



Energetische
Biomassenutzung



FRIEDRICH-ALEXANDER
UNIVERSITÄT
ERLANGEN-NÜRNBERG
TECHNISCHE FAKULTÄT



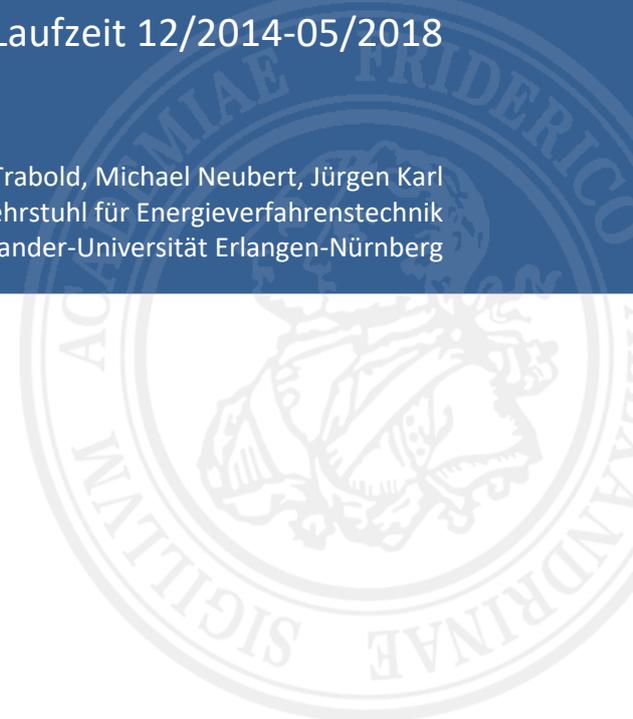
Projektabschlussbericht

Ash-to-Gas – Mikrobielle Biomethan-Erzeugung mit Wasserstoff aus der thermischen Vergasung von Biomasse mit Nährstoffen aus Vergasungsrückständen

Förderkennzeichen 03KB097B

Laufzeit 12/2014-05/2018

Thomas Trabold, Michael Neubert, Jürgen Karl
Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg





Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Energieverfahrenstechnische Schriften
Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Nürnberg
Autoren: Thomas Trabold, Michael Neubert, Jürgen Karl

Heft 3 - Dezember 2018



© Copyright Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen/Nürnberg,
Fürther Straße 244f, D-90429 Nürnberg

www.evt.tf.fau.de

Inhalt

A	Abbildungsverzeichnis	6
B	Tabellenverzeichnis	7
1.	Hintergrund	8
2.	Kurzdarstellung.....	9
2.1	Aufgabenstellung und Zielsetzung	9
2.2	Planung und Ablauf des Vorhabens	10
2.3	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn	12
2.4	Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde	13
2.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	14
3.	Eingehende Darstellung - Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	15
3.1	Konzeption und Aufbau des Rührfermenters und kontinuierlicher Anlagenbetrieb.....	15
3.1.1	Bewertungskriterien der biologischen Methanisierung.....	15
3.1.1.1	Mikroskopische Vitalitätsprüfung	15
3.1.1.2	Methanproduktionsrate	16
3.1.2	Erreichen des kontinuierlichen Anlagenbetriebes	17
3.1.3	Konzeption und Aufbau des Rührfermenters.....	19
3.1.4	Alternativen und Lösungskonzepte.....	23
3.1.4.1	Begasungsrührer	23
3.1.4.2	Kulturwahl	24
3.1.4.3	Rieselbettfermenter	26
3.2	Adaption der Mikroorganismen an Verbrennungs- und Vergasungsaschen	29
3.2.1	Herstellung von Verbrennungs- und Vergasungsaschen und ihrer Eluate	29
3.2.1.1	Ascheherstellung	30
3.2.1.2	Eluatherstellung.....	30
3.2.2	Zugabe von Asche in Rieselbett- und Rührfermenter	31
3.2.2.1	Versuchsparameter der Aschezugabe	31
3.2.2.2	Zugabe von Asche im Rieselbettfermenter	32
3.2.2.3	Zugabe von Asche im Rührfermenter.....	33
3.2.3	Elementaranalysen	34
3.3	Adaption der Mikroorganismen an CO und teerhaltige Synthesegas.....	36
3.3.1	Allothermer Wasserdampf-Laborvergaser.....	36
3.3.2	Kopplungssystem zwischen Fermenter und Vergaser	37
3.3.3	Synthetische Adaptionsversuche zu CO und Teeren.....	39



3.3.3.1	Parameter und Versuchsdurchführung der Adaptionenversuche mit synthetischen Synthesegasbestandteilen.....	39
3.3.3.2	Darstellung der Versuchsergebnisse der CO-Zugabe	41
3.3.3.3	Zudosierung von Teerkomponenten	43
3.3.4	Adaptionenversuche mit realem Synthesegas	44
3.3.4.1	Versuchsdurchführung mit realem Synthesegas.....	44
3.3.4.2	Versuchsergebnisse mit realem Synthesegas	46
3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem Projekt Ash-to-Gas	50
D	Anhang.....	51
D.1	Veröffentlichungen.....	51
D.1.1	Konferenzbeiträge	51
D.1.2	Artikel in Konferenzbänden.....	51
D.1.3	Bachelor- und Masterarbeiten	51
D.2	Literaturverweise	52

A Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Vereinfachte Konzeptskizze der Ash-to-Gas Projektidee.....	9
Abbildung 2:	Allotherme Wasserdampfvergasungsanlage im Labor von FAU-EVT, nach der Revision	13
Abbildung 3:	Aufbau der Neubauer-Zählkammer [12].....	16
Abbildung 4:	Rührfermenter-Anlage, zu Anfang der nachfolgenden Konzeptverbesserungen.....	17
Abbildung 5:	Vierflügeliger Propellerrührer (links) und Begasungsrührer (rechts) [14], [15].....	18
Abbildung 6:	Aufnahme der Rührfermenter-Laboranlage	20
Abbildung 7:	Stark vereinfachtes R&I-Fließbild des Rührfermenters	21
Abbildung 8:	Der Fermenterkörper mit Glaseinsatz und ausgewählte Anlagendaten	22
Abbildung 9:	Funktionsprinzip eines Begasungsrührers [16]	24
Abbildung 10:	Beispielhafter Versuchsverlauf von MPR und pH-Wert über der Versuchszeit zur Veranschaulichung der auftretenden Performance-Schwankungen.....	25
Abbildung 11:	Stark vereinfachtes R&I-Schema des Rieselbettfermenters	27
Abbildung 12:	Rieselbettfermenter-Laboranlage.....	28
Abbildung 13:	Gemittelte Methanproduktionsraten der Parameterstudien zur Druckvariation und des Umwälzvolumenstromes im Rieselbettfermenter	29
Abbildung 14:	Funktionskizze der Anlage zur Vergasungsaschegewinnung	30
Abbildung 15:	Methanproduktionsraten der einzelnen Gaswechsel über die Versuchsdauer der Aschezugabe im Rieselbettfermenter.....	32
Abbildung 16:	Kontinuierlich gemessene Methanbildungsrate und pH-Wert über der Versuchslaufzeit der Asche-Zugabe im Rührfermenter	33
Abbildung 17:	R&I-Fließbild des allothermen Wasserdampfvergasers.....	36
Abbildung 18:	Einzelne Komponenten des allothermen Wasserdampfvergasers	37
Abbildung 19:	Funktionsschema des quasi-kontinuierlichen Druckbehälters als Dosierapparat	38
Abbildung 20:	Ablaufschema der synthetischen Synthesegasversuche	39
Abbildung 21:	Methanbildungsraten und CO-Umsatz der einzelnen Gaswechsel über die Versuchsdauer der 20 %igen CO-Zugabe im Rieselbettfermenter	42
Abbildung 22:	Methan- und CO ₂ -produktionsraten, sowie CO-Umsatz der einzelnen Gaswechsel über die Versuchsdauer der reinen CO-Zugabe im Rieselbettfermenter	42
Abbildung 23:	Kontinuierlich gemessene Methanbildungsrate und pH-Wert über der Versuchslaufzeit der CO-Zugabe im Rührfermenter.....	43
Abbildung 24:	Kontinuierlich gemessene Methanbildungsrate über der Versuchslaufzeit der Zugabe unterschiedlicher Teerbestandteile in den Rührfermenter	44
Abbildung 25:	Zusammenfassende Darstellung der Versuche mit realem, gefiltertem Synthesegas im Rührfermenter	46
Abbildung 26:	Auftragung der Gaszusammensetzungen (oben) und MPR (unten) bei der sechsten realen Synthesegaszufuhr über der Kopplungszeit.....	47
Abbildung 27:	Fluoreszenz von Teeren aus der Vergasung.....	48
Abbildung 28:	Teerfluoreszenz im Nachgang zu Kopplungsversuch 6, direkt nach der Kopplung und drei Tage nach der Kopplung	49

B Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Daten und Parameter des Rührfermenters	22
Tabelle 2:	Grundsätzliche Parameter der Dauerversuche im Rührfermenter.....	23
Tabelle 3:	Standardparameter der Eluation von Vergasungsasche.....	31
Tabelle 4:	Übersicht über die hergestellten Eluate und deren Brennstoffe und Eluationsbedingungen.....	31
Tabelle 5:	Parameter der Asche-Zugabe.....	31
Tabelle 6:	Annahmen für die Ermittlung der Tagesdosis an Asche für die Adaptionversuche mit Asche.....	32
Tabelle 7:	RFA-Ergebnisse der Presstabletten aus Vergasungsasche.....	34
Tabelle 8:	Vergleich der Elementkonzentration in den Eluaten mit der Nährlösungskonzentration.....	35
Tabelle 9:	Feed-Gas-Konzentration für den zweiten Teilversuch der CO-Zugabe im Rührfermenter	40
Tabelle 10:	Parameter der CO-Zugabe in den Rieselbettfermenter.....	40
Tabelle 11:	Vergasungsparameter für die Versuchsreihen mit realem Synthesegas.....	45

1. Hintergrund

Das Projekt „Ash-to-Gas – Mikrobielle Biomethan-Erzeugung mit Wasserstoff aus der thermischen Vergasung von Biomasse mit Nährstoffen aus Vergasungsrückständen“ (Ash-to-Gas) entstand in Folge der Bekanntmachung vom 17. August 2011 zur „Forschung und Entwicklung zur Optimierung der energetischen Biomassenutzung“. Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit sieht dabei eine Förderung von „Projekte[n] zur praxistauglichen Weiterentwicklung zukunftsweisender und wettbewerbsfähiger Technologien“ vor, wobei ein Schwerpunkt auf den Förderzielen

- III. Entwicklung und Demonstration innovativer Bioenergietechnologien zur effizienten Bereitstellung von Strom und Wärme, insbesondere Biomasse-Vergasungstechnologien und
- IV. Entwicklung und Demonstration einer europäischen Biomethanstrategie (Bereitstellung und Import von Biomethan über Erdgaspipelines)

liegt.

Projektbeginn war der 15.12.2014, die Projektlaufzeit erstreckte sich im Folgenden bis zum 14.12.2017, wurde für das hier beschriebene Teilvorhaben jedoch mittelneutral bis zum 31.05.2018 verlängert. Ansprechpartner für Administration und fachliche Fragen war über die gesamte Laufzeit der Projektträger Jülich.

Ziel des Vorhabens Ash-to-Gas, ist die Untersuchung der Machbarkeit eines innovativen Prozesses zur Erzeugung von Methan aus holzartiger oder anderweitiger Biomasse, wie z.B. Gärresten aus Biogasanlagen.

2. Kurzdarstellung

2.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Das Gesamtziel des Projektes Ash-to-Gas ist der Proof-of-Concept für eine innovative Kopplung zweier Technologien: der biologischen Methanisierung mit der thermochemischen Vergasung. Gleichzeitig sollte die Möglichkeit, das für die verwendeten biologischen Kulturen (Archaeen) nötige Nährsubstrat durch Vergasungsrückstände (Asche) zu ersetzen, erörtert werden. Eine Skizze der Projektidee ist in Abbildung 1 zu sehen.

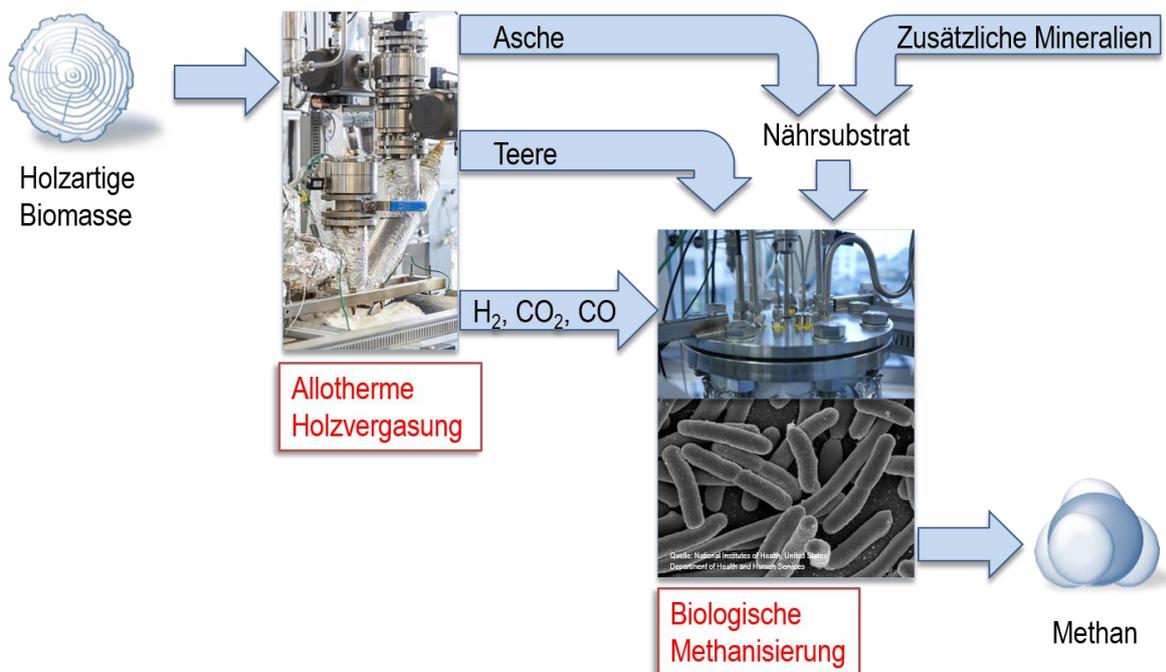


Abbildung 1: Vereinfachte Konzeptskizze der Ash-to-Gas Projektidee

Die damit verbundenen Teilziele/-schritte des Teilprojektes sind:

- Der Aufbau eines druckaufgeladenen, anaeroben Fermenters.
- Die Untersuchung der Möglichkeit der verwendeten biologischen Kultur, Kohlenmonoxid (CO) zu verstoffwechseln oder zu tolerieren, das bei der Vergasung stets im Produktgas enthalten ist.
- Die Untersuchung der Möglichkeit der verwendeten Archaeen, Teere zu verstoffwechseln oder zu tolerieren, die bei der Vergasung stets im ungereinigten Produktgas (Synthesegas) enthalten sind.

- Die Untersuchung, inwiefern die von der Kultur benötigten Nährsalze durch die Inhaltsstoffe aus Vergasungsrückständen (Asche, Koks) aufgebracht werden können und dadurch ein Kosten-Einsparpotential vorhanden ist.
- Der finale Proof-of-Concept in Form der Kopplung einer realen Vergasungsanlage mit dem entstandenen Fermenter.

Um die Einflüsse der genannten Bestandteile im Synthesegas zu untersuchen war geplant, zunächst über synthetisch gemischte Feed-Gase eine stabile Kultur zu erreichen. Anschließend sollte sich über Zudosierung der einzelnen Bestandteile zum synthetischen Feed-Gas für jede Komponente einzeln evaluieren lassen, wie diese von den Archaeen behandelt wird. Erst im finalen Schritt sollte reales Vergasergas mit unterschiedlichen Teerkonzentrationen (Variation über die Vergasungstemperatur), dem Fermenter zugeführt werden.

