. 4-34**). Die gemessenen Strippungen korrelieren mit den Belastungsspitzen der Messreihe 3 (**Abb. 4-34**). Für die Bestimmung der ausgestrippten H_2S -Menge war die H_2S -Messung in der Abluft des Belebungsbeckens jedoch zu ungenau.

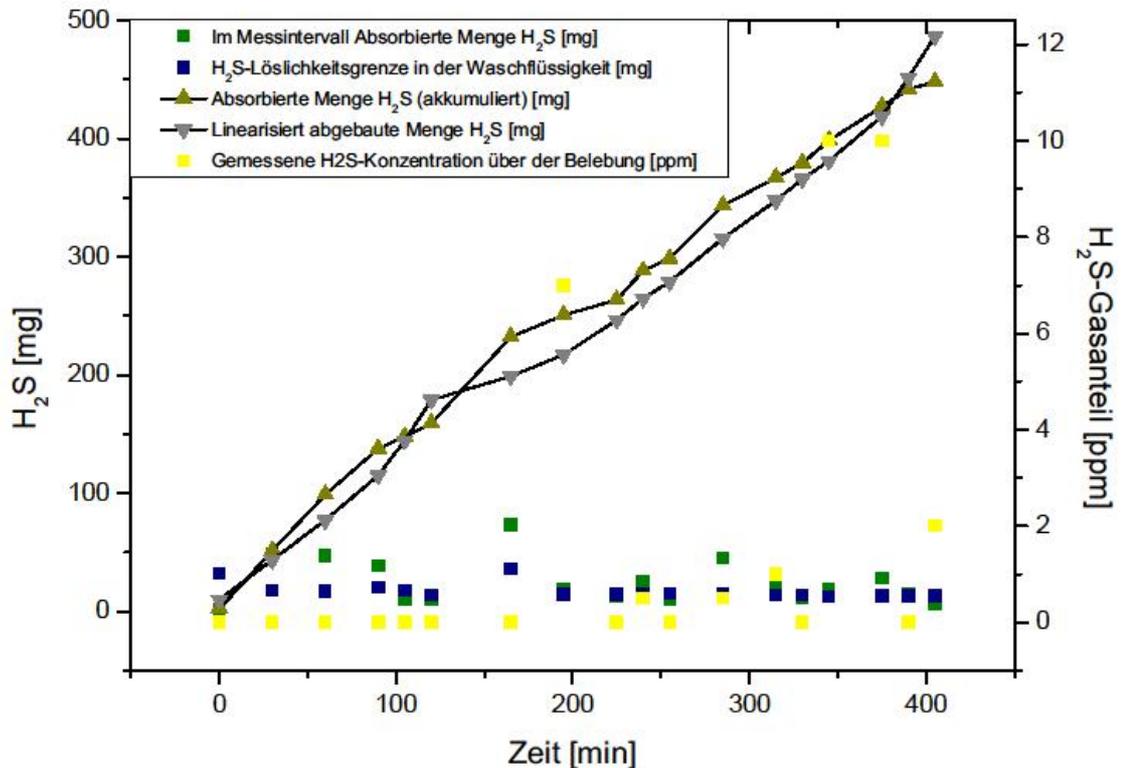


Abb. 4-37: Darstellung der absorbierten und abgebauten H_2S -Masse sowie der Strippungsmessung über dem Belebungsbecken in Messreihe 3

Trotz einer gewissen Unsicherheit in der Datengrundlage wird deutlich, dass die H_2S -Abbaurrate der Bakterien der limitierender Faktor für die Effektivität des Entschwefelungsverfahrens ist. Da im Biowäscher kein Biofilm etabliert werden konnte, lief die H_2S -Oxidation primär im Belebungsbecken ab. Das Waschflüssigkeitsvolumen und die daraus resultierende Menge an suspendierter schwefeloxidierender Biomasse war für den vollständigen H_2S -Abbau des erzeugten Biogases jedoch zu gering. Dennoch konnte auch bei dem höchsten H_2S -Durchsatz in Messreihe 2 87 % des absorbierten H_2S oxidiert werden. Dies führt zu der Annahme, dass bei einem geregelten, geringeren, kontinuierlichen Rohbiogasvolumenstrom eine vollständige H_2S -Entfernung aus dem Biogas möglich gewesen wäre.

HS^- wird im Belebungsbecken nicht ausstript und bleibt bis zur biologischen Oxidation oder einer Verschiebung der Ionen-Gleichgewichtslage in der Waschflüssigkeit. Somit ist der dissoziierte H_2S -Anteil kurzfristig in der Waschflüssigkeit speicherbar. In dem Waschflüssigkeitsvolumen von einem Liter im Belebungsbecken konnten abhängig von der Temperatur, vom pH-Wert und vom H_2S -Partialdruck absolut zwischen 13 und 36 mg H_2S gelöst werden. Hiervon lagen zwischen 7 und 34 mg dissoziiert als HS^- vor. Während dem Großteil der Messungen, bei pH 7, lag die H_2S -Sättigung bei 18 mg (14 mg HS^-). Für eine

hinreichende Speicherkapazität bei Belastungsspitzen war das vorgehaltene Waschflüssigkeitsvolumen somit deutlich zu gering.

4.5.4 O₂-Eintrag und Verbrauch

Der O₂-Gehalt der Waschflüssigkeit war in allen Messungen bei konstanter Belüftungsrate rückläufig. Bei Messreihe 1 reduzierte sich der O₂-Gehalt von anfänglich 9,61 mg/L auf 4,25 mg/L, bei Messreihe 2 von 6,82 mg/L auf 2,5 mg/L und bei Messreihe 3 von 6,73 mg/L auf 2,88 mg/L. Die Abnahme der O₂-Konzentration in allen Messungen zeigt, dass oxidative Prozesse im Belebungsbecken abliefen. Die O₂-Zehrung lag zum Teil deutlich oberhalb der Einbringungskapazität der Belüftung. In **Tab. 4-14** ist die durchschnittliche O₂-Zehrung, welche sich aus den gebildeten Stoffwechselendprodukten Schwefel und Sulfat ergab, mit der durchschnittlich eingebrachten Menge an O₂ aufgeführt. Die Differenz zeigt, dass der O₂-Bedarf nicht von der Belüftung gedeckt werden konnte. In Messreihe 3 wurde weniger O₂ verbraucht, da tendenziell mehr Elementarschwefel gebildet wurde. Trotzdem war bei den O₂-Messungen ein kontinuierlicher Rückgang zu verzeichnen. Daher ist zu vermuten, dass weitere O₂-zehrende Prozesse im Belebungsbecken stattfanden. Der Ammoniak-Gehalt (NH₃) des Rohgases wurde im Rahmen der Messungen nicht erfasst. Absorbiertes NH₃ wird im Rahmen von nitrifizierenden Prozessen abgebaut. Diese Nitrifikation bedingt eine weitere, in dieser Untersuchung nicht erfasste, O₂-Zehrung.

Tab. 4-14: O₂-Verbrauch und O₂-Eintrag im Belebungsbecken

Messung	O ₂ -Verbrauch		O ₂ Eintrag
	[mg]	[mg/min]	[mg/min]
Messreihe 1	307,03	0,73	0,72
Messreihe 2	392,74	0,94	0,67
Messreihe 3	177,98	0,42	0,75

Die Messung des O₂-Verbrauchs wurde mit einer etablierten aeroben Kultur nach 170 Stunden Betrieb im Biowäscher wiederholt. Hierzu wurde die O₂-Konzentration im Belebungsbecken vor und nach der Substratzufuhr des Fermenter gemessen. 24 h nach der letzten Fütterung lag der Rohgasvolumenstrom bei 3 L/h. Im Belebungsbecken wurde eine O₂-Konzentration von 6,85 mg/L bei 18,1 °C gemessen. 15 Minuten nach der Substratzugabe ($B_R = 3,5 \text{ kg}_{\text{OTS}}/\text{m}^3$) sank die O₂-Konzentration auf 0,89 mg/L bei einem Rohgasvolumenstrom von 25 L/h. Die Temperatur in Belebungsbecken lag mit 18,1 °C noch deutlich unter dem Temperaturoptimum der Bakterien von 35 °C [14]. Es konnte eine Abnahme der H₂S-Fracht im Biogas von 1800 ppm auf 200 ppm beobachtet werden. Die O₂-Konzentration nahm nach 30 Minuten bei konstantem Rohgasvolumenstrom weiter auf 0,51 mg/L ab. 45 Minuten nach der Substratzugabe sank der Rohgasvolu-

menstrom auf 12 L/h und die O_2 -Konzentration in der Waschflüssigkeit stieg auf 2,5 mg/L. Es zeigte sich, dass unter hohen Belastungen der O_2 -Gehalt stark abnahm. Bedingt durch die schwankende Biogasproduktion konnte jedoch nicht beobachtet werden, ob durch längerfristige hohe Belastungen ein anoxisches Milieu im Belebungsbecken auftritt. Die Tendenz der O_2 -Abnahme deutet jedoch stark darauf hin.

5 Ausblick

Im folgenden Ausblick wird auf die Optimierungsmöglichkeiten beim Aufbau des Biowäschers eingegangen. Weiterhin wird dargestellt, wie die Realisierung geeigneter Mess- und Probenahmestellen erfolgen sollte, um die Stoffströme und Abbaureaktionen im Biowäscher besser bilanzieren zu können.

5.1 Erweiterung des Belebungsbeckens

Das Flüssigkeitsvolumen des Belebungsbeckens war mit 1,2 L für das biologische Entschwefelungsverfahren unterdimensioniert. Der O_2 -Eintrag in die Waschflüssigkeit war im Verhältnis zur Belüftungsrate zu gering. Bei einem Luftvolumenstrom von 20 L/h lag der O_2 -Eintrag bei 45 mg/h. Im Vergleich hierzu erzielen Belebungsanlagen in der Abwassertechnik bei ähnlichen TS-Gehalten diesen Eintrag bei etwa 1 L/h [57]. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten besteht hier Optimierungsbedarf. Durch ein größeres Belebungsbecken und die damit verbundene vergrößerte Einbringtiefe des O_2 kann der Stoffübergang verbessert werden. Weiter sollten mehrere Belüftungssteine in das Becken eingebracht werden. Dadurch wird die eingeblasene Luft weiträumiger verteilt und es können größere spezifische Stoffaustauschflächen geschaffen werden. Über drei bis vier Belüftungssteine, welche an derselben Membranpumpe angeschlossen und gleichmäßig im Becken verteilt sind, kann mit deutlich reduziertem Gasvolumenstrom der O_2 -Bedarf im Belebungsbecken besser gedeckt werden. In Verbindung mit einem größeren Flüssigkeitsvolumen kann so mehr O_2 gelöst werden.

Durch ein größeres Waschflüssigkeitsvolumen im Belebungsbecken kann die absorbierte H_2S -Fracht, welche während der Fließzeit im Biowäscher nicht abgebaut wurde, besser im Medium gehalten werden. Die höhere Verdünnungsrate bewirkt, dass der Konzentrationsgradient zwischen Flüssigkeit und Gasphase im Belebungsbecken abnimmt und somit die H_2S -Strippung reduziert wird. Zusätzlich wird eine durch die Kreislaufführung bedingte Aufkonzentrierung, insbesondere bei Belastungsspitzen, abgemindert. Weiter ist zu vermuten, dass die Abbauleistung bedingt durch eine höhere Zahl an schwefeloxidierenden Bakterien steigt. Wird die in Kapitel 4.3.5 ermittelte spezifische Abbauleistung zugrunde gelegt, ergeben sich in Abhängigkeit zum Flüssigkeitsvolumen des Belebungsbeckens folgende Abbauleistungen (**Tab. 6-1**). Für die rechnerische Biogasproduktion (siehe Kapitel 4.1) ergibt sich für den Fermenter bei der Belastungsgrenze von $3,5 \text{ kg}_{O_{TS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ Substrat ein durchschnittlicher Volumenstrom von 23 L/h. Im Betrieb wurden jedoch im Durchschnitt etwa 17 L/h erzeugt. In der **Tab. 6-1** ist zu sehen, dass die ermittelte Abbauleistung bei einem Liter Waschflüssigkeit für den Abbau der erzeugten H_2S -Fracht zu gering ist. Die hier dargestellte Abbauleistung legt eine lineare Proportionalität zwischen Abbauleistung und Flüssigkeitsvolumen zugrunde, welche später noch untersucht werden müsste. Unter dieser Annahme kann jedoch abgelesen werden, wie groß das Belebungsbecken für einen vollständigen H_2S -Abbau der unterschiedlichen Rohgasvolumenströme dimensioniert sein müsste. Für eine

Verbesserung der Reinigungsleistung des Rohgasstroms von etwa 17 L/h sollte das Belebungsbecken auf 1,5 L vergrößert werden. Bei dieser Größe müsste noch untersucht werden, ob die gesteigerte H_2S -Löslichkeitskapazität ausreicht, um auch bei kurzzeitigen Belastungsspitzen durch hohe Rohgasvolumenströme den H_2S -Gasanteil vollständig zu absorbieren. Des Weiteren müsste hierbei ermittelt werden, ob die Strippung des H_2S -Gases aus der Waschflüssigkeit des Belebungsbeckens verhindert werden könnte.