2.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Um das formulierte Gesamtziel zu erreichen, wurde das Projekt in sieben Arbeitspakete untergliedert:

- AP1: Konzeption und Design eines mobilen MicroPyros-Booster-Fermenters
- AP2: Screening und Adaption von thermophilen bis hyperthermophilen Mikroorganismen mit synthetischen CO-haltigen Synthesegasen im Labormaßstab
- AP3: Adaption von thermophilen bis hyperthermophilen Mikroorganismen mit Asche als Nährmedium und realen Synthesegasen im Labormaßstab
- AP4: Dauertests mit synthetischen und realen Synthesegasen im Labormaßstab
- AP5: Erstellen einer Mikroorganismen-Kulturenbank für CO-haltige Gase
- AP6: Proof-of-Concept an der 80 kW gestuften Vergaser-Reformereinheit bei Fraunhofer UMSICHT
- AP7: Ökologische und wirtschaftliche Evaluierung des Anlagenkonzeptes

Da der Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik an den Arbeitspaketen 2, 5 und 7 nicht beteiligt war und für das Arbeitspaket 6 lediglich zuarbeitete, wird in diesem Bericht auf die Arbeitspakete 1, 3 und 4 eingegangen. Den Schwerpunkt der Arbeiten bildeten dabei die Dauertests mit synthetischen und realen Synthesegasen im Arbeitspaket 4.

Im Arbeitspaket 1 war geplant, dass die MicroPyros GmbH einen mobilen Methanisierungs-Fermenter für den Einsatz im Labormaßstab an einer vorhandenen Kleinvergaseranlage am EVT konzipiert und konstruiert. Darüber hinaus sollte MicroPyros dem Partner UMSICHT einen MicroPyros-Booster für einen Langzeittest an der 80 kW gestuften Vergaser-Reformereinheit bei Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg zur Verfügung stellen. Die Automatisierung der Fermenter sollte durch FAU-EVT erfolgen. Abweichend von diesem Plan entschied das Konsortium, auch Konzeption und Konstruktion

des mobilen Fermenters vollständig am EVT durchzuführen und die Automatisierung des Booster-Fermenters MicroPyros zu überlassen. Im weiteren Verlauf des Projektes wurde entschieden, zusätzlich zum geplanten Rührfermenter auch einen Rieselbettfermenter zu bauen, der durch eine Phasengrenzflächenvergrößerung möglicherweise eine verbesserte Alternative zum Rührfermenter darstellen kann. Das Konzept eines Rieselbettfermenters wurde vom Projektpartner MicroPyros bislang nicht in Betracht gezogen. Beide vollautomatisierten Fermenter wurden am Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik über weite Strecken der Projektlaufzeit weiterentwickelt und verbessert, um die Prozessstabilität und Performance zu steigern.

Arbeitspaket 2 wurde vollständig beim Projektpartner MikroPyros bearbeitet.

Im Arbeitspaket 3 sollten die Mikroorganismen aus AP2 an Vergasungs- und Verbrennungsrückstände adaptiert werden. Der Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik stellte dafür in Task 3.5 in vorhandenen Technikumsanlagen Filteraschen aus der Vergasungs- und Verbrennung her. Es wurden unter reproduzierbaren Bedingungen Aschen (inkl. Koksanteil bei der Vergasung) aus Holzpellets, Heupellets, Pellets aus Straßenbegleitgrün und mit Blei kontaminierte Heupellets hergestellt. Die Heupellets ersetzen Strohpellets, die ursprünglich im Projektantrag vorgesehen waren, aus Gründen des besseren Handlings, was die Stabilität und damit die Beförderungsfähigkeit der Pellets angeht. Außerdem bilden sie die Grundlage der synthetisch kontaminierten Pellets aufgrund ihres über 10-fach höheren Ascheanteils im Vergleich zu Holzpellets. Dadurch konnte die Versuchszeit und damit der Umgang mit giftigen Schwermetallen um denselben Faktor gesenkt werden. Die so hergestellten Aschen wurden an die MicroPyros GmbH für die Laborversuche des AP3 geliefert. Zusätzlich wurden Elementaranalysen der Vergasungsrückstände und ihrer Eluate beauftragt. Hierdurch konnte das grundsätzliche Potential der Vergasungsrückstände als Nahrungsmittelsubstrat untersucht werden.

Im Arbeitspaket 4 wurde dem in Arbeitspaket 1 aufgebauten Rührfermenter synthetische und reale Synthesegase zugeführt. Die dazu verwendeten Archaeen stammten aus den Selektions- und Adaptionsversuchen der MicroPyros GmbH aus Arbeitspaket 2. Dem synthetischen Feed-Gas aus Wasserstoff (H_2) und Kohlendioxid (CO_2) wurden nacheinander und einzeln folgende Komponenten zugesetzt: Toluol, Methyl-Naphthalin, Acenaphten, CO und Vergasungsrückstände. Anschließend wurde die Kopplung mit dem Laborvergaser durchgeführt. Hier wurde je eine Versuchsreihe bestehend aus jeweils vier Temperaturstufen (750 °C, 775 °C, 800 °C und 830 °C) mit bzw. ohne Aschefilter durchgeführt. Aufgrund der Erkenntnisse aus Arbeitspaket 3, nach denen ein Biofiltereffekt durch die Archaeen nicht zu erwarten ist, weil sich kaum Schwermetalle aus den Aschen in die Eluate lösen, wurde auf die Verwendung von kontaminierten Pellets verzichtet, um nicht unnötig Personen erhöhten Risiken auszusetzen.

Die Durchführung des Arbeitspaketes 4 war von grundlegenden Problemen beim Betrieb des Rührfermenters geprägt. Eine stabile und kontinuierliche Methanisierung konnte im Rührfermenter bis zum Projektende nicht erreicht werden. Der Grund für das instabile Verhalten der verwendeten Archaeen-Kultur konnte nicht abschließend geklärt werden. Die Versuche zur CO- und Teertoleranz der Kulturen wurden daher unter variierenden Methanproduktionsbedingungen durchgeführt.

Der zusätzlich aufgebauten Rieselbettfermenter konnte mit denselben Kulturen und Schwankungen in der Methanbildung sein grundsätzliches Potential unter Beweis stellen. Das Konzept wird deshalb derzeit im BMWi-Projekt ORBIT (Förderkennzeichen: 03ET6125B) weiterentwickelt.

Die Arbeitspaket 5 bis 7 wurden wieder vollständig bei den Projektpartnern MicroPyros GmbH und Fraunhofer UMSICHT bearbeitet.

Projektbeginn war der 15.12.2014; das Projekt wurde nach 41,5 Monaten Ende Mai 2018 beendet.

2.3 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

In diesem Kapitel wird kurz der wissenschaftliche und technische Stand zum Projektbeginn erläutert. Nähere Informationen sind dem Projektantrag zu entnehmen.

Die Grundlagen der biologische Methanisierung sind bereits seit den 1980er Jahren bekannt (bspw. [1], [2]). Im ‚Normalfall‘ wird Biogas – bestehend aus Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2) – durch ein Power-to-Gas genanntes Verfahren aufgewertet, indem Elektrolyse-Wasserstoff zugeführt wird und das enthaltene CO_2 zu CH_4 umgesetzt wird. [3], [4] Durch dieses Verfahren wird Strom in Form von CH_4 speicherbar und gleichzeitig muss CO_2 vor einer Einspeisung in das Erdgasnetz nicht aufwändig aus dem Biogas abgetrennt werden. Die für diesen Prozess verwendeten Mikroorganismen sind methanogene Archaeen. [5] Diese sind in natürlicher Umgebung bspw. in Verdauungssystemen, in Reisfeldern, Sümpfen oder sog. Black Smokern zu finden.[6], [7] Zum Start des Projektes beschränkte sich der Anwendungsbereich der biologischen Methanisierung auf die Aufwertung von Biogas. [8] Das Projekt Ash-to-Gas erweitert nun die Biomasse-Nutzung, indem auch ligninhaltige Biomasse mit einer thermochemischen Konversion in ein Synthesegas überführt wird und dieses Synthesegas im Anschluss mikrobiell zu speicherbarem Methan aufgewertet wird.

Die Vergasung selbst wird seit vielen Jahrzehnten intensiv zur thermochemischen Verwertung von ligninhaltiger Biomasse untersucht. Die in diesem Projekt notwendigen hohen H_2 Konzentrationen sind mit der allothermen Wasserdampfvergasung am besten zu erreichen. Hier wird bei einer Temperatur von 750-850°C unter dem Ausschluss von Sauerstoff (O_2) und mit Wasserdampf als Vergasungsmittel aus einem festen Brennstoff in einer Wirbelschicht Synthesegas erzeugt. Anwendungen fand diese Form der Vergasung beispielsweise mit der Heatpipe-Reformer Technologie [9].

Die Kombination der beiden Technologien existierte zu Projektbeginn lediglich als Idee und wurde von der MicroPyros GmbH 2013 patentiert [10]. Die grundsätzliche Möglichkeit zur biologischen Verstoffwechslung von CO und Teeren war jedoch schon hinlänglich bekannt, auch wenn gerade für die Umsetzung von Teeren eine unzureichende Datenlage in der Gesamtbreite der vorkommenden einzelnen Komponenten vorherrscht. Auch über die möglichen Umsatzraten und Reaktionsgeschwindigkeiten lagen lediglich ungenaue Informationen in meist sehr kleinem Versuchsmaßstab vor. [11]

2.4 Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Der Antragsteller Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl hatte sich an der TU München, als Inhaber des Lehrstuhls für Wärmetechnik an der TU Graz und schließlich seit 2011 als Lehrstuhlinhaber des Lehrstuhls für Energieverfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg überwiegend mit der Verbrennung, thermischen Vergasung und der katalytischen Methanisierung von Biomasse und Kohle beschäftigt. Er koordinierte mehrere EU Projekte zur Vergasung von Biomasse (FP5-Projekt „Biomass Heatpipe Reformer“), der Nutzung von Synthesegasen in SOFC-Brennstoffzellen (FP6-Projekt „BioCellus“) und für die Methanisierung (RFCS-Projekt „CO2freeSNG“, FFG-Projekt „DistributedSNG“).

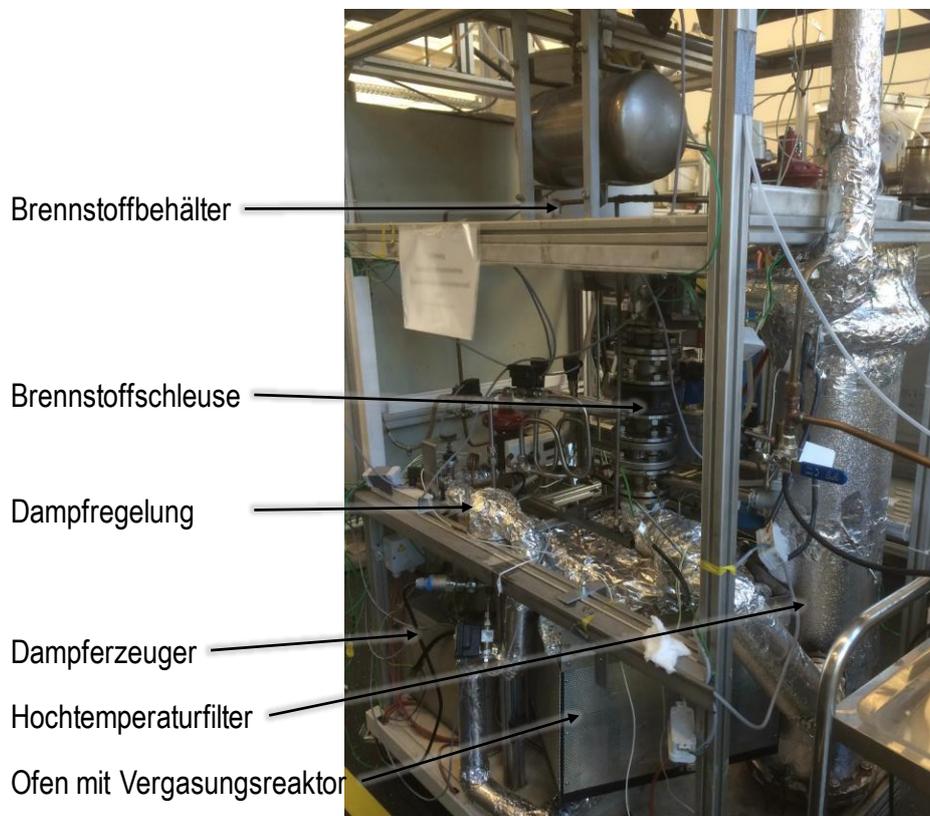


Abbildung 2: Allotherme Wasserdampfvergasungsanlage im Labor von FAU-EVT, nach der Revision

Zur Ausstattung des Lehrstuhls EVT gehörte zu Beginn des Projektes eine allotherme Laborvergasungsanlage, die für das Projekt einer Revision unterzogen wurde. Die für das Projekt verwendete Anlage ist in Abbildung 2 zu sehen. Die Anlage ist vollautomatisiert und erlaubte einen Betrieb ohne Beobachtung über bis zu 200 Stunden.

Hardware für die biologische Methanisierung ist zu Projektbeginn am EVT nicht vorhanden und wird wie beschrieben in AP1 aufgebaut.

2.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt Ash-to-Gas beinhaltet neben FAU-EVT zwei Projektpartner. Zum einen die MicroPyros GmbH, die sich unter der Leitung von Prof. Dr. Raimund Brotsack und Prof. Dr. Robert Huber vornehmlich mit der mikrobiologischen Methanerzeugung beschäftigt. Die MicroPyros GmbH liefert sämtliche Mikroorganismen des Projektes und das entsprechende Know-how für die Kultivierung.

Der zweite Projektpartner ist das Fraunhofer-Institut für Umwelt- Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT Institutsteil Sulzbach-Rosenberg. Für dieses Projekt brachte Fraunhofer UMSICHT Know-how im Bereich der Vergasung sowie eine bestehende, gestufte Vergaser-Reformereinheit ein, die sich ebenfalls durch hohe H_2 zu CO_2 Verhältnisse auszeichnet. Die Anlage wurde für den Proof-of-Concept mit dem MicroPyros-Booster Fermenter verwendet.

In halbjährlichen Projekttreffen wurden die Projektpartner von den jeweiligen Tätigkeiten unterrichtet und das weitere Vorgehen abgesprochen. Hinzu kommt ein Kurzpraktikum zur Arbeit mit Mikroorganismen in den Laboren der MicroPyros GmbH für zwei Mitarbeiter von FAU-EVT.

Des Weiteren erfolgte durch Teilnahme an einschlägigen Veranstaltungen wissenschaftlicher Austausch und die Verbreitung eigener wissenschaftlicher Ergebnisse. Explizit sei hier auf die Veranstaltungen des Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ hingewiesen. Bei der Statuskonferenz wurde 2017 zum Projektstand vorgetragen. Zudem wurde über den Projektfortschritt auf der European Biomass Conference & Exhibition (EUBCE) 2015 und 2018 berichtet.

3. Eingehende Darstellung - Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Im Folgenden werden die zentralen Ergebnisse des Projektes Ash-to-Gas dargestellt. Diese untergliedern sich in drei Schwerpunkte. Zunächst werden Konzeption und Anlagenaufbau des Rührfermenters behandelt, sowie die zentralen Bewertungskriterien und Herausforderungen des Anlagenbetriebs. Der zweite Schwerpunkt hat die Adaption der verwendeten Mikroorganismen an Verbrennungs- und Vergasungsrückstände (Aschen) zum Thema. Hier wird die Herstellung von Aschen und ihrer Eluat, sowie die Zugabe der Aschen zur Methanisierung dargestellt. Der dritte Schwerpunkt handelt die Zufuhr von synthetischen und realen Synthesegasen in die biologische Methanisierung ab und enthält daher auch den zentralen Proof-of-Concept des gesamten Projektes.

3.1 Konzeption und Aufbau des Rührfermenters und kontinuierlicher Anlagenbetrieb

Das Kapitel Konzeption und Aufbau des Rührfermenters und kontinuierlicher Anlagenbetrieb ist unterteilt in vier weitere Unterkapitel. Zunächst sollen die Grundlagen zur Bewertung der biologischen Methanisierung vermittelt werden. Aufbau und Inbetriebnahme des Rührfermenters verzögerten sich aufgrund technischer und konzeptioneller Probleme und werden im Anlagenkonzept anschließend beschrieben. Den finalen Aufbau der Versuchsanlage beschreibt anschließend das Unterkapitel Konzeption und Aufbau des Rührfermenters. Im Laufe des Projektes gewonnene Erkenntnisse zur Verbesserung der Grundidee des Projektes werden in einem abschließenden Kapitel abgehandelt.

3.1.1 Bewertungskriterien der biologischen Methanisierung

3.1.1.1 Mikroskopische Vitalitätsprüfung

Die mikroskopische Vitalitätsprüfung besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen. Zum einen der Zellzahlbestimmung in einer Zählkammer und zum anderen aus der Feststellung der Fluoreszenz. Beides geschieht unter einem Durchlichtmikroskop, Modell AXIO Lab.A1 der Fa. Carl Zeiss Microscopy GmbH mit zuschaltbarer 420 nm LED für die Fluoreszenz. Das Mikroskop verfügt über eine Kamera mit PC-Anschluss, so dass die Mikroskopaufnahmen direkt gespeichert und verarbeitet werden können.

Zellzahlbestimmung

Um die Zellzahl zu bestimmen, wird eine Zählkammer Typ Neubauer der Firma Marienfeld verwendet. Deren Grundaufbau ist in Abbildung 3 zu sehen.

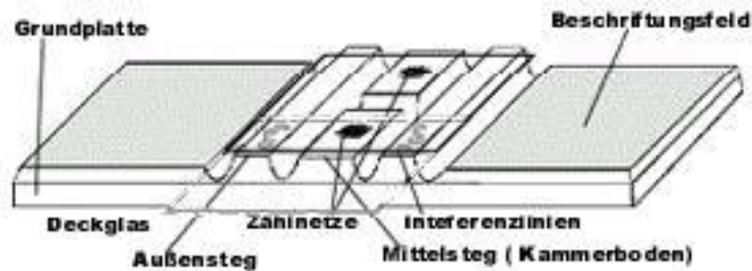


Abbildung 3: Aufbau der Neubauer-Zählkammer [12]

Zur Präparierung der Zählkammer wird das Deckglas mit leichtem Druck auf die beiden Außenstege geschoben, sodass auf den beiden Stegen Interferenzlinien zu sehen sind. Dann wird die Fermenterbrühe auf beide Seiten seitlich aufpipettiert, wodurch sie wegen der Kapillarkraft in die Mittelstege gezogen wird. Die überschüssige Flüssigkeit wird vorsichtig mit einem Papiertuch aufgesogen. Die Zählnetze der Kammer bestehen aus jeweils 3x3 Großquadraten von 1 mm Kantenlänge. Das mittlere Großquadrat ist wiederum in 4x4 Gruppenquadrate von 0,2 mm Kantenlänge unterteilt.

Zur Zellzahlbestimmung wird in jedem Zählnetz die Archaeenanzahl von vier diagonalen Kleinstquadraten in jeweils vier diagonalen Gruppenquadraten gezählt. Dabei werden Mikroorganismen, welche zum Teil auf dem linken sowie auf dem unteren Rand liegen mitgezählt und die auf dem oberen sowie rechten Rand vernachlässigt (L-Methode). Über eine Mittelung über alle ausgezählten Felder und der Kammertiefe der Zählkammer kann jeweils die Zellzahl errechnet werden.

Fluoreszenzbeobachtung

Für die Bestimmung der Fluoreszenz wird durch den Kapillareffekt etwas Fermenterbrühe auf einem Objektträger und unter ein Deckplättchen gesaugt. Zusätzlich wird ein Tropfen Fluoreszenzöl verwendet. Die Fluoreszenz kommt durch ein Koenzym der Methanogenese zustande und tritt deshalb ausschließlich dann auf, wenn die Mikroorganismen diesen Stoffwechselfad betreiben. [13]

Um die Fluoreszenz der Archaeen und damit die Konzentration des Enzyms F_{420} zu testen, wird die UV-Lampe angeschaltet und simultan eine Aufnahme des Sichtfeldes gemacht. Die Bewertung der Fluoreszenz erfolgt subjektiv mit den vier Bewertungsstufen „schlecht“, „normal“, „gut“ und „sehr gut“. Zusätzlich wird das Fading, also die Abklingzeit der Fluoreszenz gemessen.

Während der Fluoreszenzbeobachtung sind auch weitere Beobachtungen, wie z.B. das Vorliegen von lysierten Mikroorganismen oder ebenfalls fluoreszierenden Teertröpfchen möglich.

3.1.1.2 Methanproduktionsrate

Der Indikator für eine gute Performance der beiden Reaktoren ist deren Methanproduktionsrate MPR (auch Methanbildungsrate MBR), die als Raum-Zeit-Ausbeute für die wichtigste Aussage über die Möglichkeiten der biologischen Methanisierung darstellt. Sie wird nach Gleichung (1) als Verhältnis des normierten Volumens an erzeugtem CH_4 zu Fermentervolumen und Zeit definiert.

$$\text{MBR bzw. MPR} = \frac{\text{Normvolumen d. erzeugten } \text{CH}_4}{\text{Fermentervolumen} \cdot \text{Zeit}} \quad (1)$$

3.1.2 Erreichen des kontinuierlichen Anlagenbetriebes

Durch mehrere unvorhergesehene Probleme erforderte die Zielsetzung eines kontinuierlichen Anlagenbetriebs mit stabiler mikrobieller Kultur ein schrittweises Vorgehen. Erst im Anschluss konnte dann damit das Versuchsprogramm gemäß Projektantrag durchgeführt werden. Angestrebt war von Beginn an das vom Projektpartner MicroPyros GmbH definierte Kriterium einer stabilen Kultur mit $1 \cdot 10^9$ Mikroorganismen pro ml zu erreichen. Das Kapitel dokumentiert die bis dahin überwundenen Herausforderungen und die Herangehensweise in den ersten zwei Projektjahren.

Ausgangspunkt ist der erste Aufbau der Rührfermenterversuchsanlage, wie sie in Abbildung 4 zu sehen ist.

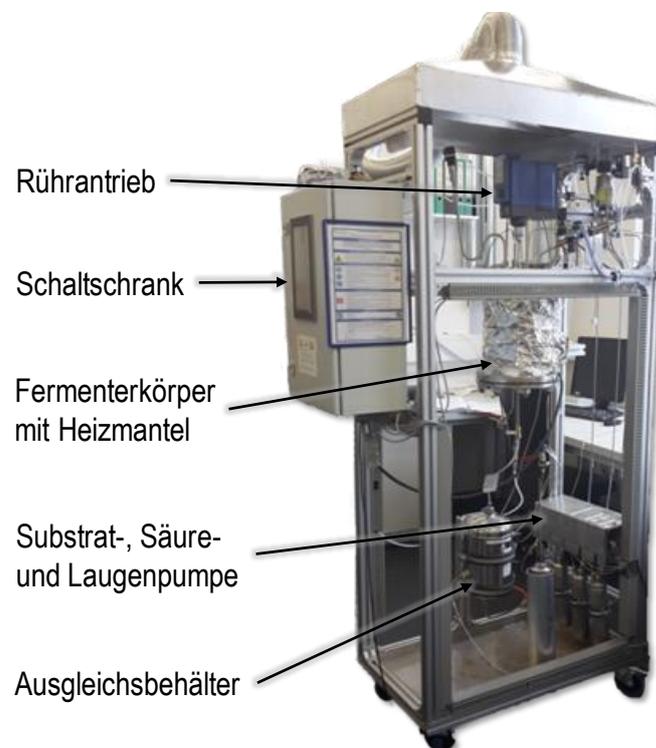


Abbildung 4: Rührfermenter-Anlage, zu Anfang der nachfolgenden Konzeptverbesserungen

Zu diesem Zeitpunkt hat die Anlage rückblickend mehrere nennenswerte Schwachpunkte, die in der Folge ausgebessert werden. Als besonders problematisch hat sich der Sauerstoffeintrag durch Restsauerstoff an verschiedenen Teilanlagen erwiesen. Sauerstoff wirkt auf die Mikroorganismen bereits in minimalen Konzentrationen toxisch. Ein Sauerstoffeintrag ist daher zu vermeiden. Als potentielle Quellen für einen Sauerstoffeintrag und Leckagen wurden folgende Möglichkeiten identifiziert:

- A Sauerstoffeintrag durch
 - A.1 Verbaute Silikonschläuche in der Peripherie
 - A.2 O₂-Verunreinigung in der Gasversorgung durch Diffusion bzw. beim Gasflaschenwechsel

- B Leckagen durch
 - B.1 den Wellendichtring bzw. später die einfache Gleitringdichtung an der Rührwellendurchführung
 - B.2 Schlauchpumpen zur pH-Regulierung bzw. Nährmedium-Versorgung
 - B.3 Teflonband-gedichtete Einschraubverschraubungen an den Blindflanschen und
 - B.4 Teflonband-gedichtete Einschraubverschraubungen am Überlaufbehälter
- C Langsames Aufheizen durch Wärmeeintrag von außen mit Hilfe einer Heizmanschette
- D Feed-Gas-Zufuhr über eine zentrale Gasregelstrecke, die auch von anderen Laboranlagen verwendet wird.

Die gefundenen Lösungsansätze im neu konstruierten und gefertigten Fermenterkörper und verbessertem Prüfstandsaufbau gewährleisteten absolut sauerstofffreie Versuchsbedingungen. Hierzu mussten folgende Maßnahmen durchgeführt werden:

- A.1 Austausch aller Schläuche durch eine Edelstahl-Festverrohrung
- A.2 Einbau einer Spülvorrichtung inkl. Sauerstoff-Purifizier-Kartusche
- B.1 Einbau des Rührverschlusses mit Magnetkupplung
- B.2 Verzicht auf Säure- und Nährmediumzufuhr, Ersetzen der Laugen-Schlauchpumpe durch eine Magnetdosierpumpe und Installation einer Spülvorrichtung am Vorlagebehälter
- B.3 Verwendung von Anschweißnippeln an den Blindflanschen
- B.4 Verzicht auf den Überlaufbehälter und stattdessen manuelles Ablassen des Flüssigkeitsüberschusses
- C Einbau von Schutzrohr-ummantelten Heizpatronen in den Fermenter
- D Einbau eigener Massflow-Controllers (MFC) zur dauerhaften automatisierten Gaszufuhr

Zusätzlich zu den genannten nötigen Anlagennachbesserungen ist die H_2 -Löslichkeit als Limitierung der biologischen Methanisierung identifiziert worden (s. dazu Kapitel 3.1.4.1), weshalb der Propellerrührer durch einen Begasungsrührer ersetzt wurde. Beide Rührer sind in Abbildung 5 zu sehen.

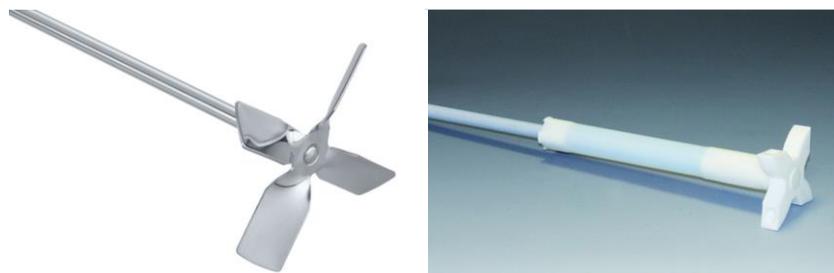


Abbildung 5: Vierflügeliger Propellerrührer (links) und Begasungsrührer (rechts) [14], [15]

Diese Verbesserungen hatten letztlich zur Folge, dass ein Batch-Betrieb und die gemessene Methankonzentration im Produktgas als Performance-Merkmal nicht mehr aussagekräftig waren, weil

die gemessene Methankonzentration unabhängig von der Zykluszeit stets ähnlich hoch war. Deshalb wurde auf kontinuierlichen Betrieb umgestellt und die in Gleichung (1) definierte Methanbildungs- oder Methanproduktionsrate eingeführt. Die Umstellung auf den kontinuierlichen Betrieb erfolgte, wie bereits berichtet, über den Einbau eines MFCs zur Regelung des Abstroms.

Nach Durchführung der genannten Arbeiten, konnte das Kriterium der stabilen Kultur zuverlässig erreicht werden. Die Methanproduktionsrate zeigte jedoch stets Schwankungen, deren Ursache nicht abschließend geklärt werden konnte. Das Kapitel 3.1.4.2 greift diese Problematik noch einmal auf. In den Ergebniskapiteln dieses Berichtes sind die Schwankungen jeweils zu erkennen.

3.1.3 Konzeption und Aufbau des Rührfermenters

Der finale Anlagenzustand ist in Abbildung 6 zu sehen. Die Anlage hat eine Grundfläche von etwa 0,6mx1m bei ca. 1,8 m Höhe und besteht aus folgenden Hauptkomponenten:

- Der Schaltschrank (rechts in Abbildung 6), auf dem eine Steuerung, die speziell für die Anlage entwickelt wurde, aufgespielt ist. Die Steuerung sorgt für den reibungslosen, automatisierten Versuchsbetrieb rund um die Uhr und zeichnet die Versuchsergebnisse für die weitere Datenverarbeitung auf.
- Die Gasregelstrecke befindet sich im unteren Bereich der Anlage (in Abbildung 6 hinter der Gasflasche). Hier dosieren mehrere Massflow Controller (MFC) exakt den zugeführten Gasstrom worüber die Gaszusammensetzung eingestellt wird.
- Die Peripherie der Anlage befindet sich auf einer Schalttafel im hinteren Teil der Anlage. Hier wird vor Eintritt des Gases in den Fermenter die Möglichkeit gegeben über einen Bypass die Leitungen zu Spülen. Gleichzeitig regelt ein MFC, die Menge des austretenden Produktgasstroms.
- Eine Dosierpumpe (hinter der Schalttafel, deshalb nicht zu sehen) sorgt für einen stabilen pH-Wert im Fermenter, indem auf Befehl der Steuerung hin Natronlauge (NaOH) zu dosiert werden kann.
- Die Abzugshaube, die an den Kamin angeschlossen ist, sorgt dafür, dass bei einer etwaigen Leckage austretende Gase nicht zur Gefährdung werden.
- Auf den Fermentationsreaktor (Abbildung 8), der das Herzstück der Anlage bildet, wird im Folgenden gesondert eingegangen. Eine stark vereinfachtes R&I-Fließbild zur grundsätzlichen Funktionsübersicht ist in Abbildung 7 zu sehen.

Links in Abbildung 8 ist der Fermentationsreaktor als Ganzes zu sehen, während rechts auf einige Einzelheiten eingegangen wird. Des Weiteren sei auf die Parameter hingewiesen, die ebenfalls rechts in Abbildung 8 aufgeführt sind und durch Tabelle 1 ergänzt werden. Der Fermentationsreaktor an sich ist ein Rohr mit \varnothing 150 mm, welches mit zwei Vorschweißflanschen und den jeweiligen Blindflanschen

(s. Abbildung 8, Bild unten rechts) und einer Dichtscheibe aus Viton (s. Abbildung 8, zweites Bild unten rechts) verschlossen werden kann. Die Blindflansche sind jeweils mit Zu- und Ausgängen in Form von Anschweißnippeln versehen. Etwas oberhalb der Mitte ist eine Glaslaterne in das Rohr eingefügt, um gleichzeitig Fermenterbrühe und Schaumentwicklung optisch wahrnehmen zu können.

Im oberen Bereich verfügt der Fermentationsreaktor über eine magnetisch gekuppelte Rührwellendurchführung (s. Abbildung 8, oben rechts). Diese garantiert die hermetisch dichte Abriegelung des Fermenterinhaltens sowohl gegen Eindringen von Luft – und vor allem O_2 – von außen, als auch gegen Entweichen giftiger (CO) und brennbarer Gase. Ebenfalls befindet sich hier der Produktgasausgang mit einem Doppelmantelkühler zur Rückführung der im Gas enthaltenen Feuchte, bzw. zum Schutz des nachgeschalteten MFCs vor derselben.