Tab. 5-1: H_2S -Abbauleistung und -Sättigung in Abhängigkeit zum Flüssigkeitsvolumen im Belebungsbecken

Volumen Belebungsbecken [L]	H_2S -Abbau [mg/h]	H_2S -Sättigung ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$) bei pH 7 20 °C [mg]	Rohgasvolumenstrom [L/h]	H_2S -Massenstrom (3000 ppm) [mg/h]
1	60	17	1	4,3
1,5	90	25,5	5	21,5
2	120	34	10	43
2,5	150	42,5	15	64,5
3	180	51	20	86
			25	107,5
			30	129
			35	150,5
			40	172

Zusätzlich zu der Erweiterung des Belebungsbeckens zur Abbauoptimierung ist es auch wichtig ein entsprechendes Waschflüssigkeitsvolumen für die Probenahmen vorgehalten. Für eine exakte Bestimmung des Schwefelgehaltes in einer Probe sind 5 g Feststoff erforderlich [58]. Bei einem Feststoffgehalt der Waschflüssigkeit von etwa 20 g/L ist demnach ein Probenvolumen von ca. 250 mL erforderlich. Sollten im Rahmen einer Messreihe 10 Proben genommen werden, ist das Belebungsbecken um weitere 2,5 L zu ergänzen.

Um die Abbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur der Waschflüssigkeit zu untersuchen, ist es sinnvoll die Temperatur der Waschflüssigkeit über einen Thermostat zu regulieren. Es müsste dabei noch untersucht werden, inwieweit die Abbauleistung gesteigert werden kann, wenn die Temperatur der Waschflüssigkeit gesteigert bzw. konstant im Temperaturoptimum der schwefeloxidierenden Organismen gehalten wird. Die Gaslöslichkeit nimmt mit steigender

Temperatur jedoch ab und die H_2S Sättigungsgrenze sinkt bei einem Temperaturanstieg von 20 °C auf 35 °C um 27 %. Daher müsste in weitergehenden Untersuchungen festgestellt werden, wo das Temperaturoptimum zwischen Abbau- und Absorptionsleistung liegt.

Im Hinblick auf den großtechnischen Einsatz des Verfahrens bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen wäre ein zusätzlicher Wärmekreislauf zur Temperierung der Waschflüssigkeit jedoch aus wirtschaftlicher Sicht unerwünscht.

5.2 Optimierung des Biowäschers

Bedingt durch die Größe der Pilotanlage war im Biowäscher keine optimale Verteilung der Waschflüssigkeit zu erreichen. In der ursprünglichen Planung sollte die Waschflüssigkeit im oberen Bereich des Biowäschers versprüht werden und im unteren Bereich einen Fallfilm bilden. Die übliche Düsengröße von Sprühwäschern liegt zwischen 0,2 und 4 mm [59]. Die Abmessung der Anlage und die Volumenströme waren jedoch zu klein, um den Gärrest, welcher als Waschflüssigkeit eingesetzt wurde, zu versprühen. Um Volumenströme unterhalb von 10 L/h zu versprühen, wären die Düsenöffnungen zu klein gewesen, um die mit Feststoffen angereicherte Waschflüssigkeit störungsfrei zu versprühen. Zwar konnte über den eingesetzten Schaumstoffrührer ein gleichmäßiger Fallfilm erzeugt werden, jedoch war der hierzu benötigte Volumenstrom von 33 L/h aus technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten deutlich zu hoch. Dieser Volumenstrom war notwendig, um am Kopf des Biowäschers über eine ausreichend hohe Eintrittsgeschwindigkeit der Waschflüssigkeit die Fallfilmverteilung zu erzielen, ohne dass Waschflüssigkeit frei hinabtropfte. Bedingt durch die Inhomogenität der Waschflüssigkeit war eine Erhöhung der Eintrittsgeschwindigkeit durch die Verkleinerung des Einlaufschlauches nicht möglich. Es kam schon bei dem hier verwendeten Eintrittsdurchmesser von 3 mm teilweise zu erheblichen Verstopfungen. Die Erzeugung des Fallfilms über den Schaumstoffrührer ist langfristig ebenfalls problematisch. Im Zuge von mechanischen Verschleißerscheinungen an der Dichtung zwischen Röhreinrichtung und der Halterung am Biowäscherkopf kam es wiederholt zu Gasaustritten.

In der Praxis ist ein Versprühen des Gärrestes in größerem Maßstab problemlos möglich. So ist wird beispielsweise der Gärrest zur Düngung auf landwirtschaftlichen Ackerflächen versprüht. In weiteren Versuchen sollte die Anlage im Bezug auf die Verteilung der Waschflüssigkeit optimiert werden. Es muss geprüft werden, ob eine feinere Siebung der Waschflüssigkeit einen Düseneinsatz ermöglicht, wobei jedoch gebildete Schwefel- und Feststoffagglomerate weiterhin eine Verstopfung verursachen können. Der Einsatz einer Vollkegeldüse wäre bei einer größeren Anlage mit höheren Volumenströmen denkbar. Durch ein Versprühen der Waschflüssigkeit könnte in diesem Verfahren der Wirkungsgrad noch deutlich erhöht werden. Die feine tröpfchenförmige Verteilung der Waschflüssigkeit schafft

eine größere Stoffaustauschfläche, welche die H_2S Absorptionsleistung verbessert.

Die Abschätzung der Größenordnung des Waschflüssigkeitsvolumenstroms soll am Beispiel einer WTZ-Vollkegeldüse des Herstellers Bete gezeigt werden. Hierbei handelt es sich um eine einbaufreie, verstopfungsarme Düse mit einem Sprühwinkel von 90° bis 110° . Um ein störungsfreies Versprühen der Waschflüssigkeit zu gewährleisten, sollte der Düsendurchmesser mindesten 4 mm betragen. Nach Herstellerangaben besitzt die Düse WTZ 250 einen Düsendurchmesser von 4,15 mm und erzeugt bei einem Überdruck von 0,5 bis 1 bar einen Volumenstrom von 240 bis 340 L/h. Zur Realisierung eines Sprühwäschers müsste die Entschwefelungsanlage größer dimensioniert werden. Nach Kapitel 4.3.2 könnten mit einem Waschflüssigkeitsvolumenstrom von 240 L/h unter optimalen Bedingungen theoretisch H_2S -Absorptionsleistungen bis zu 3600 mg/h realisiert werden. Um äquivalente H_2S -Massenströme im Rohgas zu erzielen, sollte der Rohgasvolumenstrom für die H_2S -Bemessungsbelastung von 3000 ppm bei 837 L/h liegen. Für die in **Tab. 5-1** gezeigten Abbauleistungen wäre demnach ein Belebungsbecken von 60 Litern notwendig

Die Verhinderung einer Biofilmbildung ist vermutlich auch auf den hohen Durchsatz an Waschflüssigkeit und der daraus resultierenden Scherkräfte des Fallfilms zurückzuführen. Die Waschflüssigkeitsverteilung ist deshalb auch dahingehend zu optimieren. In weiteren Versuchen müsste untersucht werden, ob mit niedrigen Waschflüssigkeitsvolumenströmen und Temperierung des Belebungsbeckens eine Ansiedlung der Organismen an der Oberfläche des Biowäschers möglich ist.

Um die Waschflüssigkeit ohne Rührer und unabhängig von der Eindüsungsgeschwindigkeit als Fallfilm an der Rohrrinnenwand zu verteilen, besteht die Möglichkeit die Waschflüssigkeit über eine Überfallkante, wie in **Abb. 5-1** gezeigt, in den Biowäscher zu bringen. Um eine Anreicherung von Feststoffen vor der Überfallkante zu verhindern, sollte der Ablauf des Belebungsbeckens einen größeren Abstand zum Grund des Beckens aufweisen. Hierdurch können grobe Feststoffe über den Fließweg durch das Belebungsbecken mit Hilfe der Sedimentation abgetrennt werden.

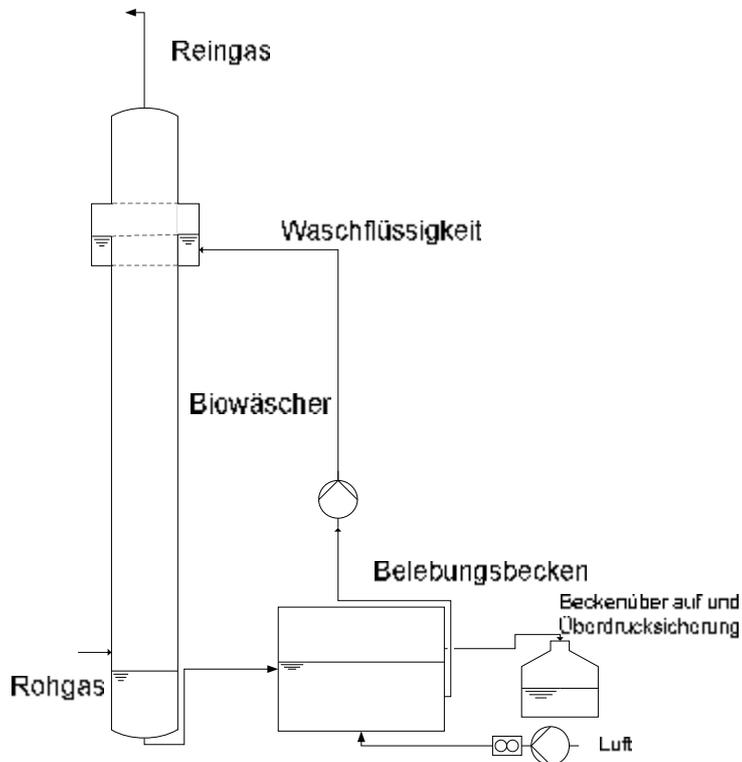


Abb. 5-1: Einbautenfreie Erzeugung des Fallfilms mit einem Überlauf

5.3 Auswahl geeigneter Messpunkte zur Erhöhung der Datendichte

Für eine weitergehende Bilanzierung des Biowäschers ist eine höhere Datendichte notwendig. Bedingt durch die Kreislaufführung und die daraus resultierende Sulfidanreicherung in der Waschflüssigkeit ergeben sich schwankende HS^- -Konzentrationen. Zur Bilanzierung der Stofftransportvorgänge im Fallfilm ist daher eine Probeentnahme der Waschflüssigkeit an Kopf und Sumpf des Biowäschers erforderlich, um am jeweiligen Messpunkt die H_2S -Konzentration der Waschflüssigkeit an Zu- und Ablauf zu ermitteln. Da der gelöste H_2S -Anteil in der Waschflüssigkeit unter atmosphärischen Bedingungen rasch ausstriipt, ist für eine Analyse die dissoziierte H_2S -Fraktion maßgebend. Die Konzentrationsdifferenz der Hydrogensulfid-Anionen zwischen den Proben von Kopf- und Sumpf des Biowäschers gibt Aufschluss wie hoch die Absorptionsleistung im Fallfilm ist. Zur Verhinderung weiterer biogener Abbauprozesse sollte die Probe jedoch unmittelbar nach der Entnahme gekühlt werden.

Weiterhin wird eine Sulfat- und Schwefelanalyse dieser Proben benötigt. Die Konzentrationsdifferenz zwischen Zu- und Ablaufprobe gibt Aufschluss über die biologische Abbauleistung, welche im Biowäscher stattfindet. Diese Daten sind insbesondere bei einer erfolgreichen Etablierung eines Biofilms im Biowäscher zur Quantifizierung dessen Leistungsfähigkeit notwendig, da durch den Versuchsaufbau bereits ein Großteil der H_2S -Gesamtoxidation über die fixierte Biomasse erfolgen soll. Der limitierende Faktor des biologischen Abbaus im Biowäscher ist die

Verfügbarkeit von O_2 als Oxidationsmittel. Da auf dem Fließweg der Waschflüssigkeit vom Belebungsbecken zum Eintrag in den Biowäscher bereits eine O_2 -Zehrung zu erwarten ist, empfiehlt sich die O_2 -Messung unmittelbar am Kopf des Biowäschers. Bei der baulichen Gestaltung mit Überfallkante (**Abb. 6-1**) ist die Sauerstoffmessung mit einer Sauerstoffsonde im Aufstau-Bereich der Waschflüssigkeit bei paralleler Erfassung der Temperatur möglich. Um die Änderung der Temperatur sowie der Sauerstoffkonzentration in der Waschflüssigkeit zu erfassen, wäre noch ein Messpunkt der O_2 -Sonde im Sumpf des Biowäschers notwendig. Der pH-Wert kann im Belebungsbecken erfasst werden, bei der Gestaltung eines erweiterten Belebungsbeckens sollte jedoch darauf geachtet werden, dass die Messtechnik bei einem geschlossenen Belebungsbecken betrieben werden kann.