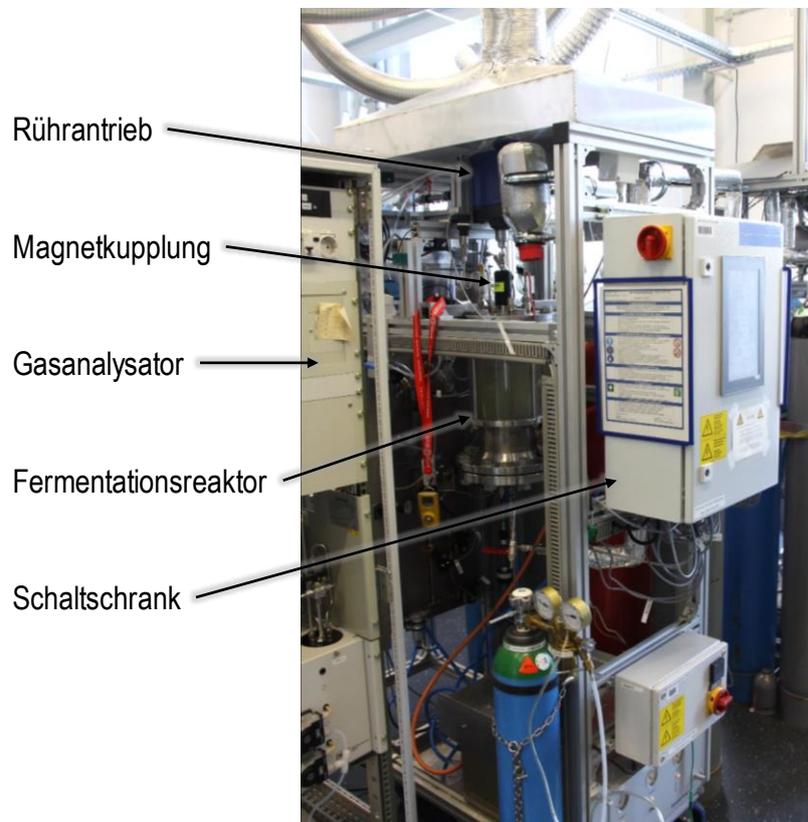


Abbildung 6: Aufnahme der Rührfermenter-Laboranlage

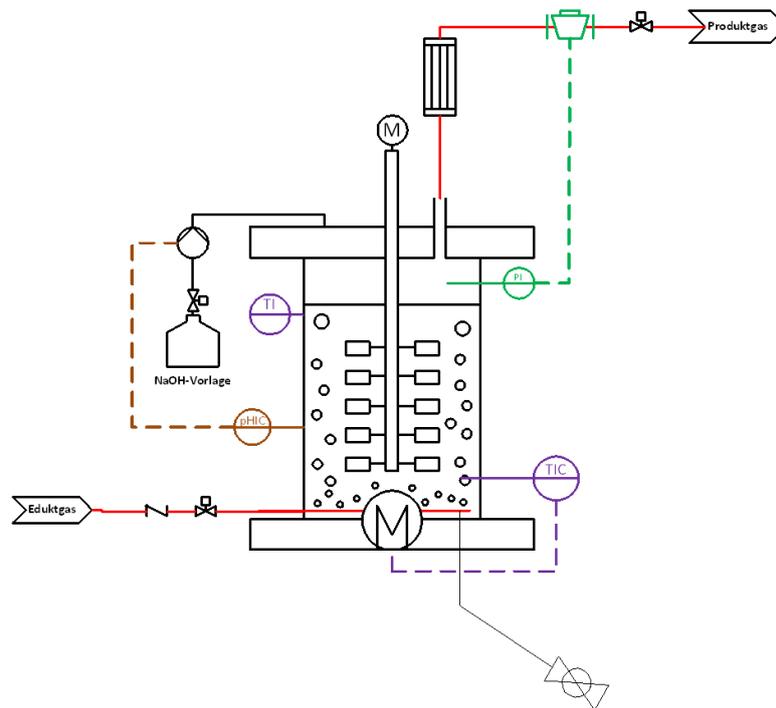


Abbildung 7: Stark vereinfachtes R&I-Fließbild des Rührfermenters

Im Fermenter befinden sich Stromstörer, die in Einheit mit dem Begasungsrührer für eine Versorgung der Mikroorganismen mit ausreichend Eduktgas sorgen. Weitere Beschreibungen dazu finden sich im Kapitel 3.1.4.1. Ebenfalls im mittleren Teil des Fermenters befindet sich ein angeschweißtes Rohr mit Fitting für die pH-Sonde (s. Abbildung 8, linkes Bild links). Diese nimmt den pH-Wert der Fermenterbrühe in Echtzeit auf. Dadurch kann auf eventuelle Abweichung vom Sollbereich reagiert werden.

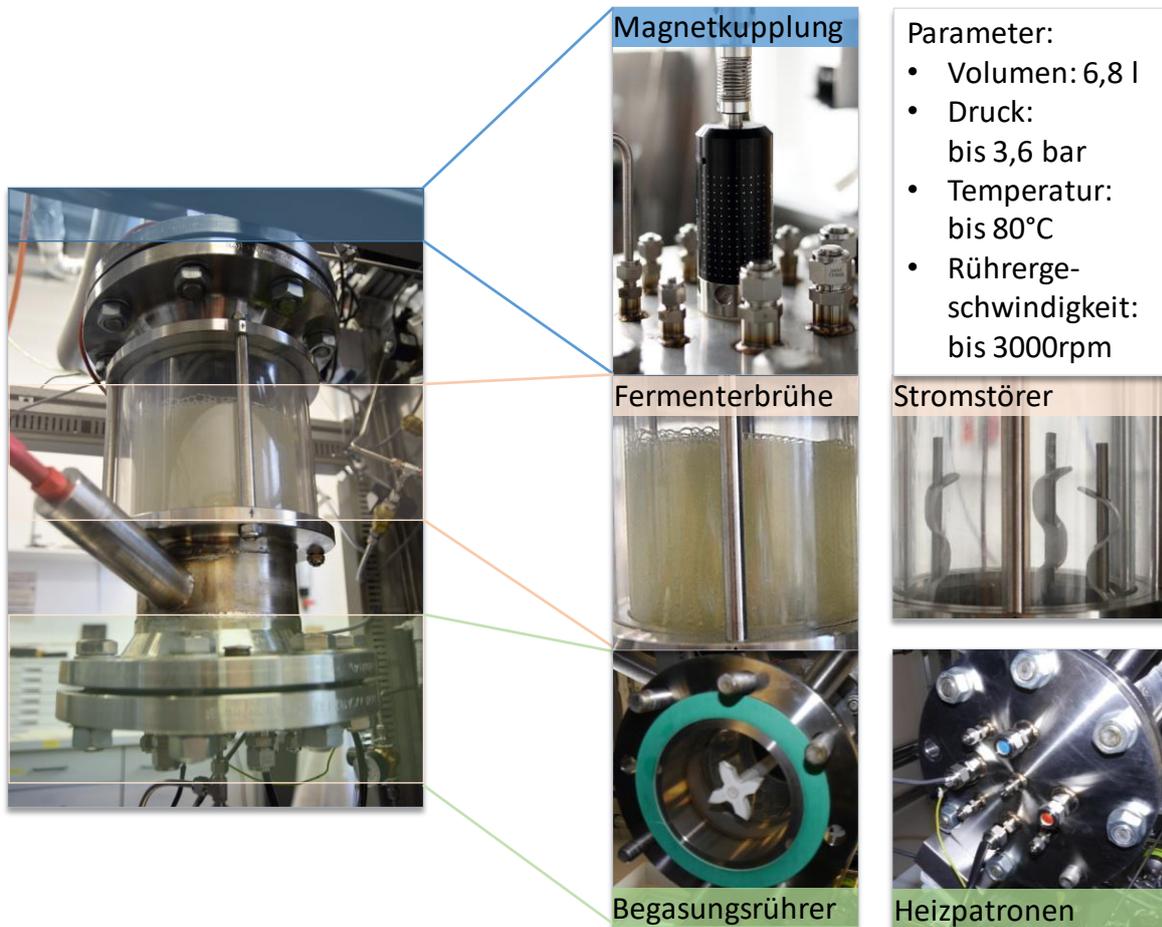


Abbildung 8: Der Fermenterkörper mit Glaseinsatz und ausgewählte Anlagendaten

Im unteren Bereich befindet sich der Begasungsrührer (s. Abbildung 8, zweites Bild unten rechts), (siehe auch Kapitel Exkurs Begasungsrührer). Im Blindflansch dieses Bereiches sind Heizpatronen und ein Pt-1000 Temperatursensor verbaut, mit deren Hilfe die Temperatur der Fermenterbrühe exakt eingestellt werden kann. Im Blindflansch befindet sich auch der Gaseinlass des Fermenters, der mit einem Rückschlagventil gesichert ist. Auch ist hier die Möglichkeit gegeben über eine Abzweigung das reale Synthesegas aus dem Vergaser zuzuschalten.

Tabelle 1: Daten und Parameter des Rührfermenters

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Volumen	6,8 l	Edukte	H ₂ , CO ₂ , CO
Druck	Bis zu 3,6 bar(a)	Gasstrom	50 bis 300 NmL/min
Temperatur	Raumtemperatur bis 80 °C	Rührer	Begasungsrührer: Ø 72 mm
Rührgeschwindigkeit	bis zu 3000 rpm	Material	1.4307, 1.4404
Betriebsmodus	kontinuierlich oder batch		

Die für die Versuche generell geltenden Parameter sind in Tabelle aufgeführt. Wird von diesen abgewichen, wird gesondert darauf hingewiesen. Das Edukt-Gas wird aus Flaschengasen durch die MFCs zusammengemischt.

Tabelle 2: Grundsätzliche Parameter der Dauerversuche im Rührfermenter

Parameter	Wert
Fermenterdruck	2,6 bar
Temperatur	63 °C
Rührgeschwindigkeit	900 rpm
Nährmediumszugabe	ca. 2 l/Woche
Produktgasstrom	100 ml/min
Betriebsmodus	kontinuierlich

3.1.4 Alternativen und Lösungskonzepte

3.1.4.1 Begasungsrührer

Die Löslichkeit der beiden Hauptedukte für die biologische Methanisierung (CO_2 und H_2) unterscheiden sich grundlegend. Während CO_2 unter Umwandlung zu Hydrogencarbonat, bzw. Kohlensäure, eine Chemiesorption durchläuft, kann H_2 lediglich physikalisch gelöst werden. Dadurch ergibt sich ein Faktor zwischen den Löslichkeiten von CO_2 und H_2 von bis zu 100, je nach Temperatur. Gleichzeitig können von den Archaeen nur Stoffe aufgenommen werden, die sich in der wässrigen Phase des Fermenters befindet. Dadurch ergibt sich eine akute Unterversorgung mit H_2 , bzw. liegt in der Löslichkeit des H_2 das Bottle-neck der gesamten biologischen Methanisierung.

Die Löslichkeit kann über eine Temperaturerniedrigung beeinflusst werden, allerdings ist die Betriebstemperatur für den Prozess auf Grund der verwendeten Archaeen vorgegeben. Gemäß des Henry Gesetzes ist eine Druckerhöhung ebenfalls vorteilhaft für die Menge an gelöstem Wasserstoff in der flüssigen Phase. Dies ist allerdings im Labor und wegen der einzuhaltenden Druckgeräterichtlinien nur in begrenztem Maße möglich und in der Realität nur in engen Grenzen wirtschaftlich. Ergo kann die physikalische Größe der Löslichkeit nicht verändert werden und muss dementsprechend optimal ausgenutzt werden. Dies bedeutet vor allem, dass ein hoher Stofftransport gewährleistet wird, um zumindest die niedrige, gleichgewichtsbedingte Löslichkeit an jeder Stelle im Fermenter zu erreichen. Dies kann geschehen, indem die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit möglichst groß gestaltet wird. So können auch kleine Gradienten zur Lösung von H_2 effektiv ausgenutzt werden. Diese Aufgabe übernimmt der im Rührfermenter der Begasungsrührer. Eine weitere Möglichkeit stellt das Konzept des Rieselbettfermenters dar (vgl. Kapitel 3.1.4.3).

Das Funktionsprinzip eines Begasungsrührers ist in Abbildung 9 dargestellt. Es basiert darauf, dass sich durch die relativ zur Flüssigkeit sehr hohe Geschwindigkeit der Rotorblätter hinter denselben ein Unterdruck bildet. Dieser Unterdruck wiederum führt zu einem Gasstrom aus der Gasphase über der Flüssigkeit durch eine Hohlwelle und Bohrungen in den Rotorblättern. Dadurch wird das Gas immer wieder im Kreis geführt und zusätzlich durch den Rührer zu feinen Gasbläschendispergiert.

gehalten werden. Mit dem pH-Wert stehen die MPR-Peaks offenkundig nur in dem Sinne im Zusammenhang, dass es zu einer pH-Erhöhung kommt, wenn die MPR hoch ist und deshalb CO_2 in nur geringer Menge vorliegt.

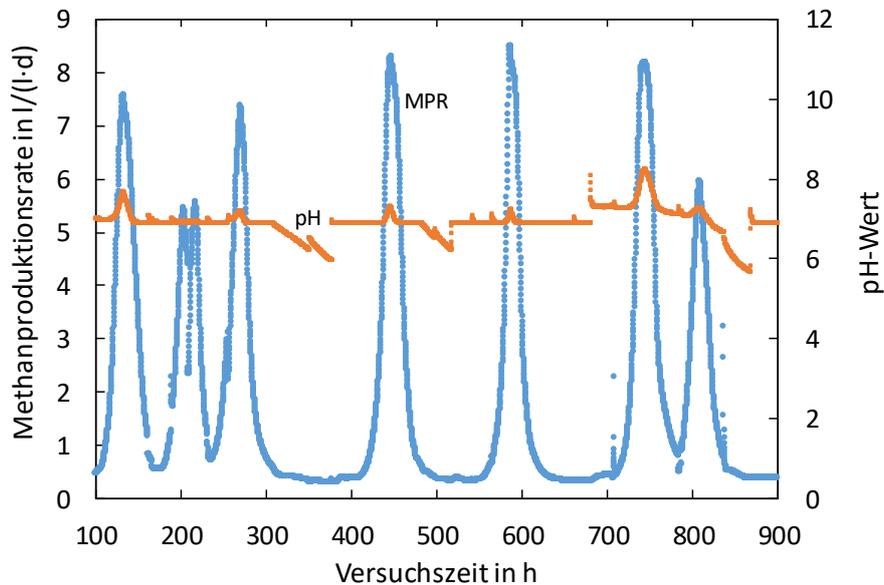


Abbildung 10: Beispielhafter Versuchsverlauf von MPR und pH-Wert über der Versuchszeit zur Veranschaulichung der auftretenden Performance-Schwankungen

Da die Schwankungen in Rühr- und Rieselbettfermenter auftreten, kann die grundsätzliche Methode der Prozessführung als Ursache ausgeschlossen werden. Der verbaute Stahl als Emitter für schädliche Schwermetalle konnte mit Hilfe von Elementaranalysen als Ursache mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Auch die Variation der Konzentration und Menge an Nährlösung führt nicht zu einer kontinuierlichen MPR, so dass die Ursache der MPR-Schwankungen bis zum Projektende nicht abschließend geklärt werden konnte und derzeit weiterhin Gegenstand der Forschung ist. Die derzeit als wahrscheinlichste angesehene Ursache ist die Bildung von organischen Säuren als Nebenprodukte in unbekannter Konzentration (Produktthemmung). Die weiteren Versuche des Projektplanes wurden deshalb stets mit schwankender MPR durchgeführt.

Eine Mischkultur könnte diese Schwankungen aller Wahrscheinlichkeit nach verhindern, weil hier wie beschrieben ein größeres Puffer-Potential vorhanden ist. Tatsächlich arbeiten einige industriennahe Forschungsgruppen, derzeit mit Mischkulturen [21], [22]. Die Ausnahmen sind nach aktuellem Kenntnisstand die Firmen Electrochaea und MicroPyros. Electrochaea setzt adaptierte Archaeen als Reinkultur ein, die aufgrund ihrer Eigenschaften für die Firma patentiert wurden und sich nach Firmenangaben durch eine besondere Robustheit auszeichnen, die die Reinkultur des Projektpartners Micropyros augenscheinlich nicht aufweist.

Gerade in einer neuen Idee, wie der Verstoffwechslung von realem Vergasergas, wäre also die Nutzung von Mischkulturen wahrscheinlich von großem Vorteil. Unterstützt wird dies durch [11], der Reinkulturen zum Abbau von Teeren zwar als potent beschreibt, jedoch lediglich für einzelne Komponenten. Da Teere jedoch ein breites Konsortium aus zyklischen aromatischen

Kohlenwasserstoffen darstellen, kann eine Mischkultur nicht nur stabiler agieren, sondern bieten auch mehr einzelne Spezialisten für bestimmte Komponenten.

Die Schlussfolgerung wäre also, dass in einem System wie es in Ash-to-Gas beschrieben wird, eine Mischkultur wohl im Vorteil wäre, da zunächst das Überleben der Kultur über der Produktionsleistung angesiedelt wird. Erst wenn das System besser verstanden ist, könnte durch gezielte Verwendung perfekt adaptierter Reinkulturen die Produktion optimiert werden.

Aufgrund der Vorgaben des Projektantrages wurden alle weiteren Versuche mit der Reinkultur der Firma MicroPyros durchgeführt. Eine Untersuchung des Verhaltens von Mischkulturen in weiterführenden Arbeiten scheint aber vielversprechend.

3.1.4.3 Rieselbettfermenter

Aufgrund der im Kapitel 3.1.4.1 erläuterten limitierenden H_2 -Versorgung und der in der Folge notwendigen Optimierung der Gas-Flüssig-Austauschfläche kam im Laufe des Projektes Ash-to-Gas vom Konsortium beschlossen, parallel eine weitere technische Lösung des Problems zu verfolgen: den Rieselbettfermenter. Dieser ist im Grundprinzip eine Kolonne, in der Flüssigkeit und Gas im Gegenstrom geführt werden. Die große Austauschfläche kommt durch Füllkörper zustande, an denen die Flüssigkeit herunterrieselt und so auf eine möglichst große Oberfläche zerstreut wird. Ein weiterer möglicher Vorteil dieser Apparatur ist es, dass sich auf den Füllkörpern unter Umständen – also mit bestimmten, noch zu detektierenden – Mikroorganismen ein Biofilm ausbilden kann. Dadurch könnte zum einen die Anzahl an Mikroorganismen, die an der Reaktion teilnehmen erhöht werden und zum anderen werden Transportwege für die Eduktgase verkürzt, da die Mikroorganismen direkt am Ort des Gas-Flüssig-Transports leben.