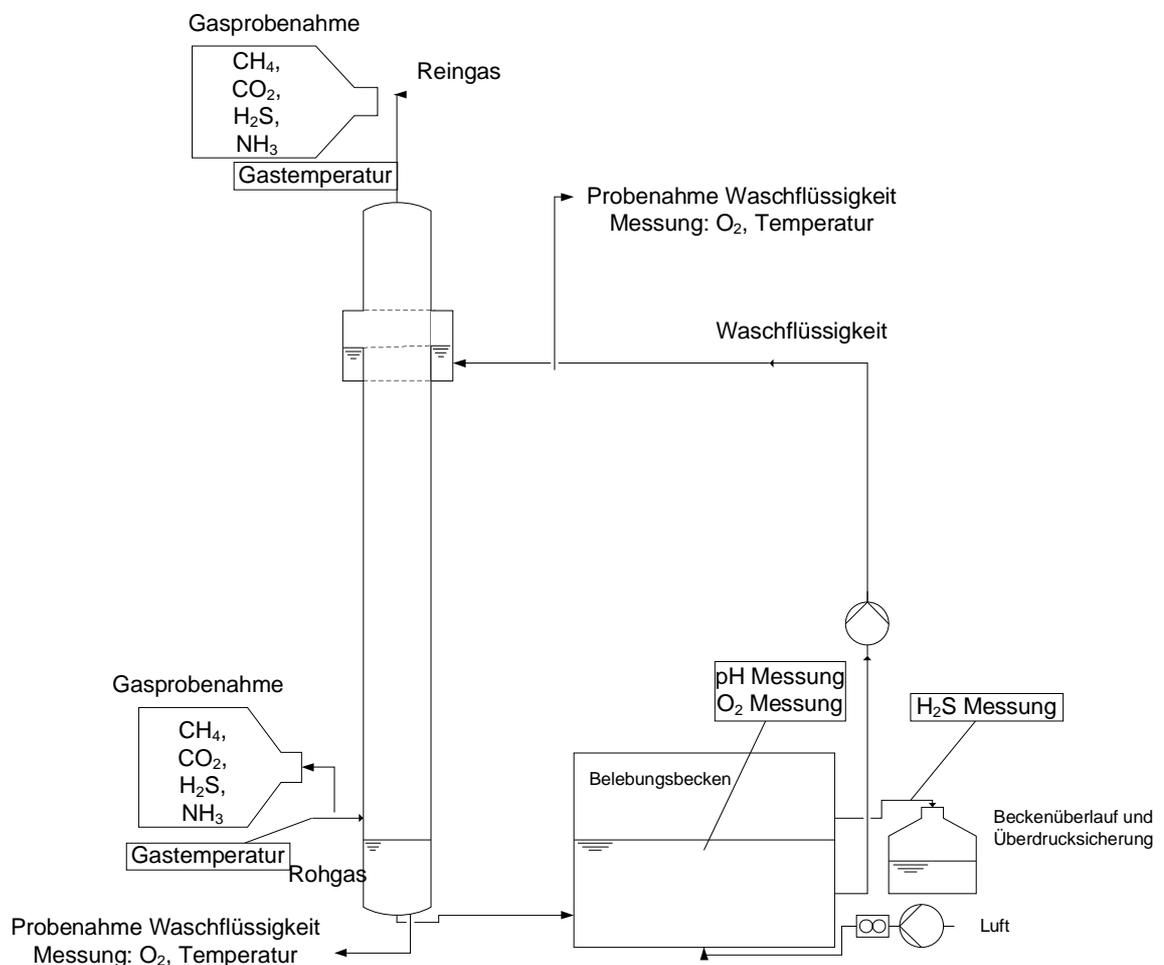


Abb. 5-2: Schema des optimierten Biowäschers unter Einbeziehung der neu gewählten Messpunkte

Da durch die Führung des Rohgasstromes die Gastemperatur aufgrund von Wärmeverlusten nicht mehr der Fermentertemperatur entspricht, ergibt sich die Notwendigkeit der Temperaturmessung von Roh- sowie Reingas unmittelbar am Biowäscher. Bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Gasdichten wird eine ex-

aktere Bestimmung der Massenströme ermöglicht. Weiterhin kann so auch eine Bilanzierung der Wärmeströme im Biowäscher erfolgen. Um zu gewährleisten, dass das Biogas vom Fermenter zum Biowäscher nicht zu weit abkühlt, sollten die Leitungen thermisch isoliert werden. Es tritt vermutlich jedoch schon eine Temperaturabsenkung des Gases in der Flüssigkeitssäule der Überdrucksicherung auf dessen Temperaturniveau unmittelbar nach Verlassen des Fermenters auf. Insbesondere bei niedrigen Außentemperaturen führt dies zu einer tiefen Absenkung der Gastemperatur. Hinsichtlich der Optimierung wäre eine Regulierung der Gastemperatur mit einem Thermostat unmittelbar vor Eintritt in den Biowäscher sinnvoll.

5.4 Genauere Gasanalyse mittels GC-MS

Im Hinblick auf weitere Untersuchungen ist die Bestimmung des H_2S Gehalts mit Dräger-Röhrchen unzureichend. Sollen auch noch die Biogasbestandteile CH_4 , CO_2 und NH_3 erfasst werden, ist der Einsatz der Dräger-Röhrchen nicht mehr praktikabel. Eine Analyse der Gaskomponenten wäre mit einer Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) denkbar. Hierbei werden die Gaskomponenten in den Gaschromatographiesäulen aus dem Gasgemisch aufgetrennt. Anschließend erfolgt eine Identifizierung und Quantifizierung der Gaskomponenten über das Massenspektrometer. Bei Fraunhofer UMSICHT ist die Analysemöglichkeit durch das vorhandene GCMS-System zur Analyse von biogenen Gasen möglich. Das System besteht aus einer 5 % Diphenyl-Dimethylpolysiloxan Säule zur Trennung von H_2S und anderen höhermolekularen Komponenten, aus zwei Porapak-Q Säulen zur Trennung niedermolekularer Verbindungen wie CO_2 und CH_4 sowie aus einem Molsieb zur Separation von N_2 , H_2 und O_2 . Die Quantifizierung der Gaskomponenten im Massenspektrometer lässt hier deutlich genauere Messwerte erwarten. [60] Die Gasprobenahme kann hierzu über Gasbeutel erfolgen, welche über den Systemüberdruck gefüllt werden.

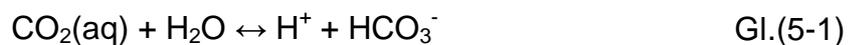
Um die H_2S -Strippung im Belebungsbecken quantitativ zu erfassen, muss eine Messung in der Abluftleitung der Belebung erfolgen. An dieser Stelle ist ein Einsatz der OdaLog H_2S -Sonde praktikabel. Die Sonde kann im Abluftschlauch des Belebungsbeckens installiert werden und zeichnet so kontinuierlich die durch die H_2S -Strippung entstandene H_2S -Konzentration auf. Wird der O_2 -Eintrag, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, verbessert, kann das Belebungsbecken mit einem geringeren Luftvolumenstrom betrieben werden. Durch den damit verbundenen geringeren Verdünnungseffekt auf den H_2S -Gasanteil ist eine gute Messbarkeit mit der Sonde zu erwarten, insbesondere wenn die Messungen bei geschlossenem Belebungsbecken erfolgen können.

5.5 Aufstellung einer Ladungsbilanz zur Berechnung des Dissoziationsverhaltens der Gaskomponenten

Um eine exakte Berechnung des Dissoziationsverhaltens der Gaskomponenten CO_2 , H_2S und NH_3 in der Waschflüssigkeit durchzuführen, ist das Aufstellen einer Ladungsbilanz notwendig. In den Berechnungen dieser Arbeit wurde die H_2S Löslichkeit unmittelbar aus dem pH-Wert berechnet, wobei jedoch die Gaskomponenten CO_2 und NH_3 sowie deren Einfluss auf den pH-Wert und die Ladungsbilanz vernachlässigt wurde.

Für das Dissoziationsverhalten von CO_2 gilt:

1. Stufe:



2. Stufe:



Sowie für NH_3 :



In der Waschflüssigkeit muss die Summe der negativen Ionenladungen gleich der positiven sein. Demnach ist die Summe der Kationen multipliziert mit deren Ladungszahl gleich der Summe der Anionen multipliziert mit deren Ladungszahl [41]:

$$\sum (K^{i+} \cdot i) = \sum (A^{j-} \cdot j) \quad \text{Gl.(5-4)}$$

Hierzu ist eine Analyse der Waschflüssigkeit hinsichtlich der Konzentration an Anionen und Kationen erforderlich. Da Gärrest als Waschflüssigkeit eingesetzt wird, ist mit einer Anzahl unterschiedlicher Nährsalze zu rechnen, deren genaue Konzentration bestimmt werden müsste (Kationen: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} ; Anionen: F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , Org. S^-).

Da sich Kationen und Anionen bedingt durch die Ladungsbilanz im Gleichgewicht befinden, resultiert hieraus das Dissoziationsverhalten der Gase.

$$K = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] + [\text{Kat}^+] \quad \text{Gl.(5-5)}$$

$$A = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] + 2 [\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{An}^-] \quad \text{Gl. (5-6)}$$

Hier bezieht sich $[\text{Kat}^+]$ und $[\text{An}^-]$ auf die analysierte Konzentration der Kationen bzw. Anionen aus der Waschflüssigkeit. Über den gemessenen pH-Wert sowie die

Gaskonzentrationen kann so die Gleichgewichtslage der dissoziierten Komponenten in der Waschflüssigkeit ermittelt werden.

5.6 Herstellung eines konstanten Gasvolumenstroms

Während der gesamten Versuchsdurchführung konnte keine konstante Biogasproduktion im Versuchsbiogasfermenter realisiert werden. Hinsichtlich der Untersuchung des Biowäschers und der Bilanzierung ist jedoch ein konstanter bzw. regelbarer Gasvolumenstrom notwendig. Um einen solchen Biogasvolumenstrom zu realisieren, ist die Zwischenspeicherung des Biogases in einem externen Gasspeicher von etwa 100 bis 200 L möglich. Im Rahmen der Messungen kann die Rohgasbeschickung des Biowäschers über eine Gaspumpe aus diesem Gasspeicher erfolgen.

Sollte die Realisierung eines Gasspeichers aus sicherheitstechnischen Aspekten nicht möglich sein, wäre der Einsatz eines synthetischen Biogases sinnvoll. Eine industriell befüllte Gasflasche mit 50 Vol.-% CO_2 , 50 Vol.-% CH_4 sowie 3000 ppm H_2S kann zu Erzeugung des Rohgasstroms eingesetzt werden. Der Vorteil beim Einsatz eines fest definierten Gasgemisches wäre ebenfalls der Wegfall der Rohgasanalyse.

Sollte die Entschwefelungsanlage als Sprühwäscher wie in Kapitel 5.2 beschrieben realisiert werden, ergäbe sich durch den Waschflüssigkeitsvolumenstrom ein deutlich höherer Biogasbedarf. In diesem Fall wäre es zielführend, die erweiterte Entschwefelungsanlage an eine große BGA anzuschließen. Hierdurch könnte der Entschwefelungsprozess mit einem Teilstrom der BGA versorgt werden. Dieser Teilgasstrom könnte ohne Schwankungen und mit regelbarem Volumenstrom der Entschwefelungsanlage zugeführt werden.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es die physikalischen und biologischen Vorgänge in einem innovativen Entschwefelungsprozess zur Entfernung des H_2S -Anteils aus Biogas zu erfassen und zu klassifizieren. Die Versuchsanlage bestand aus einem Biowäscher mit einem angeschlossenen Belebungsbecken. Als Waschflüssigkeit wurde hierbei der Gärrest des Biogasfermenter eingesetzt. In dem Medium waren Schwefelbakterien in hoher Anzahl vorhanden, die zum Abbau der H_2S -Fracht benötigt wurden. Bedingt durch enthaltene Carbonate und alkalische Salze besitzt das System eine gute pH-Pufferkapazität.

Am Kopf des Biowäschers wurde die Waschflüssigkeit eingeleitet und über ein Rührwerk mit Schaumstofflamellen als gleichmäßiger Fallfilm an der Rohrwand verteilt. Das Rohbiogas wurde im Gegenstrom zur Waschflüssigkeit durch den Biowäscher geführt. H_2S ist im pH-Bereich des Gärrestes (pH 7 bis 8) gut löslich und wird absorbiert. Gelöstes H_2S wurde zu elementarem Schwefel (S) und Sulfat (SO_4^{2-}) oxidiert. Um den Oxidationsprozess mit O_2 zu versorgen, wurde im Belebungsbecken Luftsauerstoff eingetragen. Die Waschflüssigkeit wurde über eine Peristaltikpumpe im Kreislauf geführt.

Als problematisch beim Betrieb der Pilotentschwefelungsanlage erwies sich die inhomogene Zusammensetzung der Waschflüssigkeit, welche in den Biowäscher eingeleitet wurde. Bedingt durch den Anteil an groben Feststoffen konnte die Waschflüssigkeit nur über einen Schlauch störungsfrei eingeleitet und mittels Schaumstoffrührer als Fallfilm verteilt werden. Der hierbei erzeugte Waschflüssigkeitsvolumenstrom von 33 L/h war im Verhältnis zum durchschnittlichen Rohgasvolumenstrom von 17 L/h deutlich überdimensioniert. Der Flüssigkeitsvolumenstrom war jedoch notwendig um Verstopfungen im Zulaufschlauch zu vermeiden. Bedingt durch den hohen Flüssigkeitsvolumenstrom konnte auch nach Einbringung einer Netzstruktur an der Wandung im Biowäscher kein erkennbarer Biofilm etabliert werden. Durch diesen Umstand fanden alle biologischen Oxidationsprozesse im Belebungsbecken statt.

Der H_2S -Anteil von Biogasvolumenströmen bis 24 L/h, bei einer Gasverweilzeit von 180 Sekunden, konnte um 98 % von 3000 auf unter 50 ppm reduziert werden. Bei höheren Gasvolumenströmen kam es jedoch vermehrt zu einem H_2S -Durchbruch im Reingas. Dennoch konnten auch bei stark schwankenden Biogasvolumenströmen Absorptionsleistungen von durchschnittlich 93 % erzielt werden.

Der mittlere H_2S -Massenstrom im Rohgas lag bei 65 mg/h. Aus den Roh- und Reingasmessungen wurde eine mittlere H_2S -Absorption von 61 mg/h berechnet. Bezogen auf das Waschflüssigkeitsvolumen konnte eine durchschnittliche H_2S -Abbaurate von 58,8 mg/h erzielt werden. 70 % des H_2S wurden hierbei zu elementarem Schwefel umgesetzt und 30 % zu Sulfat. Die schwefeloxidierenden Bakterien sollten die Waschflüssigkeit im Belebungsbecken regenerieren. Da mehr H_2S absorbiert wurde, als von Bakterien oxidiert werden konnte kam es bedingt durch die Kreislaufführung der Waschflüssigkeit zu einer Aufkonzentrierung an gelöstem

H₂S. Dies führte zu H₂S-Strippungen in dem Belebungsbecken und zu einer Einschränkung der H₂S-Absorption im Biowäscher. Die ermittelte absolute H₂S-Löslichkeitsmenge des Waschflüssigkeitsvolumens von einem Liter lag bei pH 7 und 25 °C im Bereich von 17 mg. Hierbei lagen 6 mg als undissoziierter H₂S und 11 mg dissoziiert als HS⁻ vor. Diese Kapazitätsgrenze limitierte die Absorptionsleistung im Biowäscher trotz des eingesetzten hohen Flüssigkeitsvolumenstroms.

Die Pilotanlage war für das eingesetzte Entschwefelungsverfahren zu gering bemessen. Hierdurch wurde die H₂S-Abbaurrate limitiert und die absolute H₂S-Aufnahmefähigkeit in der Waschflüssigkeit eingeschränkt.

Dennoch konnte durch das eingesetzte Entschwefelungsverfahren eine nahezu vollständige H₂S-Entfernung aus dem Biogas für H₂S-Massenströme bis zur Abbaurrate der Bakterien nachgewiesen werden. Für weitere Untersuchungen sollte die Anlage daher größer dimensioniert werden. Es wird die Ausführung als Sprühwäscher mit einer Vollkegeldüse empfohlen.

7 Literaturverzeichnis

1. LINKE, B.; MÄHNERT, P.; HEIERMANN, M.; MUMME, J.: *Grundlagen und Verfahren der Biogasgewinnung*. In: Biogas in der Landwirtschaft - Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg, 3. Auflage, Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg, Potsdam, 2006
2. APPLIKATIONS- UND TECHNIKZENTRUM FÜR ENERGIEVERFAHRENS- UMWELT- UND STRÖMUNGSTECHNIK, A.: *Grundlegende Untersuchung zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas*. Bayrisches Landesamt für Umwelt, 2004
3. MOLLEKOPF, N.; POLSTER, A.; BRUMMACK, J.: *Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Technische Universität Dresden, 2006
4. EDER, B.; SCHULZ, H. *Biogas Praxis*, 3. Auflage, Staufien Freiburg, 2006
5. BERNARD, O.; HADJ-SADOK, Z.; DOCHAIN, D.; GENOVESI, A.; STEYER, J.-P.: *Dynamical Model Development and Parameter Identification for an Anaerobic Wastewater Treatment Process*. In: Biotechnology and Bioengineering, Vol. 75 (2001), No. 4, S. 424-438
6. SPILLER, K. *Toxizitätsfrüherkennung in der anaeroben Abwasserbehandlung*, 76. Auflage, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover Hannover, 1990
7. MORA-NARANJO, N.; ALAMAR-PROVECHO, C.; MEIMA, J.; HAARSTRICK, A.; HEMPEL, D.C.: *Experimental investigation and modelling of the effect of sulfate on anaerobic biodegradation processes in municipal solid waste*. In: Water Science and Technology, Vol. 48 (2003), No. 4, S. 221-227
8. BERG, J.M.; TYMOCZKO, J.L.; STRYER, L. *Biochemie*, 5. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, 2003
9. BUSWELL, A.M.: *Anaerobic fermentations*. Div. State Water Survey, 1936
10. BOYLE, W.C. Energy recovery from sanitary landfills. In: Microbial Energy Conversion, 1. Auflage, Pergamon Press, Oxford, 1977
11. SVARDAL, K. Anaerobe Abwasserreinigung – Ein Modell zur Berechnung und Darstellung der maßgebenden chemischen Parameter. In: Wiener Mitteilungen, 95. Auflage, Technische Universität Wien, Wien, 1991
12. SCHLEGEL, H.G. *Allgemeine Mikrobiologie*, 7. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart, 1992

13. TANG, K.; BASKARAN, V.; NEMATI, M.: *Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, bikenetiks an their role in petrolium and mining industries*. In: Biochemical Engineering Journal, (2009), No. 44, S. 73-94
14. BROCK, T.D.; MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; PARKER, J. *Mikrobiologie*, 11. Auflage, Pearson Studium München, 2006
15. JANSSEN, A.J.H.; MEIJER, S.; BONTSEMA, J.; LETTINGA, G.: *Application of the redox potential for controlling a sulfide oxidizing bioreactor*. In: Biotechnology and Bioengineering, Vol. 60 (1998), No. 2, S. 147-155
16. JANSSEN, A.J.H.; SLYSTER, R.; KAA, C.V.D.; JOCHEMSEN, A.; BONTSEMA, J.; LETTINGA, G.: *Biological Sulphide Oxidation in a Fed-Batch Reactor*. In: Biotech. Bioeng., Vol. 47 (1995), No. 3, S. 327-333
17. RATTANAPAN, C.; BOONSAWANG, P.; KANTACHOTE, D.: *Removal of H₂S in down-flow GAC biofiltration using sulfide oxidizing bacteria from concentrated latex wastewater*. In: Bioresource Technology, Vol. 1 (2009), No. 100, S. 125-130
18. BUISMAN, C.; IJSPEERT, P.; JANSSEN, A.; LETTINGA, G.: *KINETICS OF CHEMICAL AND BIOLOGICAL SULPHIDE OXIDATION IN AQUEOUS SOLUTIONS*. In: Wat. Res., Vol. 24 (1990), No. 5, S. 667-671
19. LEE, C.M.; SUBLETTE, K.L.: *Microbial treatment of sulfide-laden water*. In: Wat. Res., (1993), No. 27, S. 839–846
20. ONGCHARIT, C.; SHAH, Y.T.; SUBLETTE, K.L.: *Novel immobilized cell reactor for microbial oxidation of H₂S*. In: Chemical Engineering Science, (1990), No. 45, S. 2383-2389
21. ANNACHHATRE, A.P.; SUKTRAKOOLVAIT, S.: *Biological sulphide oxidation in a fluidized bed reactor*. In: Environ. Technol., Vol. 6 (2001), No. 22, S. 661–672
22. ELIAS, A.; BARONA, A.; ARREGUY, A.; RIOS, J.; ARANGUIZ, I.; PEÑAS, J.: *Evaluation of a packing material for biodegradation of H₂S and product analysis*. In: Process Biochem., Vol. 37 (2002), No. S. 813–820
23. NG, Y.L.; YAN, R.; CHEN, X.G.; GENG, A.L.; GOULD, W.D.; LIANG, D.T.; KOE, L.C.C.: *Use of activated carbon as a support medium for H₂S biofiltration and effect of bacterial immobilization on available pore surface*. In: Appl. Microbiol. Biotechnol., (2004), No. 66, S. 259–265

24. ALCANTARA, S.; VELASCO, A.; MUNOZ, A.; CID, J.; REVAH, S.; RAZO-FLORES, E.: *Hydrogen sulfide oxidation by amicrobial consortium in a recirculation reactor system: sulfur formation under oxygen limitation and removal of phenols*. In: Environ. Sci. Technol., (2004), No. 38, S. 918–923
25. CYTRYN, E.; MINZ, D.; GELFAND, I.; NEORI, A.; GIESEKE, A.; BEER, D.D.; RIJN, I.V.: *Sulfide-oxidizing activity and bacterial community structure in a fluidized bed reactor from a zero-discharge mariculture system*. In: Environ. Sci. Technol., (2005), No. 39, S. 1802–1810
26. KRISHNAKUMAR, B.; MAJUMDAR, S.; MANILAL, V.B.; HARIDAS, A.: *Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR)*. In: Wat. Res., (2005), No. 39, S. 639–647
27. DUAN, H.; KOE, L.C.C.; YAN, R.: *Treatment of H₂S using a horizontal biotrickling filter based on biological activated carbon: reactor setup and performance evaluation*. In: Appl. Microbiol. Biotechnol, (2005), No. 67, S. 143–149
28. LEE, E.Y.; LEE, N.Y.; CHO, K.-S.; RYU, H.W.: *Removal of hydrogen sulfide by sulfate-resistant Acidithiobacillus thiooxidans AZ11*. In: J. Biosci. Bioeng., (2006), No. 101, S. 309–314
29. MA, Y.L.; ZHAO, J.L.; YANG, B.L.: *Removal of H₂S in waste gases by an activated carbon bioreactor* In: Int. Biodeter. Biodegrad., (2006), No. 57, S. 93–98
30. LEWIS, W.K.; WHITMAN, W.G.: *Principles of Gas Absorption*. In: Ind. Eng. Chem., (1924), No. 16, S. 1215
31. DANCKWERTS, P.V.: *Significance of liquid-film coefficients in gas absorption*. In: Industrial and Engineering Chemistry, (1975), No. 43,
32. HIGBIE, R.: *Gas Transfer to and across an air water interface*. In: Tellus, (1935), No. 29,
33. SCHULTES, M. *Abgasreinigung: Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Vergleichsverfahren*, 1. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1996
34. SANDER, R.: *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*. 3. Auflage, Air Chemistry Department Max-Planck Institute of Chemistry, 1999.
35. LIDE, D.R.; FREDERIKSE, H.P.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Auflage, CRC Press, Inc. Boca, 1995