Ein vereinfachtes (bspw. sind die Begleit-Heizungen nicht aufgezeigt) Funktionsschema des Rieselbettfermenters ist in Abbildung 11 zu sehen. Die Fermenterbrühe wird durch eine einfache Kreiselpumpe im Kreis geführt. Sie wird oben in den Fermenter gegeben, rieselt anschließend über die Füllkörper und sammelt sich im Sumpf wieder. Zusätzlich ist ein Ausgleichsbehälter vorhanden, der verhindert, dass die Pumpe trocken läuft. Gleichzeitig wird das Gas von unten in die Kolonne geführt und oben wieder abgezogen, von wo aus es zur Gasanalyse gelangt. Die gesamte Apparatur verfügt über mehrere Temperatursensoren (Thermoelemente für die Gasphase, Pt-1000-Sonden für die Flüssigphase), um die Begleit-Heizung zu steuern. Für die Parameter Druck, Temperatur und Material gelten dieselben Angaben, wie für den Rührfermenter in Tabelle 1. Als Betriebsmodus ist jedoch ausschließlich ein Batch-Betrieb möglich. Das bedeutet, dass das enthaltene Gas für einen gewissen Zeitraum im Fermenter verbleibt und lediglich Feed-Gas zum Erreichen des Soll-drucks nachgefüllt wird, sobald ein Soll-Mindestdruck unterschritten wird. Zum Ende des Zeitraumes wird der Gasinhalt des Fermenters mit Stickstoff ‚herausgeschoben‘. Anschließend wird der Fermenter solange mit Feed-Gas befüllt und gespült, bis kein Stickstoff mehr enthalten ist und der Soll-druck erreicht ist. Dieser Gaswechsel wird automatisch durchgeführt und das Produktgas jeweils im GA auf seine Zusammensetzung hin untersucht. Durch Datenaufzeichnung und -verarbeitung wird anschließend die

MPR bzw. die erzeugte Methanmenge ermittelt. Der Gaswechsel wird je nach Versuch im 1-24 h-Takt durchgeführt.

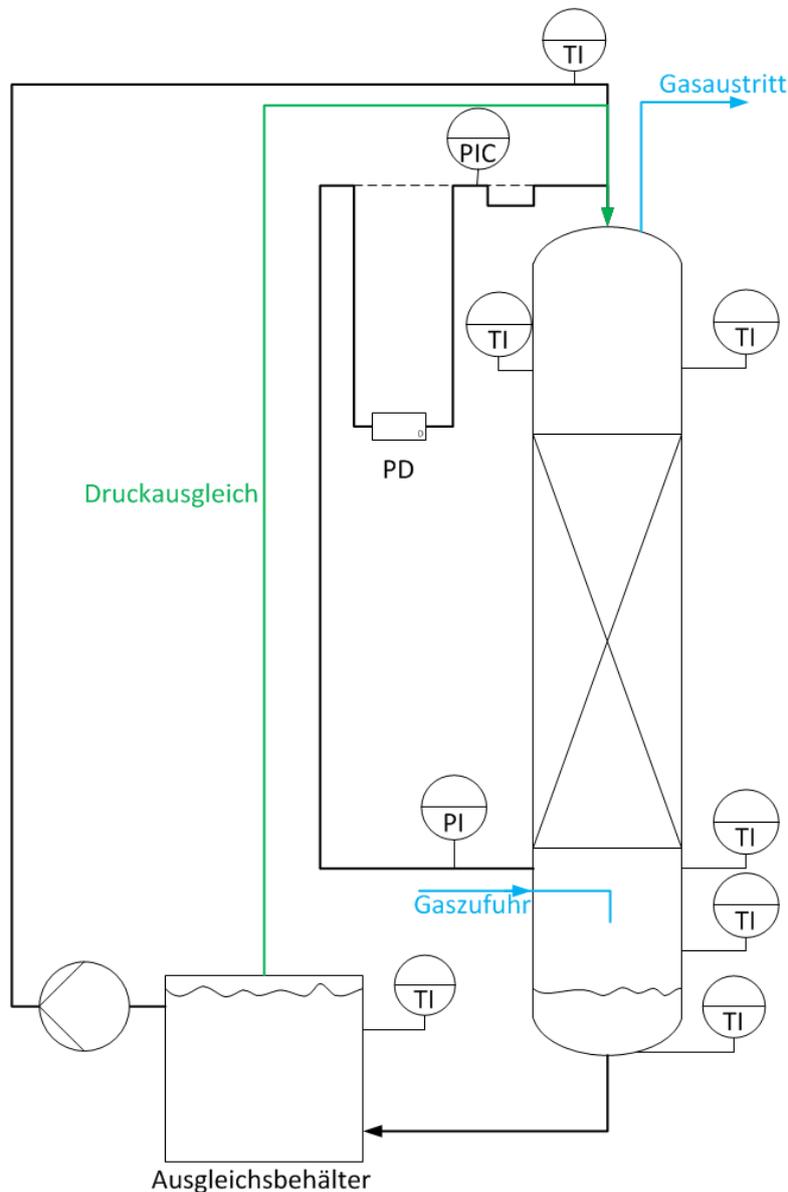


Abbildung 11: Stark vereinfachtes R&I-Schema des Rieselsbettfermenters

Wie in Abbildung 12 zu sehen, verfügt auch der Rieselsbettfermenter über einen Schaltschrank mit einer eigens entworfenen Software für den automatisierten Dauerbetrieb und die Datenaufzeichnung. Analog zum Rührfermenter ist ein Abzug über der Anlage verbaut. Auch eine Glaslaterne, um den möglichen Bewuchs und die Flüssigkeitsverteilung in der Kolonne zu beobachten, ist enthalten.

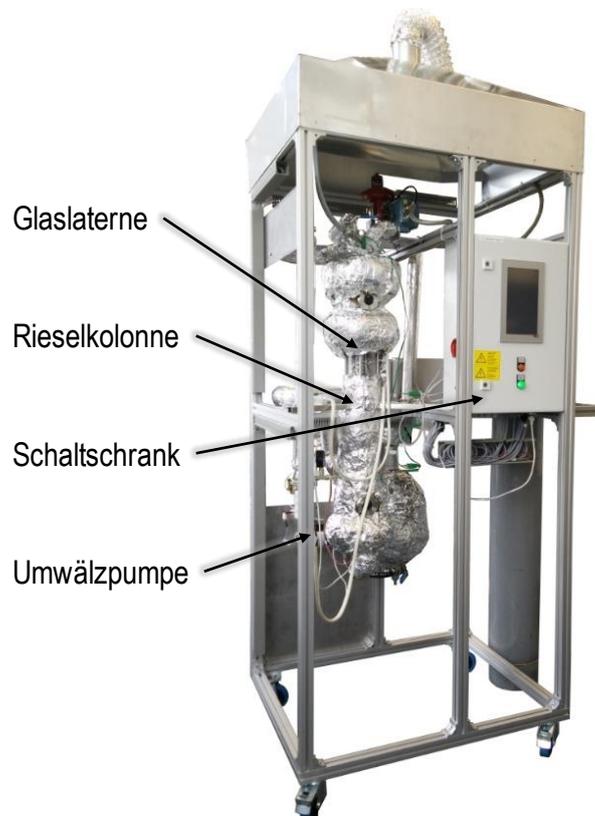


Abbildung 12: Rieselbettfermenter-Laboranlage

Nach der Inbetriebnahme wird der Gaswechseltakt für alle folgenden Versuche auf 2 h festgelegt und zwei Parameterstudien zur Variation des Betriebsdruckes und der Rieselgeschwindigkeit bzw. des Umlaufstromes durchgeführt. Beide Versuche erfolgen unter einem H_2/CO_2 -Verhältnis von 4:1. Für die Variation des Betriebsdruckes wird ein Umlaufvolumenstrom von 0,4 l/min an der Kreiselpumpe eingestellt. Der konstante Betriebsdruck der Umlaufstromvariation beträgt 2,6 bar absolut.

Die erwarteten Ergebnisse für die beiden Parameterstudien sind eine Erhöhung der Methanausbeute bei einer Druckerhöhung bzw. erhöhter Rieselgeschwindigkeit. Bei einer Druckerhöhung sollte sich die Löslichkeit nach dem Henry-Gesetz verbessern, wodurch den Mikroorganismen mehr H_2 zur Verfügung steht. Bei einer erhöhten Rieselgeschwindigkeit wird ein erhöhter Flüssigkeits-Hold-Up in der Füllkörperschüttung erwartet, was wiederum bis zur Flutgrenze der Kolonne eine höhere Phasengrenzfläche zur Folge hat.

In Abbildung 13 sind die zusammenfassenden Ergebnisse der Parameterstudien zu sehen, wobei die Methanproduktionsrate als Mittelwert für den jeweiligen Betriebspunkt aufgetragen ist.

Über die drei Druckstufen 1,7 bar, 2,2 bar und 2,55 bar wird eine verbesserte Methanproduktionsrate von ca. 1,9 l/(l·d) bis zu ca. 2,6 l/(l·d) gemessen. Die Steigerung bestätigt die theoretischen Vermutungen grundsätzlich, verläuft allerdings nicht geradlinig, wie es das Henry-Gesetz vermuten lässt. Dies ist wohl auf die hohen Abweichungen der Einzelmessungen im Vergleich zu ihrem jeweiligen Mittelwert zurückzuführen.

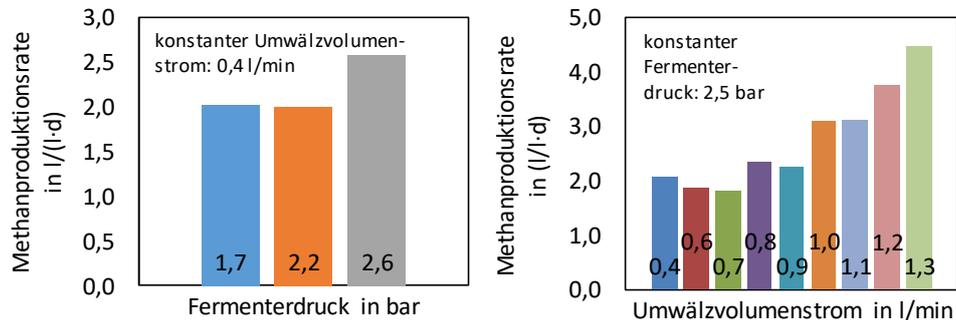


Abbildung 13: Gemittelte Methanproduktionsraten der Parameterstudien zur Druckvariation und des Umwälzvolumenstromes im Rieselbettfermenter

Analog zur Studie der Druckvariation wird zur Variation des Umwälzvolumenstromes jeweils eine Reihe an Methanproduktionsraten eines Betriebspunktes gemittelt über den Umwälzvolumenstrom aufgetragen. Über insgesamt neun Betriebspunkte von 0,4 l/min bis 1,3 l/min wird eine verbesserte Methanproduktionsrate von ca. 2,1 l/(l·d) bis zu ca. 4,4 l/(l·d) gemessen. Während die ersten Punkte zu keiner Steigerung der Performance führen, steigt diese von 0,9 l/min bis 1,3 l/min deutlich an. Das erwartete Verhalten kann also auch hier bestätigt werden. Der Flutpunkt der Kolonne kann mit der verbauten Pumpe nicht erreicht werden, was wie erwähnt wohl einen Rückgang des gezeigten Effektes zur Folge hätte.

Die gemessenen Methanproduktionsraten sind in derselben Größenordnung, wie bei den Versuchen mit dem Rührfermenter (Abbildung 10), obwohl der mittlere Druck im Rieselbettfermenter geringer war als der Betriebsdruck des Rührfermenters. Zusammenfassend kann postuliert werden, dass der Rieselbettfermenter erwartungsgemäß mit möglichst hohen Drücken und Umwälzströmen betrieben werden sollte. Möglicherweise wären mit höheren Drücken und höheren Umwälzraten also noch deutlich höhere Methanbildungsrate erreichbar. Aus diesem Grund werden die Arbeiten zum Rieselbettreaktor derzeit im BMWi-Forschungsvorhaben ORBIT (Förderkennzeichen: 03ET6125B) fortgeführt.

3.2 Adaption der Mikroorganismen an Verbrennungs- und Vergasungaschen

Das nachfolgende Kapitel beschreibt die Herstellung von Vergasungs- und Verbrennungsrückständen für Arbeitspaket 2, sowie die Zugabe der Asche zu Rieselbett- und Rührfermenter. Anschließend wird die zusätzlich zum Projektplan durchgeführte Elementaranalyse der Aschen und Eluate sowie ihre Ergebnisse beschrieben.

3.2.1 Herstellung von Verbrennungs- und Vergasungaschen und ihrer Eluate

3.2.1.1 Ascheherstellung

Die Herstellung der Verbrennungs- und Vergasungsrückstände erfolgt jeweils in Wirbelschichten. Hierbei wird die Verbrennungsluft, bzw. das Vergasungsmittel zur Fluidisierung der Wirbelschicht von unten eingebracht. Die entstehende Flugasche ist Bestandteil des Abstroms und damit Bestandteil des Feed-Gases in einer technischen Anlage zur biologischen Methanisierung von Synthesegas aus der Vergasung. Diese Flugasche wird durch einen Filter abgetrennt. Die Verbrennung wird in einer offenen, einfach gehaltenen Anlage durchgeführt, während die Vergasung der Funktionsskizze in Abbildung 14 folgt. Aufgrund der entstehenden brennbaren Gase ist die Anlage geschlossen.

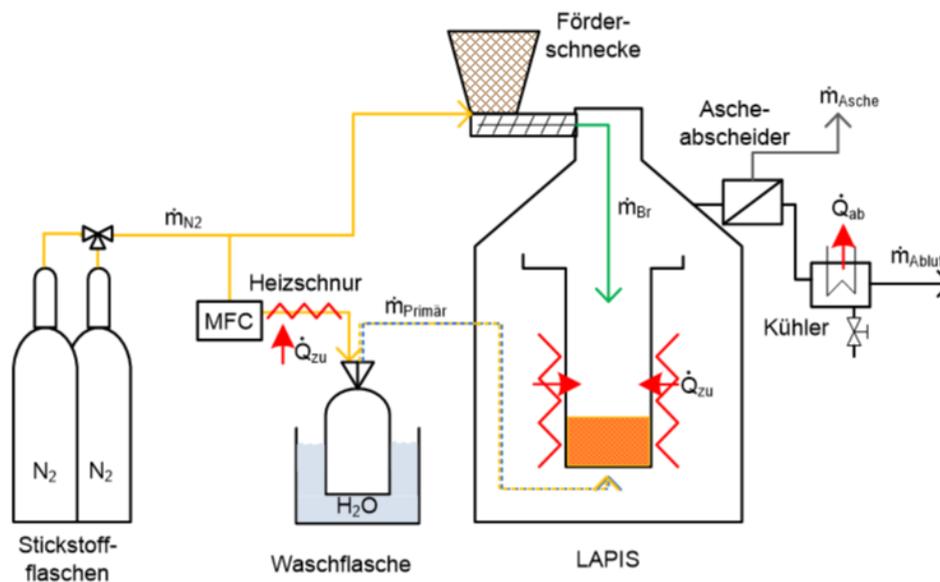


Abbildung 14: Funktionsskizze der Anlage zur Vergasungsaschegewinnung

Das Vergasungsmittel ist Wasser, welches durch Sättigung eines N_2 -Stroms in den Reaktor eingebracht wird. Der Brennstoff wird durch eine automatische Förderung mit N_2 -Spülung in den Reaktor eingebracht. Das Produktgas trägt die Flugasche bei Verbrennung und Vergasung in einen Ascheabscheider und wird anschließend abgekühlt. In der Kühlung setzt ein weiterer Anteil an Asche ab. Durch den beschriebenen Aufbau ist eine Herstellung der Rückstände unter reproduzierbaren Bedingungen gewährleistet. Die Herstellung der Verbrennungs- und Vergasungsrückstände erfolgte mit den Brennstoffen Holzpellets, Straßenbegleitgrünpellets, Heupellets sowie mit Blei-(II)-acetat versetzten Heupellets. Zusätzlich wurden Verbrennungsaschen aus Holzpellets aus einer handelsüblichen Pelletheizung der Fa. Fröling Heizkessel- und Behälterbau GmbH und der Verbrennung in der zur Vergasung verwendeten Anlage an den Projektpartner MicroPyros GmbH übergeben.

3.2.1.2 Eluatherstellung

Aus den produzierten Vergasungsaschen sind Eluate gewonnen worden. Die grundsätzlichen Parameter zur Eluation sind in Tabelle 3 gelistet. Diese sind an die Bedingungen und der Verdünnungsrate der im Projektplan vorgesehenen Anlagenperformance angelehnt.