36. KRAUME, M. *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*, 1. Auflage, Springer Verlag Berlin, 2004
37. HELBIG, K.: *Messung zur Hydrodynamik und zum Wärmetransport bei der Filmverdampfung*. Dissertation, Darmstadt, 2007
38. ISHIGAI, S.; NAKANISI, S.; KOIZUMI, T.; OYABI, Z.: *Hydrodynamics and Heat Transfer of Vertical Falling Films*. In: Bull. JSME, Vol. 15 (1972), No. 83, S. 594-602
39. TIXIER, N.; GUIBAUD, G.; BAUDU, M.: *Determination of some rheological parameters for the characterization of activated sludge*. In: Bioresource Technol. , Vol. 90 (2003), No. S. 215–220
40. KHONGNAKORN, W.; WISNIEWSKI, C.; POTTIER, L.; VACHOUD, L.: *Physical properties of activated sludge in a submerged membrane bioreactor and relation with membrane fouling*. In: Separation and Purification Technology, Vol. 55 (2007), No. S. 125–131
41. SVARDAL, K.; KROISS, H. Anaerobe Abwasserreinigung - Ein Modell zur Berechnung und Darstellung des massgebenden chemischen Parameter. In: Wiener Mitteilungen, 95. Auflage, Technische Universität Wien, Wien, 1991
42. VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; LYKLEMA, J.; NORDE, W.; A.J.B., Z.: *Influence of interfaces on microbial activity*. In: Microbiological Reviews, (1990), No. 54, S. 75-87
43. BUSSCHER, H.J.; BOS, R.; VAN DER MEI, H.C.: *Initial microbial adhesion is a determinant for the strength of biofilm adhesion*. In: FEMS microbiol. Lett., (1995), No. 128, S. 229-234
44. AKITA, K.; YOSHIDA, F.: *Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns*. In: Ind Eng Chem Proc Des Dev, Vol. 12 (1973), No. S. 76 ff
45. AKITA, K.; YOSHIDA, F.: *Bubble Size, Interfacial Area and Liquide Phase Mass Transfer-Coefficients in Bubble Columns*. In: Ind Eng Chem Proc Des Dev, Vol. 13 (1974), No. S. 517-523
46. MC GHEE, T.J.: *A method for approximation of the volatile acid concentrations in anaerobic digesters*. In: Water and Sewage Works, Vol. 115 (1968), No. S. 162-166
47. NORDMANN, W.: *Die Überwachung der Schlammfäulung. KA-Information für das Betriebspersonal*. In: Korrespondenz Abwasser, Vol. (1977), No. 3,
48. HÖLKER, U.: *Temperatur der Biogasanlage*. Bioreact GmbH, Troisdorf, 2009

49. CUSSLER, E.L. *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*, 2. Auflage, Cambridge University Press Cambridge, New York, 1997
50. SRIDHAR, M.K.C.: *Surface Tension of Polluted Waters and Treated Wastewater*. In: *Environmental Pollution*, Vol. B (1984), No. 7, S. 49-69
51. ANON. *Encyclopedia of science and technology*, 13. Auflage, McGraw-Hill New York, 1972
52. KOCKMANN, N.: *Belagbildung bei Suspensionsströmung im vertikalen Fallfilm*. In: *Fortschritt-Berichte VDI*, Vol. 3 (1997), No. 477,
53. BRAUNER, N.; MARON, D.M.: *CHARACTERISTICS OF INCLINED THIN FILMS, WAVINESS AND THE ASSOCIATED MASS TRANSFER*. In: *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 25 (1982), No. 1, S. 99–110
54. KROISS, H. *Anaerobe Abwasserreinigung*. In: *Wiener Mitteilungen*, 62. Auflage, Technische Universität Wien, Wien, 1985
55. TAMIMI, A.; RINKER, E.B.; SANDALL, O.C.: *Diffusion Coefficients for Hydrogen Sulfide, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide in Water over the Temperature Range 293-368 K*. In: *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 39 (1994), No. 2, S. 330-332
56. BLAß, E.: *Gas/Film-Strömung in Rohren*. In: *Chem. Ing. Tech.*, (1977), No. 2, S. 95-105
57. CRONEL, P.; WAGNER, M.; KRAUSE, S.: *Sauerstoffeintrag in großtechnischen Membranbelebungsanlagen*. TU Darmstadt, Institut für Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Raum- und Infrastrukturplanung, Darmstadt, 2001
58. BUSCHMANN, D., FhG UMSICHT. *Bestimmung des Sulfat- und Schwefelgehalts einer flüssigen Probe*. Besprechung (2009)
59. GOEDEKE, R. *Fluidverfahrenstechnik Band 2*. Auflage, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2006
60. SALAZAR GOMEZ, J.I., FhG UMSICHT. *BiogenixMS - GCMS-System zur Analyse von biogenen Gasen*. E-Mail (2009)

8 Anhang

8.1 Berechnete Gaslöslichkeit nach dem Henry'schen Gesetz

Tab. 8-1: H_2S -Löslichkeit in Wasser

T [°C]	H [mol/m ³ Pa]	H [mol/(L·bar)]	H [g/(L·bar)]	Sättigung (3000 ppm) [g/L]	Sättigung (3000 ppm) [mg/L]
2	0,00173	0,17290	5,893	0,01791	17,91
3	0,00168	0,16841	5,739	0,01745	17,45
4	0,00164	0,16407	5,591	0,01700	17,00
5	0,00160	0,15987	5,448	0,01656	16,56
6	0,00156	0,15580	5,310	0,01614	16,14
7	0,00152	0,15187	5,176	0,01573	15,73
8	0,00148	0,14806	5,046	0,01534	15,34
9	0,00144	0,14437	4,920	0,01496	14,96
10	0,00141	0,14080	4,799	0,01459	14,59
11	0,00137	0,13735	4,681	0,01423	14,23
12	0,00134	0,13400	4,567	0,01388	13,88
13	0,00131	0,13075	4,456	0,01355	13,55
14	0,00128	0,12761	4,349	0,01322	13,22
15	0,00125	0,12456	4,245	0,01290	12,90
16	0,00122	0,12161	4,144	0,01260	12,60
17	0,00119	0,11874	4,047	0,01230	12,30
18	0,00116	0,11596	3,952	0,01201	12,01
19	0,00113	0,11327	3,860	0,01173	11,73
20	0,00111	0,11066	3,771	0,01146	11,46
21	0,00108	0,10812	3,685	0,01120	11,20
22	0,00106	0,10566	3,601	0,01095	10,95
23	0,00103	0,10327	3,519	0,01070	10,70
24	0,00101	0,10095	3,440	0,01046	10,46
25	0,00099	0,09869	3,363	0,01022	10,22
26	0,00097	0,09650	3,289	0,01000	10,00

27	0,00094	0,09438	3,216	0,00978	9,78
28	0,00092	0,09231	3,146	0,00956	9,56
29	0,00090	0,09031	3,078	0,00936	9,36
30	0,00088	0,08836	3,011	0,00915	9,15
31	0,00086	0,08646	2,947	0,00896	8,96
32	0,00085	0,08462	2,884	0,00877	8,77
33	0,00083	0,08282	2,823	0,00858	8,58
34	0,00081	0,08108	2,763	0,00840	8,40
35	0,00079	0,07939	2,705	0,00822	8,22
36	0,00078	0,07774	2,649	0,00805	8,05
37	0,00076	0,07613	2,595	0,00789	7,89
38	0,00075	0,07457	2,541	0,00773	7,73
39	0,00073	0,07305	2,490	0,00757	7,57
40	0,00072	0,07157	2,439	0,00741	7,41
41	0,00070	0,07013	2,390	0,00727	7,27
42	0,00069	0,06873	2,342	0,00712	7,12
43	0,00067	0,06736	2,296	0,00698	6,98
44	0,00066	0,06603	2,250	0,00684	6,84
45	0,00065	0,06474	2,206	0,00671	6,71
46	0,00063	0,06347	2,163	0,00658	6,58
47	0,00062	0,06224	2,121	0,00645	6,45
48	0,00061	0,06104	2,080	0,00632	6,32
49	0,00060	0,05988	2,041	0,00620	6,20
50	0,00059	0,05874	2,002	0,00608	6,08

Tab. 8-2: *O₂-Löslichkeit in Wasser*

T [°C]	H [mol/m ³ Pa]	H [mol/(L·bar)]	H [g/(L·bar)]	Sättigung (O ₂ Partialdruck: 0,21278 bar) [mg/L]
2	1,95375E-05	0,00195	0,06252	13,30
3	1,91555E-05	0,00192	0,06130	13,04

4	1,87838E-05	0,00188	0,06011	12,79
5	1,84218E-05	0,00184	0,05895	12,54
6	1,80693E-05	0,00181	0,05782	12,30
7	1,77261E-05	0,00177	0,05672	12,07
8	1,73917E-05	0,00174	0,05565	11,84
9	1,70659E-05	0,00171	0,05461	11,62
10	1,67485E-05	0,00167	0,05360	11,40
11	1,64391E-05	0,00164	0,05261	11,19
12	1,61376E-05	0,00161	0,05164	10,99
13	1,58436E-05	0,00158	0,05070	10,79
14	1,5557E-05	0,00156	0,04978	10,59
15	1,52775E-05	0,00153	0,04889	10,40
16	1,5005E-05	0,00150	0,04802	10,22
17	1,47391E-05	0,00147	0,04717	10,04
18	1,44797E-05	0,00145	0,04633	9,86
19	1,42266E-05	0,00142	0,04552	9,69
20	1,39796E-05	0,00140	0,04473	9,52
21	1,37385E-05	0,00137	0,04396	9,35
22	1,35032E-05	0,00135	0,04321	9,19
23	1,32734E-05	0,00133	0,04247	9,04
24	1,30491E-05	0,00130	0,04176	8,89
25	1,283E-05	0,00128	0,04106	8,74
26	1,2616E-05	0,00126	0,04037	8,59
27	1,2407E-05	0,00124	0,03970	8,45
28	1,22028E-05	0,00122	0,03905	8,31
29	1,20033E-05	0,00120	0,03841	8,17
30	1,18084E-05	0,00118	0,03779	8,04
31	1,16178E-05	0,00116	0,03718	7,91
32	1,14315E-05	0,00114	0,03658	7,78
33	1,12495E-05	0,00112	0,03600	7,66
34	1,10714E-05	0,00111	0,03543	7,54

35	1,08974E-05	0,00109	0,03487	7,42
36	1,07271E-05	0,00107	0,03433	7,30
37	1,05606E-05	0,00106	0,03379	7,19
38	1,03977E-05	0,00104	0,03327	7,08
39	1,02384E-05	0,00102	0,03276	6,97
40	1,00825E-05	0,00101	0,03226	6,87
41	9,9299E-06	0,00099	0,03178	6,76
42	9,78059E-06	0,00098	0,03130	6,66
43	9,63445E-06	0,00096	0,03083	6,56
44	9,49139E-06	0,00095	0,03037	6,46
45	9,35133E-06	0,00094	0,02992	6,37
46	9,2142E-06	0,00092	0,02949	6,27
47	9,07992E-06	0,00091	0,02906	6,18
48	8,94841E-06	0,00089	0,02863	6,09
49	8,81961E-06	0,00088	0,02822	6,01
50	8,69344E-06	0,00087	0,02782	5,92

Tab. 8-3: CO₂-Löslichkeit in Wasser

T [°C]	H [mol/m ³ Pa]	H [g/L·bar]
2	0,00068	2,97872
3	0,00066	2,88611
4	0,00064	2,79701
5	0,00062	2,71127
6	0,00060	2,62875
7	0,00058	2,54930
8	0,00056	2,47279
9	0,00055	2,39910
10	0,00053	2,32810
11	0,00051	2,25968
12	0,00050	2,19373
13	0,00048	2,13014

14	0,00047	2,06883
15	0,00046	2,00968
16	0,00044	1,95262
17	0,00043	1,89755
18	0,00042	1,84440
19	0,00041	1,79309
20	0,00040	1,74354
21	0,00039	1,69568
22	0,00037	1,64944
23	0,00036	1,60477
24	0,00035	1,56160
25	0,00035	1,51986
26	0,00034	1,47951
27	0,00033	1,44049
28	0,00032	1,40274
29	0,00031	1,36623
30	0,00030	1,33090
31	0,00029	1,29670
32	0,00029	1,26360
33	0,00028	1,23155
34	0,00027	1,20052
35	0,00027	1,17046
36	0,00026	1,14134
37	0,00025	1,11312
38	0,00025	1,08578
39	0,00024	1,05928
40	0,00023	1,03359
41	0,00023	1,00868
42	0,00022	0,98452
43	0,00022	0,96109
44	0,00021	0,93836

45	0,00021	0,91630
46	0,00020	0,89490
47	0,00020	0,87412
48	0,00019	0,85396
49	0,00019	0,83437
50	0,00019	0,81536