Tabelle 3: Standardparameter der Eluation von Vergasungsasche

Parameter	Wert
Eluationsdauer	5 h
Temperatur	60 °C
Menge an VE-Wasser	100 ml
Menge der eingesetzten Asche	1 g

Neben der Eluation aller Brennstoff-Aschen unter diesen Standardparametern wird für die Heupellet-Asche eine Variation durchgeführt, die in Tabelle 4 aufgelistet sind. Für jede genannte Parametervariation werden jeweils drei Eluate hergestellt und untersucht, um daraus einen Mittelwert zu bilden.

Tabelle 4: Übersicht über die hergestellten Eluate und deren Brennstoffe und Eluationsbedingungen

Eluat Nr.	Eingesetzter Brennstoff	Bedingungen
1	Holzpellets	standard
2	Heupellets	standard
3	Straßenbegleitgrünpellets	standard
4	Heupellets mit Blei(II)-acetat	standard
5	Heupellets	24 h Eluationszeit
6	Heupellets	zusätzlich 5 ml 50 %-ige KOH-Lauge
7	Heupellets	Zusätzlich 20 ml 30 %-ige Salzsäure
8	Heupellets	0,5 h Eluationszeit
9	Heupellets	2 Wochen Eluationszeit

3.2.2 Zugabe von Asche in Rieselbett- und Rührfermenter

Die Ergebnisse der Ascheversuche aus Arbeitspaket 2 wurden von der MicroPyros GmbH separat zusammengestellt und berichtet. Zusammenfassend lässt sich daraus sagen, dass es keine sinnvolle Möglichkeit gibt Asche als Nährlösungssubstitut zu verwenden. Die Ergebnisse aus den vom Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik durchgeführten Versuchen können diese These stützen.

3.2.2.1 Versuchsparameter der Aschezugabe

Es wurde jeweils im Rühr- und im Rieselbettfermenter ein Adaptionversuch zur Aschezugabe durchgeführt. Beide Versuche erfolgten mit den Parametern aus Tabelle 5.

Tabelle 5: Parameter der Asche-Zugabe

Parameter	Wert
Fermenterdruck im Rieselbettfermenter (Soll-Mindest- und Solldruck)	1,9 bzw. 2,5 bar
Fermenterdruck im Rührfermenter (Soll-Mindest- und Solldruck)	3,5 bzw. 3,6 bar
Tagesdosis Asche	0,043 g/d

Die in Tabelle 5 genannte Tagesdosis an Asche lässt sich aus den Annahmen in Tabelle 6 herleiten.

Tabelle 6: Annahmen für die Ermittlung der Tagesdosis an Asche für die Adaptionversuche mit Asche

Parameter	Wert
Methanproduktionsrate (nach Gleichung (1))	10 l/l·d
Feed-Gas	Synthesegas, stöchiometrisch mit H ₂ angereichert
Angenommener Brennstoff	Holzpellets
Aschegehalt des Brennstoffes	5 %

3.2.2.2 Zugabe von Asche im Rieselbettfermenter

Vor der Zugabe von Asche in den Rieselbettfermenter wurde erwartet, dass die Aschepartikeln zur Ansiedlung von Mikroorganismen genutzt werden könnten, mindestens jedoch eine Nährstoffquelle darstellen.

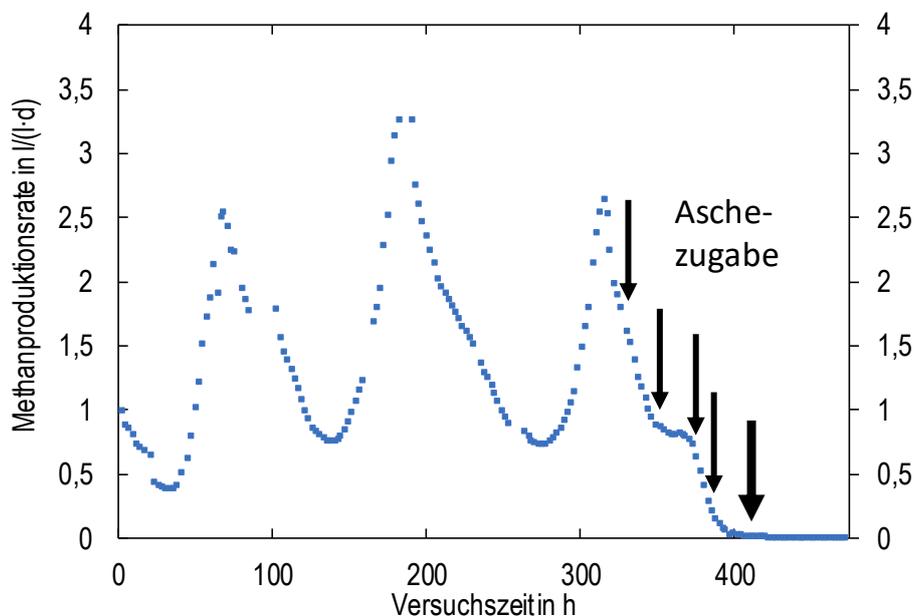


Abbildung 15: Methanproduktionsraten der einzelnen Gaswechsel über die Versuchsdauer der Aschezugabe im Rieselbettfermenter

In Abbildung 15 wird zur Veranschaulichung der Versuchsergebnisse aus der Aschezugabe in den Rieselbettfermenter die MPR jedes einzelnen Gaswechsels über die Zeit aufgetragen. Die dargestellte Versuchszeit beträgt 19 Tage, wobei in den ersten 13 Tagen noch keine Asche zugegeben wird. Hier stellt sich eine - wie in 3.1.4.2 beschriebene - oszillierende Performance ein, die zwischen einer MBR von ca. 0,4 bis 3,2 l/(l·d) schwankt.

Sobald der Kultur Asche zudosiert wird, fängt die MBR an einzubrechen. Zu Anfang kann dies noch nicht von einem der üblichen Schwankungsvorgänge unterschieden werden. Jedoch wird keine Talsohle erreicht, an der die Performance wieder ansteigt, sondern die Kultur stellt vollständig die Methanerzeugung ein. Eine Erholung der Kultur ist auch in der Folge (nicht mehr im Diagramm abgebildet) nicht zu beobachten.

Unter dem Mikroskop kann mit dem Absinken der MBR auf null ein deutlicher Einbruch der Gesamtzellzahl beobachtet werden. Ebenfalls sind dort Zellagglomerate rund um die Aschepartikeln zu sehen. Unter Rücksprache mit dem Projektpartner MicroPyros wird gefolgert, dass die Mikroorganismen an den Aschepartikeln ‚festkleben‘ und entweder dort vergiftet werden, oder durch die Zelldichte im Agglomerat nicht mehr ausreichend mit Nährstoffen versorgt werden können. Die Frage, warum die Mikroorganismen sich zu Agglomeraten zusammenfinden, lässt sich zwar nicht abschließend klären. Jedoch wird vermutet, dass es durch Extraktion von Stoffen aus der Asche zu Problemen beim Zellwandaufbau kommt und dieser unvollständig verläuft. Dadurch ‚kleben‘ die Mikroorganismen anschließend aneinander. Eine positive Beeinflussung der Kultur durch eine etwaige Nährstoffversorgung mit der Asche kann im Rieselbettfermenter nicht beobachtet werden.

3.2.2.3 Zugabe von Asche im Rührfermenter

Der vorangegangene Versuch der Asche-Zudosierung im Rieselbettfermenter lassen die Erwartung zu, dass es auch im Rührfermenter zu einem Absterben der Kultur kommt.

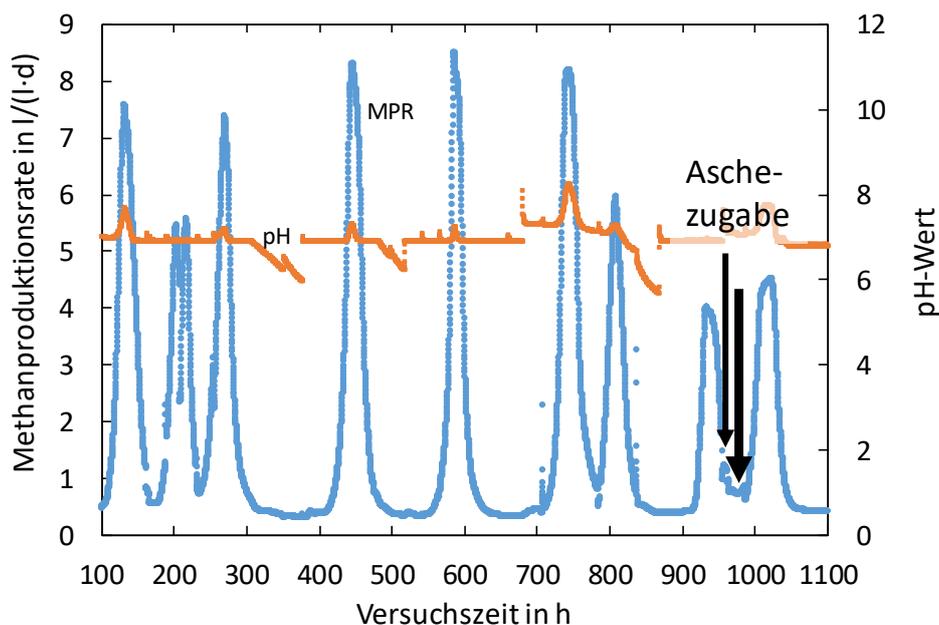


Abbildung 16: Kontinuierlich gemessene Methanbildungsrate und pH-Wert über der Versuchslaufzeit der Asche-Zugabe im Rührfermenter

In Abbildung 16 wird ersichtlich, dass diese Erwartung nicht erfüllt wird. Dort ist zunächst eine lange Phase der normalen Feed-Gas-Zufuhr aufgetragen, wobei die Abfolge der MPR-Peaks nach der ersten Aschezufuhr ohne ersichtliche Beeinträchtigung weitergeführt wird. Auch die zweite Asche-Zudosierung, die in dreifacher Dosis ausgeführt wird, tut dem keinen Abbruch. Der pH-Wert kann durch die verbaute NaOH-Dosierpumpe während der gesamten Versuchslaufzeit im für die Mikroorganismen idealen Bereich gehalten werden. Die Reaktion auf eine Aschezufuhr scheint also vom Fermentertyp abhängig zu sein. Als Begründung werden die hohen Scherkräfte im Rührfermenter ausgemacht, die durch den Rührer eingebracht werden. Durch diese können die Agglomerate, wie sie

in Kapitel 3.2.2.2 beschrieben sind wieder zerstört werden. Dies bestätigt die mikroskopische Beobachtung, die zwar Aschepartikeln zeigt, nicht jedoch Mikroorganismen-Agglomerate.

3.2.3 Elementaranalysen

Im Zuge der Elementaranalysen sollte herausgefunden werden, welche Elemente in welchem Ausmaß in der festen Asche enthalten sind und wie viel sich jeweils Eluieren lässt. Dazu werden zwei verschiedene Methoden der Elementaranalyse genutzt.

Zur Untersuchung der festen Aschen wurde jeweils eine Presstablette der Vergasungsaschen aus Holzpellets, Straßenbegleitgrünpellets, Heupellets sowie mit Blei-(II)-acetat versetzten Heupellets angefertigt und einer RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) unterzogen.

Die in Kapitel 3.2.1.2 beschriebenen Eluate werden einer IPC-OES-Analyse (Optische Emissionsspektrometrie im induktiv gekoppelten Plasma) unterzogen.

Die Elementaranalysen wurden in einem externen Labor beauftragt.

Tabelle 7: RFA-Ergebnisse der Presstabletten aus Vergasungsasche

Element	Elementkonzentration in $\mu\text{g}/\text{g}_{\text{Asche}}$			
	Holzpellet	Heupellet	Straßenbegleitgrün	Heupellet mit Blei(II)-acetat
Al	7346	8986	8965	8383
Ca	20053	31588	21740	22226
Cd	1,2	0,5	0,9	1,9
Co	9	5,1	3,5	0
Cr	293	184	208	205
Cu	47,6	54,3	51,7	45,6
Fe	4062	4848	6851	3500
K	25851	53785	44396	42719
Mg	5859	15414	8843	10802
Mn	1687	1238	630	1019
Mo	15,1	14,4	14,9	12,8
Na	12396	13249	10275	9555
Ni	146,5	91,7	77	86,1
Pb	43,9	48	45,6	13270
Se	unterhalb NWG	unterhalb NWG	unterhalb NWG	12,5
Zn	189	210	227	205

In Tabelle 7 sind die RFA-Ergebnisse der vier Aschearten aufgeführt. Den größten Anteil an nicht detektierbaren Bestandteilen macht Kohlenstoff aus dem Restkoks der Vergasung aus, der in der Asche verbleibt. Hinzu kommen Schwefel, Phosphor und weitere organische Bestandteile, die nicht detektiert werden können. Vergleicht man diese Analyseergebnisse mit den Bestandteilen der Nährlösung, so werden mehrere Punkte deutlich:

- Einige wichtige Nährstoffe sind nur in geringer Menge enthalten (z.B. Ni, Co, Mg, Mo).

- Für den Ersatz der Nährlösungskomponenten, müssten Mengen eingesetzt werden, die über das hinausgehen, was der Feed-Gasstrom an Asche in die Anlage tragen würde.

Der Zusatz von Blei hat einen starken Einfluss auf den Verbleib anderer Elemente in der Flugasche. Hier finden wohl parallel konkurrierende Reaktionen während der Vergasung statt.

Die Ergebnisse der RFA sind jedoch nur in begrenztem Maße aussagekräftig, inwiefern die Asche als Nahrungsmittelsubstitut verwendet werden kann. Denn erst im Wasser gelöste Stoffe stehen den Mikroorganismen zur Verfügung und können in die Zelle aufgenommen werden. Deshalb ist es unerlässlich, zu untersuchen, wie viel der enthaltenen Nährstoffe unter den gegebenen Eluationsbedingungen in Wasser übergehen und wie viel der Nährlösung dadurch ersetzt werden kann. Dieser Vergleich zwischen Eluat- und Nährlösungskonzentration ist in Tabelle 8 zu sehen.

Tabelle 8: Vergleich der Elementkonzentration in den Eluaten mit der Nährlösungskonzentration

Elemente	Konzentration im Nährmedium in mg/l	Abweichung der Elementkonzentrationen von Eluaten zu Nährmedium in %			
		Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 4
Al	0,0228	nb	-13 %	-29 %	-100 %
B	0,0350	807 %	1.473 %	1.150 %	1.692 %
Ca	0,5554	3.700 %	1.386 %	5.850 %	6.916 %
Co	0,7550	-98 %	-99 %	-100 %	-99 %
Cu	0,0509	-76 %	-88 %	-58 %	36 %
Fe	3,5394	-98 %	-100 %	-99 %	-100 %
K	51,2327	91 %	515 %	483 %	505 %
Mg	29,8435	-76 %	-99 %	-53 %	-84 %
Mn	3,2517	-98 %	-100 %	-100 %	-100 %
Mo	0,0793	-33 %	-21 %	-17 %	-16 %
Na	487,1076	-94 %	-93 %	-92 %	-93 %
Ni	0,1605	-90 %	-99 %	-94 %	-95 %
Se	0,0018	2.389 %	1.144 %	426 %	615 %
Zn	0,0228	-99 %	-100 %	-100 %	-100 %

Die zweite Spalte zeigt den Vergleichswert, wie er in der Nährlösung für die verwendeten Mikroorganismen zu finden ist. Ein Mangel an dem entsprechenden Element im Eluat im Vergleich zu seiner Konzentration in der Nährlösung ist jeweils als negativer und ein Überangebot als positiver Prozentsatz angegeben.

Aus der Tabelle ist abzulesen, dass es einige wenige Stoffe gibt, die im Überangebot vorhanden sind. Die hohen Ca- und K-Werte lassen sich durch den Gehalt an Calcium und Kalium in biogenen Aschen erklären. B- und Se-Werte sind deshalb im Überangebot vorhanden, weil hier die Konzentration in der Nährlösung sehr gering ist. Der einzige Stoff, dessen Konzentration in der Größenordnung der Nährlösung liegt ist Mo. Der Bedarf aller anderen Stoffe kann durch die Asche nicht gedeckt werden.

Dementsprechend ist eine Substitution der Nährlösung mit Asche nur äußerst eingeschränkt möglich und deshalb nicht sinnvoll.

3.3 Adaption der Mikroorganismen an CO und teerhaltige Synthesegas

3.3.1 Allothermer Wasserdampf-Laborvergaser

Der allotherme Wasserdampfvergaser stand dem EVT bereits zur Projektbeginn zur Verfügung, musste jedoch eine grundlegende Revision durchlaufen. Abbildung 2 zeigt den finalen Anlagenzustand.

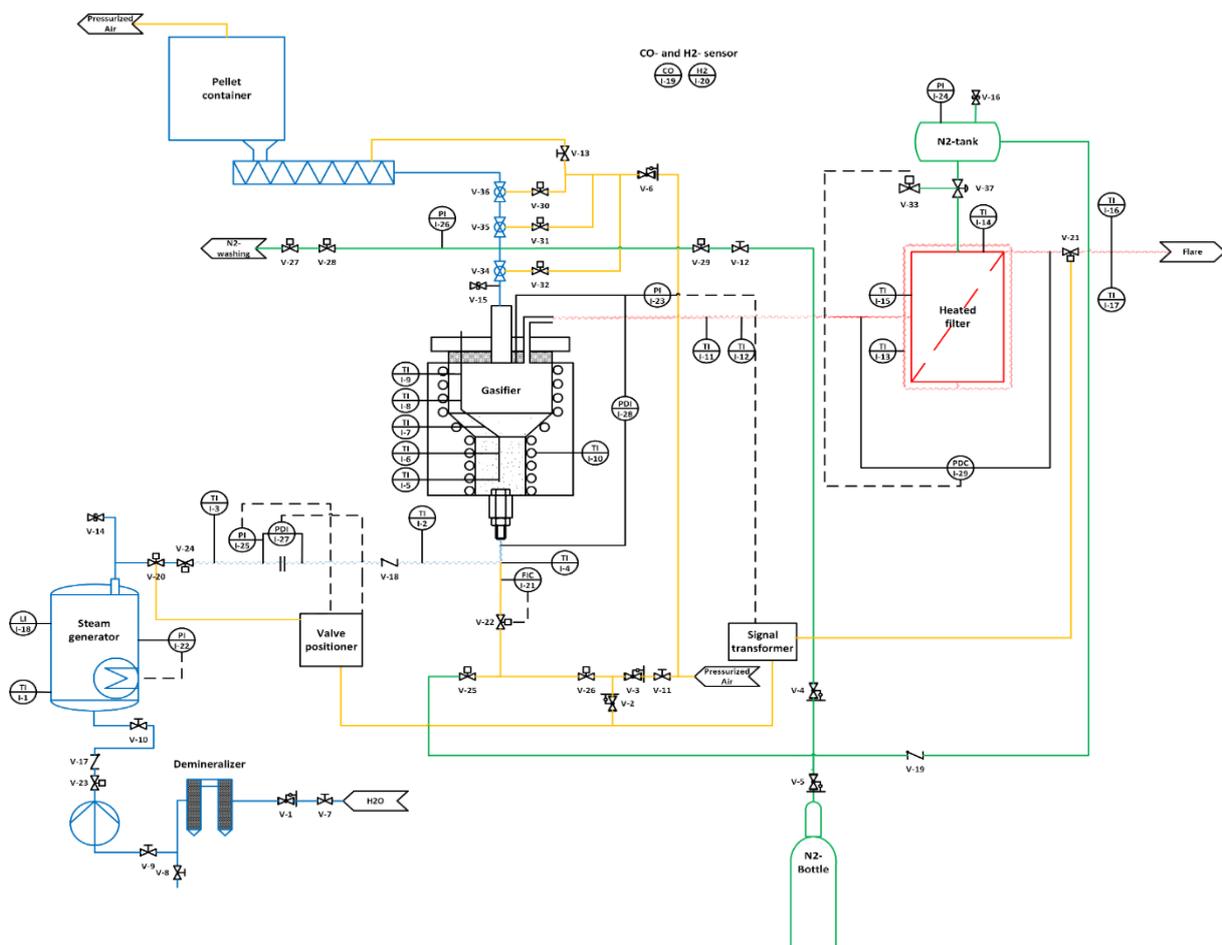


Abbildung 17: R&I-Fließbild des allothermen Wasserdampfvergasers

In Abbildung 17 ist das R&I-Fließbild zur Erläuterung der Funktionsweise aufgezeigt. Einzelne zentrale Bestandteile der Anlage sind zusätzlich in Abbildung 18 aufgezeigt:

- Pelletbehälter und –schnecke (in Abbildung 18, links oben) sorgen für die Versorgung mit dem Brennstoff Holzpellets. Die Förderschnecke kann bei Bedarf zusätzlich gespült bzw. gekühlt werden, um zu hohe Temperaturen und Entzündung zu vermeiden.
- Die geförderten Pellets gelangen in die Brennstoffschleuse (in Abbildung 18, links unten). Diese besteht aus drei hintereinander geschalteten Kugelhähnen, wobei der Raum zwischen dem zweiten und dritten Kugelhahn mit Stickstoff (N_2) gespült wird. So kann der Eintrag von Luft in den Vergaser vermieden werden und eine Förderung in den druckbeaufschlagten Reaktor sichergestellt werden.
- Der Reaktorbehälter (in Abbildung 18, Mitte) bildet den zentralen Baustein der Anlage. Hier wird der von oben einfallende Brennstoff in einer Wirbelschicht zu Synthesegas umgesetzt. Die Fluidisierung der Wirbelschicht wird mit Wasserdampf aus einem in der Anlage festverbauten Dampferzeuger vorgenommen, wobei die Dampfdosierung über eine Blende und die Messung des Differenzdruckes bewerkstelligt wird. Der Reaktorbehälter ist von einem Ofen umgeben, der mit Hilfe mehrerer Thermoelemente die Vergasungstemperatur exakt einstellt.
- Die Aschepartikeln des entstehenden Synthesegases werden in einem nachgeschalteten Hochtemperaturfilter (in Abbildung 18, rechts) abgeschieden. Die verwendete Filterkerze kann bei Bedarf mit einem N_2 -Stoß abgereinigt werden und die Asche sammelt sich dann unten im Filterbehälter.

Auch die Vergasungsanlage verfügt über einen Schaltschrank mit entsprechender Automatisierung und Datenaufzeichnung. Das entstehende Gas kann über einen Bypass an einen Gasanalysator (GA) geleitet werden, wo es auf seine Bestandteile hin untersucht wird.

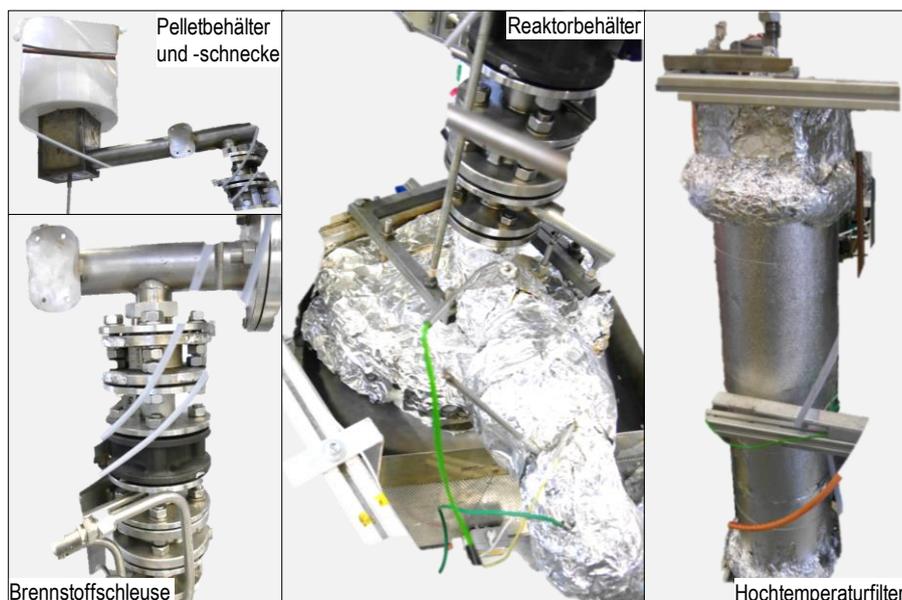


Abbildung 18: Einzelne Komponenten des allothermen Wasserdampfvergasers

3.3.2 Kopplungssystem zwischen Fermenter und Vergaser

Das Kopplungssystem zwischen Fermenter und Vergaser wurde aufgrund folgender Notwendigkeiten/Tatsachen entwickelt:

- Holzgas soll kontinuierlich bereitgestellt werden
- Der gewünschte Volumenstrom von ca. 30 ml/min bei einer MPR = $1 \text{ l}/(\text{l}\cdot\text{d})$ muss exakt dosierbar sein, um eine sinnvolle Gasanalyse zu ermöglichen.
- Die Teere aus dem Synthesegas sollen dem Fermenter zugeführt werden, kondensieren jedoch ab ca. 180 °C aus. Deshalb muss die Dosierapparatur vollständig begleitbeheizt werden können.
- Da der Vergaser lediglich bei 1,5 bar betrieben wird, hat eine Erhöhung des Druckniveaus einen positiven Effekt auf die Methanisierung
- H_2/CO_2 Verhältnis im Holzgas ist mit ca. 1,6 nicht stöchiometrisch und sollte durch Zudosierung von H_2 angereichert werden.

Die Möglichkeit der Wahl ist deshalb ein quasi-kontinuierlicher Druckbehälter, der neben der Zudosierung von H_2 auch eine Druckerhöhung zulässt. Diese Variante soll im Folgenden erläutert werden.

Der Dosierapparat besteht letztlich aus einem Druckbehälter, der mit Kugelhähnen verschiedene Phasen des Füllstandes durchlaufen kann. Er ist an einem Bypass direkt an der Vergasungsanlage verbaut und wird inkl. des Anschlusses an den Fermenter konstant auf einer ausreichend hohen Temperatur gehalten.

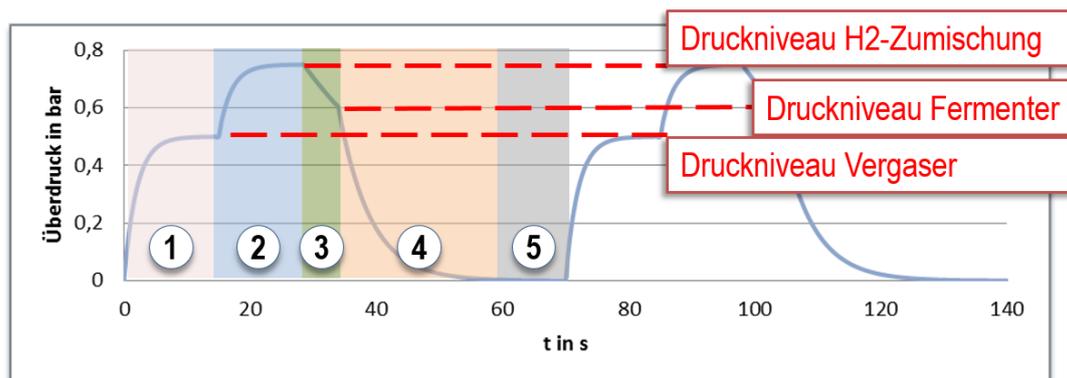


Abbildung 19: Funktionsschema des quasi-kontinuierlichen Druckbehälters als Dosierapparat

In Abbildung 19 ist ein Funktionsschema des Dosierapparates abgebildet. Man sieht dort, wie der Druckbehälter verschiedene Phasen und damit Druckstufen durchlaufen kann:

1. Beim Befüllen mit Synthesegas aus dem Vergaser erreicht der Druckbehälter letztlich denselben Druck wie der Vergaser.

2. In der darauffolgenden Phase wird H₂ zudosiert. Hier kann der H₂-Gehalt des Fermenter-Feedgases nach Wunsch eingestellt werden und gleichzeitig der Druck im Dosierapparat auf einen höheren Druck gebracht werden, als es der Vergaser vorgibt.
3. Anschließend wird der Fermenter befüllt. Dies geschieht solange, bis der gewünschte Solldruck im Fermenter auch im Dosierapparat erreicht ist.
4. Das Restgas im Dosierapparat wird ins Abgas der Vergasungsanlage geleitet und in einer Fackel verbrannt.
5. Um nun den gewünschten Volumenstrom in den Fermenter einzustellen kann eine frei wählbare Totzeit eingefügt werden, da ein Durchlaufen der Phasen 1-4 jeweils ein bestimmtes Volumen in den Fermenter dosiert.

Diese fünf Phasen durchläuft der Dosierapparat zyklisch in kurzer Zeit; im Beispiel der Abbildung 19 sind es 70 Sekunden pro Zyklus. So kann ein relativ konstanter, durch die Totzeit variabler Volumenstrom in den Fermenter gewährleistet werden.

3.3.3 Synthetische Adaptionenversuche zu CO und Teeren

3.3.3.1 Parameter und Versuchsdurchführung der Adaptionenversuche mit synthetischen Synthesegasbestandteilen

Die Versuchsdurchführung mit synthetischen Synthesegasbestandteilen ist schematisch in Abbildung 20 zu sehen. Sie umfasst mehrere Dauerversuche mit Flaschengasen zu denen nacheinander verschiedene, einzelne Bestandteile zugegeben werden, um den jeweiligen Einfluss auf die Kultur und ihre Performance zu ermitteln. Die Versuche werden jeweils mit den Parametern aus Tabelle 2 durchgeführt. Der jeweilige Versuch beginnt jeweils erst nach einer Anlaufphase, in der das Kriterium für die stabile Kultur von $1 \cdot 10^9$ Mikroorganismen/ml erreicht wird. Erst anschließend werden nacheinander CO und einzelne Teerkomponenten hinzugegeben. Die Adaption an Asche ist bereits in Kapitel 0 beschrieben. Für die Adaptionenversuche an CO werden Rieseltbett- und Rührfermenter verwendet. Die Zugabe einzelner Teerkomponenten wird lediglich im Rührfermenter durchgeführt.

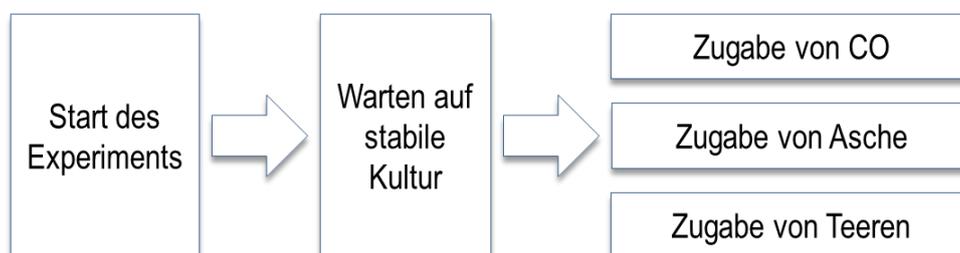


Abbildung 20: Ablaufschema der synthetischen Synthesegasversuche

Parameter der synthetischen CO-Zugabe

Die CO-Zugabe teilt sich in beiden Fermentern jeweils in zwei Teilversuche auf. Im Rührfermenter wird im ersten Teilversuch 18 % CO zum üblichen stöchiometrischen Feed-Gas aus H₂ und CO₂ hinzugefügt. Im zweiten Teilversuch wird die Konzentration des Feedgases an die zu erwartende reale

Gaskonzentration aus dem allothermen Wasserdampfvergaser angelehnt. Diese ist in Tabelle 9 zu sehen. Hierbei ist zu beachten, dass die Menge an N₂ sich aus dem N₂-Gehalt und dem CH₄-Gehalt des realen Synthesegases zusammensetzt. Das CH₄ wurde dazu als inert angenommen.

Tabelle 9: Feed-Gas-Konzentration für den zweiten Teilversuch der CO-Zugabe im Rührfermenter

Bestandteil	Anteil
H ₂	40 %
CO ₂	24 %
CO	18 %
N ₂	18 %

Die beiden CO-Versuche im Rieselbettfermenter erfolgten mit den Parametern aus Tabelle 5.

Tabelle 10: Parameter der CO-Zugabe in den Rieselbettfermenter

Parameter	Wert
Fermenterdruck (Soll-Mindest- und Solldruck)	1,9 bzw. 2,5 bar
CO-Zugabe, erster Teilversuch	CO:CO ₂ = 1:1; H ₂ /CO ₂ = 4:1
CO-Zugabe, zweiter Teilversuch	H ₂ /CO = 4:1; kein CO ₂

Hierbei wird in einem ersten Schritt die grundsätzliche Verträglichkeit gegenüber CO sichergestellt, um anschließend CO als einzige Kohlenstoffquelle zu untersuchen.