Tab. 8-4: CH_4 -Löslichkeit in Wasser

T [°C]	H [mol/m ³ Pa]	H [g/L-bar]
2	2,16386E-05	0,04328
3	2,11877E-05	0,04238
4	2,07494E-05	0,04150
5	2,03231E-05	0,04065
6	1,99086E-05	0,03982
7	1,95055E-05	0,03901
8	1,91132E-05	0,03823
9	1,87316E-05	0,03746
10	1,83602E-05	0,03672
11	1,79987E-05	0,03600
12	1,76467E-05	0,03529
13	1,73041E-05	0,03461
14	1,69704E-05	0,03394
15	1,66454E-05	0,03329
16	1,63288E-05	0,03266
17	1,60203E-05	0,03204
18	1,57197E-05	0,03144
19	1,54268E-05	0,03085
20	1,51413E-05	0,03028
21	1,48629E-05	0,02973
22	1,45915E-05	0,02918
23	1,43269E-05	0,02865
24	1,40687E-05	0,02814
25	1,38169E-05	0,02763
26	1,35713E-05	0,02714
27	1,33316E-05	0,02666
28	1,30977E-05	0,02620
29	1,28694E-05	0,02574
30	1,26465E-05	0,02529
31	1,2429E-05	0,02486
32	1,22165E-05	0,02443
33	1,20091E-05	0,02402
34	1,18065E-05	0,02361
35	1,16086E-05	0,02322
36	1,14152E-05	0,02283
37	1,12263E-05	0,02245
38	1,10417E-05	0,02208

39	1,08613E-05	0,02172
40	1,0685E-05	0,02137
41	1,05126E-05	0,02103
42	1,03441E-05	0,02069
43	1,01793E-05	0,02036
44	1,00182E-05	0,02004
45	9,86055E-06	0,01972
46	9,70639E-06	0,01941
47	9,55558E-06	0,01911
48	9,40803E-06	0,01882
49	9,26365E-06	0,01853
50	9,12236E-06	0,01824

8.2 Berechnungen zum Dissoziationsverhalten von H₂S

Tab. 8-5: H₂S-Dissoziationsgleichgewicht in pH-Wert-Abhängigkeit

pH-Wert	H ₂ S(aq)	HS ⁻	fS ²⁻
	[%]	[%]	[%]
1	1,00E+02	1,01E-04	1,11E-15
1,2	1,00E+02	1,60E-04	2,79E-15
1,4	1,00E+02	2,54E-04	7,00E-15
1,6	1,00E+02	4,03E-04	1,76E-14
1,8	1,00E+02	6,38E-04	4,42E-14
2	1,00E+02	1,01E-03	1,11E-13
2,2	1,00E+02	1,60E-03	2,79E-13
2,4	1,00E+02	2,54E-03	7,00E-13
2,6	1,00E+02	4,03E-03	1,76E-12
2,8	1,00E+02	6,38E-03	4,42E-12
3	1,00E+02	1,01E-02	1,11E-11
3,2	1,00E+02	1,60E-02	2,79E-11
3,4	1,00E+02	2,54E-02	7,00E-11
3,6	1,00E+02	4,03E-02	1,76E-10
3,8	9,99E+01	6,38E-02	4,41E-10
4	9,99E+01	1,01E-01	1,11E-09
4,2	9,98E+01	1,60E-01	2,78E-09
4,4	9,97E+01	2,54E-01	6,98E-09
4,6	9,96E+01	4,01E-01	1,75E-08
4,8	9,94E+01	6,34E-01	4,39E-08
5	9,90E+01	1,00E+00	1,10E-07
5,2	9,84E+01	1,58E+00	2,74E-07
5,4	9,75E+01	2,48E+00	6,83E-07
5,6	9,61E+01	3,87E+00	1,69E-06
5,8	9,40E+01	6,00E+00	4,15E-06
6	9,08E+01	9,19E+00	1,01E-05
6,2	8,62E+01	1,38E+01	2,40E-05
6,4	7,97E+01	2,03E+01	5,58E-05
6,6	7,13E+01	2,87E+01	1,25E-04
6,8	6,10E+01	3,90E+01	2,70E-04
7	4,97E+01	5,03E+01	5,51E-04
7,2	3,84E+01	6,16E+01	1,07E-03

7,4	2,82E+01	7,18E+01	1,98E-03
7,6	1,99E+01	8,01E+01	3,50E-03
7,8	1,35E+01	8,65E+01	5,98E-03
8	8,99E+00	9,10E+01	9,98E-03
8,2	5,87E+00	9,41E+01	1,64E-02
8,4	3,78E+00	9,62E+01	2,65E-02
8,6	2,42E+00	9,75E+01	4,26E-02
8,8	1,54E+00	9,84E+01	6,81E-02
9	9,77E-01	9,89E+01	1,08E-01
9,2	6,19E-01	9,92E+01	1,72E-01
9,4	3,91E-01	9,93E+01	2,74E-01
9,6	2,47E-01	9,93E+01	4,34E-01
9,8	1,55E-01	9,92E+01	6,86E-01
10	9,77E-02	9,88E+01	1,08E+00
10,2	6,13E-02	9,82E+01	1,71E+00
10,4	3,83E-02	9,73E+01	2,68E+00
10,6	2,38E-02	9,58E+01	4,18E+00
10,8	1,47E-02	9,35E+01	6,47E+00
11	8,90E-03	9,01E+01	9,88E+00
11,2	5,31E-03	8,52E+01	1,48E+01
11,4	3,08E-03	7,84E+01	2,16E+01
11,6	1,73E-03	6,96E+01	3,04E+01
11,8	9,26E-04	5,91E+01	4,09E+01
12	4,71E-04	4,77E+01	5,23E+01
12,2	2,28E-04	3,65E+01	6,35E+01
12,4	1,05E-04	2,66E+01	7,34E+01
12,6	4,63E-05	1,86E+01	8,14E+01
12,8	1,98E-05	1,26E+01	8,74E+01
13	8,26E-06	8,36E+00	9,16E+01
13,2	3,39E-06	5,44E+00	9,46E+01
13,4	1,38E-06	3,50E+00	9,65E+01
13,6	5,56E-07	2,24E+00	9,78E+01
13,8	2,23E-07	1,42E+00	9,86E+01
14	8,93E-08	9,04E-01	9,91E+01

Tab. 8-6: H_2S -Löslichkeitsgrenze in pH-Wertabhängigkeit bei 25 °C und einem H_2S -Anteil von 3000 ppm in der Gasphase

pH	H_2S mg/L	HS^- mg/L
	[mg/L]	[mg/L]
6	9,28	10,32
6,2	8,81	10,45
6,4	8,15	10,75
6,6	7,29	11,41
6,8	6,24	12,77
7	5,08	15,43
7,2	3,93	20,32
7,4	2,89	28,87
7,6	2,03	43,22
7,8	1,38	66,66
8	0,92	104,38

8.3 Berechnungen für das Belebungsbecken

Tab. 8-7: Sauerstoffeintrag in das Belebungsbecken für unterschiedliche Belüftungsraten

T [°C]	5 L/h [mg/h]	10 L/h [mg/h]	15 L/h [mg/h]	20 L/h [mg/h]	25 L/h [mg/h]	50 L/h [mg/h]
10	1,73	3,71	5,79	7,95	10,16	21,77
11	1,70	3,64	5,68	7,80	9,97	21,37
12	1,67	3,57	5,58	7,66	9,79	20,97
13	1,64	3,51	5,48	7,52	9,61	20,59
14	1,61	3,44	5,38	7,38	9,43	20,22
15	1,58	3,38	5,28	7,25	9,26	19,86
16	1,55	3,32	5,19	7,12	9,10	19,50
17	1,52	3,26	5,10	6,99	8,94	19,16
18	1,49	3,20	5,01	6,87	8,78	18,82
19	1,47	3,15	4,92	6,75	8,63	18,49
20	1,44	3,09	4,83	6,63	8,48	18,17
21	1,42	3,04	4,75	6,52	8,33	17,86
22	1,39	2,99	4,67	6,41	8,19	17,55
23	1,37	2,94	4,59	6,30	8,05	17,25
24	1,35	2,89	4,51	6,19	7,91	16,96
25	1,32	2,84	4,44	6,09	7,78	16,68
26	1,30	2,79	4,36	5,98	7,65	16,40
27	1,28	2,75	4,29	5,89	7,52	16,13
28	1,26	2,70	4,22	5,79	7,40	15,86
29	1,24	2,66	4,15	5,69	7,28	15,60
30	1,22	2,61	4,08	5,60	7,16	15,35
31	1,20	2,57	4,02	5,51	7,04	15,10
32	1,18	2,53	3,95	5,42	6,93	14,86
33	1,16	2,49	3,89	5,34	6,82	14,62
34	1,14	2,45	3,83	5,25	6,71	14,39
35	1,13	2,41	3,77	5,17	6,61	14,16
36	1,11	2,37	3,71	5,09	6,50	13,94

37	1,09	2,34	3,65	5,01	6,40	13,73
38	1,07	2,30	3,59	4,93	6,30	13,51
39	1,06	2,27	3,54	4,86	6,21	13,31
40	1,04	2,23	3,49	4,78	6,11	13,10
41	1,03	2,20	3,43	4,71	6,02	12,91
42	1,01	2,16	3,38	4,64	5,93	12,71
43	0,99	2,13	3,33	4,57	5,84	12,52
44	0,98	2,10	3,28	4,50	5,76	12,34
45	0,97	2,07	3,23	4,44	5,67	12,15
46	0,95	2,04	3,19	4,37	5,59	11,98
47	0,94	2,01	3,14	4,31	5,51	11,80
48	0,92	1,98	3,09	4,24	5,43	11,63
49	0,91	1,95	3,05	4,18	5,35	11,46
50	0,90	1,92	3,01	4,12	5,27	11,30

8.4 Berechnung der H₂S-Konzentration im Rohgas

Umsatz:	CH ₄	CO ₂	NH ₃	H ₂ S	
	2,75	2,25	1	1	
	%	%	%	%	
Methionin	39,29	32,14	14,29	14,29	

Gasertrag

	Ertrag [l/kg oTS]
Methan	609,080842
CO ₂	181,188597
NH ₃	104,199229
H ₂ S	185,288123
	<u>1079,75679</u>

	Mischung	TS	oTS	Ertrag l/kg oTS	CH ₄ [%]	kg oTS
Bestcorn	1,531	0,94	0,95	800	49	1,367183
Methionin	0,7487964	0,99	0,99	1080	39,29	0,73389535
Wasser	20,7942036	0	0	0	0	0
Summe	23,074				<u>kg oTS/l: 0,09105826</u>	

0,65070539

Gewählte Raumbelastung : 2 kg oTS / (m³*d)
 Fermentervolumen: 0,2 m³
 org. TS: 0,4 kg/d

Schwefelgehalt im Substrat:

Bestorn:	Substrat:	0,1 kgoTS/l	Molmassen [g/mol]
17 % Protein C ₁₃ H ₂₅ O ₇ N ₃ S	% Methionin	32,84	H 1,00794
7,8 % Schwefelgehalt	% Bestorn	67,16	C 12,0107
1,326 % Schwefelgehalt in Bestorn			O 15,9999
		32,84 g/l	N 26,013
		67,16 g/l	S 32,066
Methionin:	Summe S:	7,26 g/l	
99 % Methionin C ₉ H ₁₁ NO ₂ S	Ss	226,523342 mmol/l	Methionin 163,21964
19,6 % Schwefelgehalt			Protein 409,4419
19,404 % Schwefelgehalt in Methionin			Schwefelanteil
			Methionin 0,1964592
			Protein 0,07831636

Zellwachstum:

μ _{smax} :	0,72 1/d
K _s :	11,8
K _{ss} :	1,25
μ _s =	0,01098198 1/d
Vereinfacht	
μ _s = α · d	0,01098198 1/d

Biomasse:

α:	0,5
k ₃ :	268 mmol/g
S _{sin} :	7,26 g/L
S _{tin} :	98,80 g/L
k ₁ :	42,14
k ₂ :	116,5 mmol/g
X _s =	3,72650797 mmol/L

$$X_s = \frac{1}{\alpha \cdot k_3} \left((S_{sin} - S_s) + \frac{k_2}{k_1} (S_{tin} - S_s) \right)$$

Substratkonzentration:

K _{s1} =	7,1 g/L
μ _{smax} :	0,72 1/d
α:	0,5
D:	0,02196396 m ³ /(m ³ ·d)
S ₁ =	0,1099719 g/L

$$S_1 = K_{s1} + \frac{\alpha \cdot D}{\mu_{1max} - \alpha \cdot D}$$

Lösung der Quadratischen-Gleichung

p =	-761,831
q =	14,75
x ₁ =	761,811637
x ₂ =	0,01936174
S _s =	0,01936174 mmol/L

$$\frac{S_s^2}{K_{1s}} + \left(1 - \frac{\mu_{1max}}{\alpha \cdot D} \right) \cdot S_s + K_{s2} = 0$$

H₂S-Produktion:

k _s =	40,475254 mmol/L
q H ₂ S =	1,65642691 mmol/(L·d)

$$q_{H_2S} = k_s \cdot \mu_s \cdot X_s$$

H₂S-Anteil im Biogas

MH ₂ S:	34 g/mol
Dichte H ₂ S:	1,37 g/L
V Fermenter:	0,2 m ³
V Biogas:	0,015 m ³ /h
H ₂ S(g):	22.877,20 ppm

$$H_2S(g) = q_{H_2S} \cdot \frac{M_{H_2S}}{24 \cdot \rho_{H_2S}} \cdot \frac{V_{fermenter}}{V_{biogas}} \cdot 1000$$

Tab. 8-8: Messdaten aus der Roh-, Reingas- und Belebungsbeckenanalyse

Messzeitpunkt	Rohgas						Reingas					Luft	Belebungsbecken							
	CH ₄	CO ₂	O ₂	H ₂ S	VGas	Gasvolumen	CH ₄	CO ₂	O ₂	H ₂ S	Temp.	pH-Wert	Redox	Temp	Belüftungs-rate	V _{Liquid}	CH ₄	CO ₂	O ₂	H ₂ S
	[%]	[%]	[%]	[ppm]	[L/h]	L	[%]	[%]	[%]	[ppm]	[°C]			[° C]	[l/h]	[l/h]	[%]	[%]	[%]	[ppm]
08.06.2009 11:00	37,7	49,5	0	210	-	-	33,3	24,5	12	5	-	8,44	-	-	20	44,34	-	-	-	-
09.06.2009 10:00	40,7	51,9	0	88	-	-	35	40	10	2	-	8,6	-	-	20	44,34	-	-	-	-
10.06.2009 11:00	49	50,7	0	250	-	-	43	29	3	15	-	8,6	-	-	20	44,34	-	-	-	-
12.06.2009 11:00	48,4	51,5	0	285	-	-	44	41	5	11	-	8,6	-	-	20	44,34	-	-	-	-
15.06.2009 10:00	75	25	0	250	-	-	65	13	3	40	-	7,83	-	-	20	44,34	-	-	-	-
16.06.2009 10:00	63,9	36	0	320	-	-	72	28	0	40	-	7,56	-	-	20	44,34	-	-	-	-
Beginn Methionin-Fütterung																				
17.06.2009 14:00	63,7	36,3	0	610	-	-	74,3	25,6	0	0	-	7,5	-		10	44,34	-	-	-	-
18.06.2009 10:00	57,4	42,5	0	3400	-	-	67,4	32,5	0	65	-	7,49	-	21,5	10	44,34	-	-	-	-
18.06.2009 11:00	57,4	42,6	0	3600	-	-	65,7	34	0	400	-	7,5	-	20	10	44,34	-	-	-	-
18.06.2009 11:15	57,4	42,6	0	3600	-	-	65,7	34	0	270	-	7,5	-	20	10	44,34	-	-	-	-
18.06.2009 14:30	53,6	46,4	0	4300	-	-	57,4	42,6	0	440	-	7,5	-	20	10	44,34	-	-	-	-
18.06.2009 15:00	53,6	46,4	0	4500	-	-	62,8	36,9	0	110	-	7,5	-	20	30	44,34	-	-	-	-
19.06.2009 10:00	55,1	44,5	0	5000	-	16,35	65	35	0	620	-	7,37	-	22	30	44,34	-	-	-	-

19.06.2009 13:00	52	48	0	5000	13,08	40,88	60	40	0	450	-	7,37	-	22	10	77,6	-	-	-	-
19.06.2009 13:30	52	48	0	5000	13,08	6,81	65	35	0	100	-	7,35	-	22	10	77,6	-	-	-	-
19.06.2009 14:00	52	48	0	5000	13,08	6,81	63	35	0,5	15	-	7,35	-	22	15	77,6	-	-	-	-
22.06.2009 10:00	63,6	36,4	0	5000	13,08	920,83	75,2	24,2	0	0	-	7,38	-	20,3	10	55,43	-	-	-	-
23.06.2009 10:00	56,4	43,4	0	5000	13,00	325,00	65,4	34,4	0	2000	-	7,26	-	20,5	10	55,43	-	-	-	-
23.06.2009 14:00	56,4	43,4	0	5000	13,00	54,17	61,2	32	0	400	-	7,5	-	20,5	10	55,43	-	-	-	-
24.06.2009 12:20	52	48	0	5000	13,00	339,65	86,5	13,5	0	50	-	8,16	-	30,8	10	55,43	-	-	-	-
24.06.2009 13:35	52	48	0	5000	14,60	19,01	51,5	48,5	0	5000	-	8,16	-	30,8	10	55,43	-	-	-	-
24.06.2009 16:00	52	48	0	5000	14,60	36,75	51,5	48,5	0	5000	-	7,27	-	33,5	10	66,51	-	-	-	-
25.06.2009 11:30	45	55,00	0,00	5000	14,60	235,22	48,7	50,8	0	5000	-	7,17	-	33,5	10	66,51	-	-	-	-
25.06.2009 13:00	45	55,00	0,00	5000	11,58	25,00	49	51	0	5000	-	7,2	-	30,5	10	66,51	0,3	4,9	18,4	4200
26.06.2009 10:00	45	55	0	5000	16,00	262,50	52	48	0	5000	-	7,18	-	27,3	10	66,51	0,4	1,2	19,5	900
26.06.2009 14:20	45	55	0	5000	12,00	67,71	48,5	51,5	0	5000	-	7,4	-	28	10	66,51	0,1	4,5	18,8	1500
29.06.2009 10:00	68	32	0	5000	15,00	916,32	68	32	0	5000	-	7,33	-	29,3	10	66,51	-	-	-	-
29.06.2009 13:30	68	32	0	5000	13,00	43,75	65	35	0	5000	-	7,5	-	30	10	66,51	7,1	5,3	16,9	1300
30.06.2009 10:00	57	43	0	5000	12,00	149,48	62	38	0	5000	-	7,2	-	29,5	20	66,51	6,4	7,1	16,8	2500
01.07.2009 14:00	46	54	0	5000	7,00	379,17	50	50	0	5000	-	7,17	-	38,9	20	66,51	1,7	5,2	17,2	3600
01.07.2009 14:10	-	-	-	-	13,00	0,00	-	-	-	-	-	7,6	-	-	-	-	-	-	-	-
02.07.2009 11:30	46	54	0	5000		517,78	49,2	50,8	0	5000	-	6,86	-	42	20	66,51	1,9	3,2	18,3	1800

03.07.2009 10:00	50	50	0	5000	23,30	398,44	53,9	46,1	0	5000	-	6,98	-	38,8	20	66,51	1,7	4,2	17,8	1360
03.07.2009 13:00	50	50	0	5000	17,00	53,13	53	47	0	3300	-	6,98	-	38,8	20	66,51	4	5,5	17,1	1500
06.07.2009 10:00	65,9	34,1	0	5000	17,00	1221,88	65	35	0	0	-	7,05	-	26,2	20	66,51	2	4	17	0
06.07.2009 11:30	-	-	-	-	17,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
06.07.2009 13:20	-	-	-	-	-	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
07.07.2009 10:00	70	30	0	5000	-	30,14	77	23	0	1500	-	5,27	-	22,9	20	66,51	5,5	5	17,5	500
07.07.2009 13:30	65	35	0	5000	1,40	109,38	75	25	0	2000	-	7,5	-	24	20	66,51	0,4	4,4	18,7	1970
07.07.2009 14:30	65	35	0	5000	30,00	31,25	71	29	0	3566	-	6,93	-	25,8	20	66,51	4,4	3,6	18,7	1970
09.07.2009 15:00	48	52	0	5000	30,00	1111,46	55	45	0	700	22	6,75	-	23,2	20	66,51	-	-	-	-
09.07.2009 17:00	-	-	-	-	22,00	45,83	-	-	-	-	-	7,6	-	-	-	-	-	-	-	-
10.07.2009 11:30	54,00	46,00	0	5000	22,00	96,35	65	35	0	50	16,6	6,73	3	18,1	20	66,51	0,7	7	18,3	0
13.07.2009 09:30	68	32	0	4800	5,00	783,06	76	24	0	50	18,4	6,94	-10	21,5	20	66,51	9,2	5,4	16,4	0
14.07.2009 14:50	57,6	42,4	0	4800	10,74	225,48	62	38	0	700	34,4	6,96	-12	30,1	20	44,34	3,8	6,1	17	0
15.07.2009 12:30	54,1	45,8	0	3200	7,38	265,70	62,8	37,2	0	100	30	6,68	-5	32,3	20	33,25	0,3	4	19,8	0
15.07.2009 15:00	54,1	45,8	0	3200	11,77	30,66	53	46,5	0	985	30	6,77	3	30,6	20	33,25	0,2	1,5	20,3	0
16.07.2009 12:00	56,2	43,8	0	2900	11,77	218,75	61,4	38,6	0	210	35	6,84	-3	33,4	20	33,25	2,9	7,1	18,8	0
16.07.2009 12:50	56,2	43,8	0	2900	10,00	8,68	64	36	0	530	34,5	7,38	-36	33,2	20	33,25	-	-	-	-
17.07.2009 14:00	56,3	43,7	0	2400	10,00	319,62	63	37	0	100	34,7	7,05	-18	29,9	20	33,25	0,5	5,6	19,4	0
20.07.2009 10:00	65	35	0	1237	12,19	428,12	63	37	0	420	18,9	6,28	28	20,2	20	33,25	0,3	2,1	19,8	0

21.07.2009 12:30	57	43	0	1800	6,04	157,74	66	33,2	0,8	68	30,9	5,62	67	31	20	33,25	1,2	3,6	18,9	0
21.07.2009 14:00	-	-	0		5,71	8,93	-	-	-	-	30,9	7,3	-32	27,9	20	33,25	-	-	-	-
22.07.2009 15:00	51	49	0	1426	5,71	225,00	40,8	23,5	5,8	60	33,7	5,67	65	35,1	5	77,6	2,4	3,6	18,7	0
22.07.2009 16:00	-	-	0	-	8,64	9,00	-	-	-	-	32,5	7,3	-33	30,6	5	66,5	-	-	-	-
24.07.2009 16:00	64,7	45,3	0	1200	8,64	526,53	62	38	0	50	28,8	6,81	-5	29	6	77,58	14,4	15,1	14,4	0
27.07.2009 10:00	57,7	42,3	0	833	10,53	412,50	61	39	0	164	21,5	6,51	13	22,3	7	33,25	17,5	14,1	13,6	0
29.07.2009 13:00	51,5	48,5	0	875	6,00	989,58	55,5	44,5	0	130	36,3	5,37	80	30,5	7	33,25	-	-	-	-
29.07.2009 13:30	-	-	-	-	18,63	9,70	-	-	-	-	37,2	7,76	-60	30,5	7	33,25	-	-	-	-
30.07.2009 13:00	53,1	46,9	0	673	18,63	342,71	57	43	0	30	27,8	7,47	-26	26,7	10	33,25	-	-	-	-
31.07.2009 13:00	56,8	43,2	0	566	14,00	271,35	65,4	34,6	0	42	27	7,43	-24	27	7	33,25	4,9	5,5	18,3	0
04.08.2009 12:00	53,9	46,1	0	775	10,85	626,46	56,3	43,7	0	263		7,43	-44	30,2	10	33,25	2,9	3,2	18,6	0
06.08.2009 12:00	54,8	45,2	0	740	6,33	356,25	67	33	0	114		6,82	-11	35,3	10	33,25	4,8	8,2	17,2	0
10.08.2009 11:00	53,9	46,1	0	775	7,13	338,54	56,3	43,7	0	263	26	6,45	11	26,3	0	33,25	2,9	3,2	18,6	0
11.08.2009 13:00	54	46	0	548	3,42	147,92	54,5	45,5	0	377	25,2	6,5	8	26,2	0	33,25	0,2	2,4	19	0
12.08.2009 12:00	45,6	54,4	0	550	5,46	251,04	56	44	0	83	24,3	6,1	-62	23,1	0	33,25	-	-	-	-
13.08.2009 11:00	47,6	52,4	0	506	10,48	254,06	55,3	44,7	0	53	25,6	5,51	61	23,9	300	33,25	1	5	19,5	0
13.08.2009 11:30	-	-	-	-	10,60	5,52	-	-	-	-	24,4	7,1	-34	23,9	300	33,25	-	-	-	-
14.08.2009 12:00	58,9	41,1	0	370	10,60	207,42	-	-	-	50	33	6,78	-15	28	300	33,25	-	-	-	-
17.08.2009 13:00	49,2	50,8	0	320	8,13	982,46	55,4	44,6	0	139	37,7	5,72	52	29,8	300	33,25	-	-	-	-

17.08.2009 13:30	-	-	-	-	12,92	6,73	-	-	-	-	37,6	7,02	-27	-	-	-	-	-	-	-
18.08.2009 10:00	50,4	49,6	0	1014	12,92	213,62	61,8	38,2	0	39	-	6,28	17	24,6	300	33,25	1,5	6,7	18,4	0
19.08.2009 11:00	57	43	0	2290	10,00	72,92	63	37	0	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20.08.2009 13:00	51,8	48,2	0	3791	2,80	131,25	56,3	43,7	0	670	43,9	5,98	41	38,6	300	33,25	0,3	3,7	18,7	0
20.08.2009 13:30	-	-	-	-	4,85	2,52	-	-	-	-	43,9	6,93	-16	-	-	-	-	-	-	-
21.08.2009 11:00	55,5	44,5	0	4430	4,85	327,79	-	-	-	-	27,2	6,02	37	32,9	300	33,25	0,3	5,7	18,9	0
21.08.2009 11:30	-	-	-	-	14,64	7,62	-	-	-	-	27,5	6,98	-22	-	-	-	-	-	-	-
24.08.2009 13:30	62	38	0	3785	14,64	323,85	68,3	32,7	0	18	41,3	5,35	80	35,5	300	44,34	0,3	3	19,3	0

8.5 Berechnung zu den Messreihen 1 bis 3

8.5.1 Absorbierte H₂S-Masse

Tab. 8-9: Absorbierte H₂S-Masse in Messreihe 1

Zeit [min]	H ₂ S Rohgas	H ₂ S Reingas	Gasvolumen pro Messung [L]	Absorbierte Menge H ₂ S		Akkumuliert [mg]
	[g/L]	[g/L]		[g]	[mg]	
0	3,14E-03	4,29E-04	0,1	0,0003	0,27	0,27
30	3,57E-03	1,43E-06	9	0,0321	32,14	32,41
60	3,82E-03	5,72E-04	9,9	0,0321	32,11	64,52
90	3,14E-03	4,29E-06	4,3	0,0135	13,50	78,02
120	3,64E-03	1,43E-05	4,75	0,0172	17,24	95,26
150	3,60E-03	1,57E-04	5,45	0,0188	18,77	114,03
180	4,00E-03	1,43E-06	7,2	0,0288	28,80	142,83
210	4,00E-03	1,00E-04	8,4	0,0328	32,77	175,60
240	4,29E-03	3,00E-04	15,3	0,0610	61,00	236,59
270	4,14E-03	7,14E-06	0,07	0,0003	0,29	236,88
300	4,00E-03	7,14E-06	4,13	0,0165	16,49	253,38
330	4,00E-03	1,43E-04	4	0,0154	15,43	268,81
360	4,00E-03	7,14E-06	7	0,0280	27,96	296,77
390	4,00E-03	4,29E-06	5,7	0,0228	22,78	319,55
420	4,22E-03	4,29E-05	8,5	0,0355	35,47	355,02

Tab. 8-10: Absorbierte H₂S-Masse in Messreihe 2

Zeit [min]	H ₂ S Rohgas	H ₂ S Reingas	Gasvolumen pro Messung [L]	Absorbierte Menge H ₂ S		Akkumuliert [mg]
	[g/L]	[g/L]		[g]	[mg]	
0	4,08E-03	1,14E-04	1,6	6,34E-03	6,34	6,34
30	4,40E-03	1,36E-03	8,4	2,56E-02	25,59	31,92
60	4,79E-03	4,29E-05	10	4,75E-02	47,48	79,40
90	4,86E-03	2,86E-04	8	3,66E-02	36,61	116,01

120	4,32E-03	1,03E-03	7	2,30E-02	23,02	139,03
150	4,35E-03	8,87E-04	13	4,50E-02	44,99	184,02
165	4,58E-03	4,29E-05	2,5	1,13E-02	11,33	195,35
180	4,58E-03	2,43E-04	10,5	4,55E-02	45,50	240,85
210	4,58E-03	3,58E-04	9	3,80E-02	37,97	278,81
225	4,58E-03	7,15E-05	2,4	1,08E-02	10,81	289,62
240	4,50E-03	1,43E-05	8,6	3,86E-02	38,62	328,24
270	4,50E-03	4,29E-06	4	1,80E-02	18,00	346,24
300	4,43E-03	1,43E-04	15,3	6,56E-02	65,64	411,88
315	4,43E-03	1,43E-05	0,7	3,09E-03	3,09	414,97
330	4,43E-03	2,15E-05	2,4	1,06E-02	10,59	425,56
360	4,43E-03	4,29E-06	8,2	3,63E-02	36,32	461,87
390	4,29E-03	1,43E-06	6,5	2,79E-02	27,88	489,75
420	4,29E-03	2,86E-05	2,3	9,80E-03	9,80	499,55

Tab. 8-11: Absorbierte H₂S-Masse in Messreihe 3

Zeit [min]	H ₂ S Roh- gas	H ₂ S Rein- gas	Gasvolumen pro Messung [L]	Absorbierte Menge H ₂ S		Akkumuliert [mg]
	[g/L]	[g/L]		[g]	[mg]	
0	3,57E-03	1,00E-04	0,7	2,43E-03	2,43	2,43
30	3,72E-03	1,57E-04	13,8	4,91E-02	49,10	51,53
60	3,64E-03	2,64E-04	14	4,73E-02	47,31	98,84
90	4,00E-03	3,00E-04	10,5	3,89E-02	38,86	137,71
105	3,86E-03	7,14E-06	2,7	1,04E-02	10,40	148,10
120	3,86E-03	2,00E-04	3	1,10E-02	10,97	159,08
165	4,00E-03	4,29E-04	20,5	7,32E-02	73,23	232,31
195	4,00E-03	5,72E-04	5,4	1,85E-02	18,52	250,83
225	4,00E-03	2,86E-05	3,2	1,27E-02	12,71	263,54
240	4,00E-03	5,43E-04	7,2	2,49E-02	24,90	288,44
255	4,14E-03	1,43E-05	2,4	9,91E-03	9,91	298,35

285	4,14E-03	2,86E-05	10,9	4,49E-02	44,86	343,21
315	4,00E-03	4,29E-04	6,7	2,39E-02	23,93	367,14
330	4,00E-03	7,14E-06	3	1,20E-02	11,98	379,13
345	3,93E-03	7,14E-04	6	1,93E-02	19,29	398,42
375	4,00E-03	6,43E-04	8,5	2,85E-02	28,54	426,96
390	4,00E-03	5,72E-04	4,3	1,47E-02	14,75	441,71
405	4,00E-03	2,86E-04	1,7	6,32E-03	6,32	448,02

8.5.2 H₂S-Löslichkeit in der Waschflüssigkeit

Tab. 8-12: Berechnung der H₂S-Löslichkeit in Messreihe 1

Zeit	H ₂ S Rohgas	pH	Temp	Dissoziation			H ₂ S	HS ⁻	H ₂ S Löslichkeit (Henry)	H ₂ S	HS ⁻ (dis.)	H ₂ S gesamt
				c(H ⁺)	Ks1	Ks2						
[min]	[ppm]		[°C]									
0	2200	7,32	18,4	4,79E-08	1,01E-07	1,10E-12	32	68	9	3	18	21
30	2500	7,17	19,5	6,76E-08	1,01E-07	1,10E-12	40	60	10	4	14	18
60	2670	7,04	20,1	9,12E-08	1,01E-07	1,10E-12	47	53	10	5	11	16
90	2200	6,99	20,4	1,02E-07	1,01E-07	1,10E-12	50	50	8	4	8	12
120	2550	7	20,3	1,00E-07	1,01E-07	1,10E-12	50	50	10	5	10	14
150	2520	6,97	20,1	1,07E-07	1,01E-07	1,10E-12	51	49	9	5	9	14
180	2800	6,94	21,1	1,15E-07	1,01E-07	1,10E-12	53	47	10	5	9	15
210	2800	7,07	20,4	8,51E-08	1,01E-07	1,10E-12	46	54	10	5	12	17
240	3000	6,99	19,7	1,02E-07	1,01E-07	1,10E-12	50	50	11	6	11	17
270	2900	7,05	19,5	8,91E-08	1,01E-07	1,10E-12	47	53	11	5	13	18
300	2800	6,88	21,6	1,32E-07	1,01E-07	1,10E-12	57	43	10	6	8	14
330	2800	6,98	21,6	1,05E-07	1,01E-07	1,10E-12	51	49	10	5	10	15
360	2800	6,94	20,5	1,15E-07	1,01E-07	1,10E-12	53	47	10	6	9	15
390	2800	6,84	20,4	1,45E-07	1,01E-07	1,10E-12	59	41	10	6	7	13
420	2950	6,79	20,1	1,62E-07	1,01E-07	1,10E-12	62	38	11	7	7	14

Tab. 8-13: Berechnung der H₂S-Löslichkeit in Messreihe 2

Zeit	H ₂ S Rohgas	pH	Temp	Dissoziation			H ₂ S	HS ⁻	H ₂ S Löslichkeit (Henry)	H ₂ S	HS ⁻ (dis.)	H ₂ S gesamt
				c(H ⁺)	Ks1	Ks2						
[min]	[ppm]		[°C]									
0	2850	6,95	18,3	4,79E-08	1,01E-07	1,10E-12	53	47	11	6	10	16
30	3080	6,92	18,3	6,76E-08	1,01E-07	1,10E-12	54	46	12	7	10	17
60	3350	6,89	18,7	9,12E-08	1,01E-07	1,10E-12	56	44	13	7	10	18
90	3400	7,03	18,8	1,02E-07	1,01E-07	1,10E-12	48	52	13	6	14	21
120	3020	6,94	19,2	1,00E-07	1,01E-07	1,10E-12	53	47	12	6	10	16

150	3040	6,96	19,3	1,07E-07	1,01E-07	1,10E-12	52	48	12	6	11	17
165	3200	7,06	19,3	1,15E-07	1,01E-07	1,10E-12	46	54	12	6	14	20
180	3200	7,1	19,6	8,51E-08	1,01E-07	1,10E-12	44	56	12	5	16	21
210	3200	6,97	19,8	1,02E-07	1,01E-07	1,10E-12	51	49	12	6	11	18
225	3200	7,02	19,9	8,91E-08	1,01E-07	1,10E-12	49	51	12	6	13	19
240	3150	6,92	20	1,32E-07	1,01E-07	1,10E-12	54	46	12	6	10	16
270	3150	7,05	20,7	1,05E-07	1,01E-07	1,10E-12	47	53	12	5	13	19
300	3100	7,00	21,3	1,15E-07	1,01E-07	1,10E-12	50	50	11	6	11	17
315	3100	7,05	21,5	1,45E-07	1,01E-07	1,10E-12	47	53	11	5	13	18
330	3100	7,01	21,6	1,62E-07	1,01E-07	1,10E-12	49	51	11	6	12	17

Tab. 8-14: Berechnung der H₂S-Löslichkeit in Messreihe 3

Zeit	H ₂ S Rohgas	pH	Temp	Dissoziation			H ₂ S	HS ⁻	H ₂ S Löslichkeit (Henry)	H ₂ S	HS ⁻ (dis.)	H ₂ S gesamt
				c(H ⁺)	Ks1	Ks2						
[min]	[ppm]		[°C]									
0	2500	7,5	20,3	3,16E-08	1,01E-07	1,10E-12	24	76	9	2	30	32
30	2600	7,17	21	6,76E-08	1,01E-07	1,10E-12	40	60	10	4	14	18
60	2550	7,16	21,6	6,92E-08	1,01E-07	1,10E-12	41	59	9	4	14	17
90	2800	7,22	22	6,03E-08	1,01E-07	1,10E-12	37	63	10	4	17	21
105	2700	7,15	22,2	7,08E-08	1,01E-07	1,10E-12	41	59	10	4	14	18
120	2700	6,95	22,3	1,12E-07	1,01E-07	1,10E-12	53	47	10	5	9	14
165	2800	7,52	21,8	3,02E-08	1,01E-07	1,10E-12	23	77	10	2	34	36
195	2800	6,94	22,2	1,15E-07	1,01E-07	1,10E-12	53	47	10	5	9	14
225	2800	6,94	22,2	1,15E-07	1,01E-07	1,10E-12	53	47	10	5	9	14
240	2800	6,94	22,3	1,15E-07	1,01E-07	1,10E-12	53	47	10	5	9	14
255	2900	6,96	22,5	1,10E-07	1,01E-07	1,10E-12	52	48	10	5	10	15
285	2900	6,94	22,6	1,15E-07	1,01E-07	1,10E-12	53	47	10	5	9	15
315	2800	6,9	22,6	1,26E-07	1,01E-07	1,10E-12	55	45	10	6	8	14
330	2800	6,93	22,9	1,17E-07	1,01E-07	1,10E-12	54	46	10	5	9	14
330	3100	7,01	21,6	1,62E-07	1,01E-07	1,10E-12	49	51	11	6	12	17