Parameter der synthetischen Teer-Zugabe

Da der Begriff Vergasungsteere eine große Zahl an verschiedenen Komponenten aus der Reihe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe einschließt, die nicht alle einzeln getestet werden können, muss für die Teerversuche eine repräsentative Auswahl getroffen werden. Diese besteht unter den Gesichtspunkten der auftretenden Häufigkeit in realen Teermischungen in Synthesegas, Toxizität und damit Handhabbarkeit und der Berücksichtigung von Molekülgrößen von 1-3 aromatischen Ringen aus Toluol, Methylnaphtalin und Acenaphten. Die zudosierte Menge richtet sich erneut nach den angenommenen Parametern aus Tabelle 6, die jedoch ergänzt wird um die Annahme, dass der Feed-Gasstrom 20 g/Nm³ der jeweiligen Komponente enthält. Dies entspricht einer vergleichsweise hohen Teerbeladung, die zusätzlich aus nur einer Komponente besteht. Der Gedanke – in [11] bestätigt – ist jedoch, dass ein Teergemisch in der Realität vermutlich eher kritischer von der Kultur gesehen wird als eine Komponente und damit sichergestellt werden kann, dass die Kultur den jeweiligen Stoff in jedem Fall akzeptiert, wenn dies in der synthetischen Versuchsreihe der Fall ist. Es folgt aus den Annahmen eine Tageszugabe von 6,3 g/d, die schlussendlich jedoch nur bei Toluol und Methylnaphtalin zugegeben wird. Acenaphten wird nur einmalig mit einer Dosis von 2 g zugegeben, weil sich eine sofortige Performanceverschlechterung einstellt, nach der abgewartet wird, ob sich die Kultur wieder regeneriert.

3.3.3.2 Darstellung der Versuchsergebnisse der CO-Zugabe

Die Erwartungen an die Zugabe von CO zu methanogenen Mikroorganismen sind aus der Literatur sehr unterschiedlich. Die Fähigkeit CO zu verstoffwechseln ist dabei nicht einer bestimmten Gattung an Archaeen vorbehalten, sondern über verschiedene Ordnungen hinweg auffindbar. Allerdings ist die Fähigkeit zur CO-Verstoffwechslung bei Weitem nicht bei allen Methanogenen zu finden. Des Weiteren stellen sich zwei verschiedenen Stoffwechselwege als möglich dar, die in den Gleichungen (2) und (3) resultieren: [6], [23], [24]



Mit Hilfe der Kombination aus (3) und der üblichen Methanisierungsreaktion ergibt sich der indirekte Weg der CO-Methanisierung, der in Gleichung (4) postuliert wird.



Als Folge der möglichen Teilreaktion zum CO₂, ohne eine Weiterreaktion zu CH₄ wird zur Auswertung der CO-Zugabe ein CO-Umsatz, wie in Gleichung 5 definiert, angegeben.

$$X_{CO} = \frac{\text{umgesetzter CO}}{\text{eingeleitetem CO}} \quad (5)$$

Analog zur Darstellung der Versuche aus den Asche-Versuchen am Rieseltbettfermenter erfolgt die Darstellung für die CO-Zugabe. Die Zellkonzentration liegt während beider Teilversuche über dem Stabilitätskriterium von 1×10^9 Zellen pro ml.

Zugabe von CO in den Rieseltbettreaktor

Zunächst werden die Ergebnisse des Teilversuchs mit 20 % CO-Zudosierung zum sonst üblichen Feed-Gas in Abbildung 21 dargestellt.

Zu sehen ist, dass die in Kapitel 3.1.4.2 berichteten Schwankungen auch unter CO-Zusatz beibehalten werden. Die MBR bricht zwar zu Anfang des Versuchs ein, schwingt aber anschließend wieder in übliche Bereiche. Interessant zu sehen ist, dass in Phasen geringer Methanbildung der CO-Umsatz ansteigt und wieder abfällt, wenn Methan erzeugt wird. Auffällig ist auch, dass während der einzelnen Batch-Phasen im Reaktor der pH-Wert (bei regelmäßiger ex-situ Messung) stark abnimmt, was die Messungen zum CO-Umsatz und der MPR bestätigt: Durch CO-Umsatz über Gleichung (3) wird CO₂ gebildet, der die Fermenterbrühe ansäuert. Insgesamt ist aber klar erkennbar, dass CO von den Mikroorganismen toleriert und umgesetzt wird.

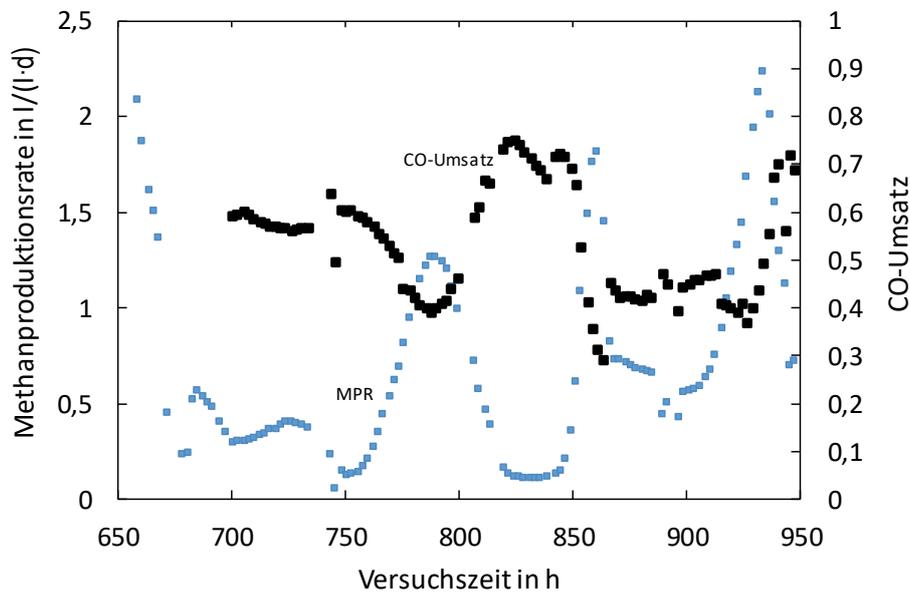


Abbildung 21: Methanbildungsraten und CO-Umsatz der einzelnen Gaswechsel über die Versuchsdauer der 20 %igen CO-Zugabe im Rieselbettfermenter

Sieht man sich die Ergebnisse des zweiten Teilversuches in Abbildung 22 an, so wird diese Erkenntnis bestätigt. Die Versuchszeit in Abbildung 22 schließt sich direkt an den vorangegangenen Versuch an. Die MPR – aufgrund noch gelöster CO_2 -Reste in der Fermenterbrühe, zu Anfang noch auf hohem Niveau – sinkt auf einen geringen Wert, der jedoch konstant gehalten wird.

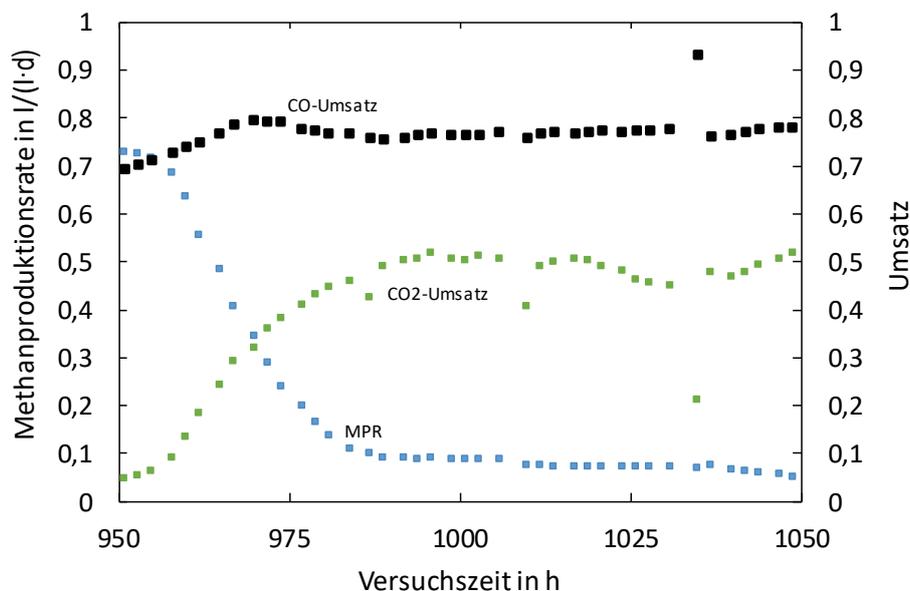


Abbildung 22: Methan- und CO_2 -produktionsraten, sowie CO-Umsatz der einzelnen Gaswechsel über die Versuchsdauer der reinen CO-Zugabe im Rieselbettfermenter

Anschließend wird konstant das CO verstoffwechselt und zu geringen Mengen in Methan umgesetzt, während der Hauptteil zur CO₂-Bildung genutzt wird, wie die analog zur MPR gebildete CO₂-Bildungsrate (CO₂BR) zeigt. Diese Beobachtungen sind möglicherweise darauf zurück zu führen, dass für Gleichung (2), also die direkte CO-Methanisierung, H₂ benötigt wird. Dieser ist jedoch wie bereits erwähnt nur schlecht verfügbar. Die Mikroorganismen weichen also bevorzugt auf Gleichung (3) aus, solange ausreichend CO vorhanden ist.

Zugabe von CO in den Rührfermenter

In Abbildung 23 sind die Versuchsergebnisse der beiden CO-Teilversuche im Rührfermenter zu sehen. Auffällig ist die Adaptionphase nach der ersten Zugabe. Auch sonst liegen die Peaks der MPR etwas weiter auseinander als zuvor, sonst zeigt sich jedoch keine Performance-Änderung. CO wird also auch im Rührfermenter vollumfänglich von den Mikroorganismen akzeptiert und verstoffwechselt.

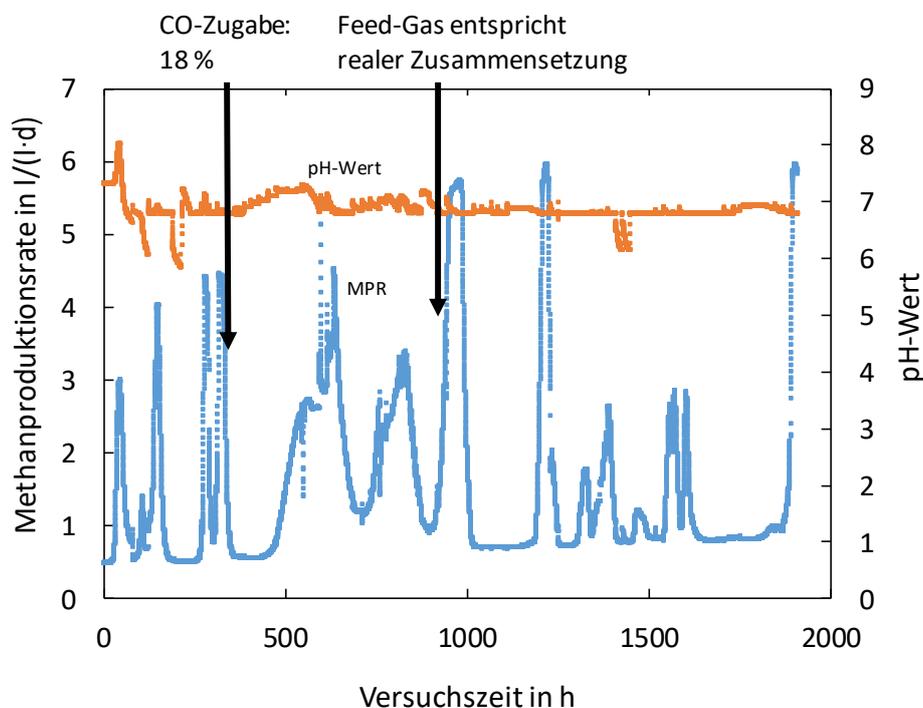


Abbildung 23: Kontinuierlich gemessene Methanbildungsrate und pH-Wert über der Versuchslaufzeit der CO-Zugabe im Rührfermenter

3.3.3.3 Zudosierung von Teerkomponenten

Die Erwartung an die Teerzudosierung ist ebenso weit gefasst, wie dies für die CO-Zugabe war. Die in der Literatur dokumentierte Datenlage für die methanogene Verstoffwechslung und die Akzeptanz dieser Stoffe durch verschiedene Mikroorganismen ist nach wie vor nicht aussagekräftig. [11]

In Abbildung 24 sind die experimentellen Ergebnisse abgebildet. Die Versuchsreihe besteht aus einer Anlaufphase, gefolgt von den drei Phasen der Teerzugabe. Durch die Zugabe von Toluol und Methylnaphtalin werden recht ähnliche Reaktionen hervorgerufen. Die MPR sinkt ab und Schwankungen werden deutlich abgedämpft.

Vollkommen anders verhält es sich bei der einmaligen Zudosierung von Acenaphten. Hier bricht die Anlagenperformance schlagartig ein und kann sich auch nach mehreren Tagen noch nicht erholen. Auch die Zellzahl sinkt an dieser Stelle unter das Kriterium der stabilen Kultur. In der Fermenterbrühe sind in der Folge Teerperlen unter dem Mikroskop erkennbar.

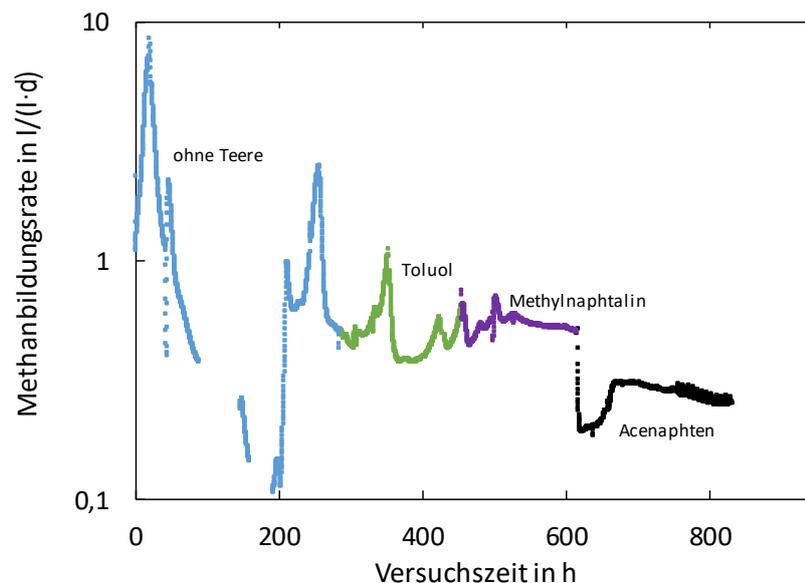


Abbildung 24: Kontinuierlich gemessene Methanbildungsrate über der Versuchslaufzeit der Zugabe unterschiedlicher Teerkomponenten in den Rührfermenter

Die Schlussfolgerung aus den Teerversuchen ist, dass die Mikroorganismen auf jede Teerkomponente unterschiedlich reagieren. Bestätigt wird jedoch die Beobachtung aus der Literatur, dass größere Teermoleküle ungleich schwieriger von den Mikroorganismen zu verstoffwechseln oder zu tolerieren sind als kleinere Moleküle mit bis zu zwei Ringen. [11] Das nicht gänzliche Absterben der Kultur in Folge der Acenaphten-Zugabe lässt jedoch den Gedanken zu, dass eine Adaption der Mikroorganismen an die Teere der realen Vergasung durchaus möglich ist. Dies wird jedoch in der Literatur als teilweise bis zu fünf Monate andauernder Vorgang beschrieben [25].

3.3.4 Adaptionenversuche mit realem Synthesegas

3.3.4.1 Versuchsdurchführung mit realem Synthesegas

Die Versuche mit realem Synthesegas sind in zwei Versuchsreihen unterteilt. Es wird einmal Gas vor und einmal nach dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Partikelfilter über das Dosiersystem in den Fermenter geleitet. Für die Versuchsreihen wird keine neue Kultur angeimpft, sondern die (teil-) adaptierte Kultur aus den synthetischen Versuchsreihen weiterverwendet, was bedeutet, dass diese zumindest an CO, Asche, sowie Toluol und Methylnaphtalin bereits adaptiert ist. Nach dem Versuch mit Acenaphten wurde der Fermenter mit einer Rückstellprobe wieder angeimpft. Den Versuchen vorangegangen ist eine schrittweise Absenkung des Fermenterdrucks, um die Mikroorganismen an die niedrigeren Drücke, die mit der Kopplung einhergehen zu adaptieren. Zwischen den einzelnen

Experimenten mit Fermenter-Vergaser Kopplung erfolgt eine ständige Versorgung des Fermenters mit synthetischem, stöchiometrischen Feed-Gas.

Die Parameter für den Vergaserbetrieb können der Tabelle 11 entnommen werden.

Tabelle 11: Vergasungsparameter für die Versuchsreihen mit realem Synthesegas

Parameter	Wert
Brennstoff	Holzpellets
Brennstoffleistung	0,7 kW
Brennstoffmassenstrom	0,14 kg/h
Vergasungsmittel	Wasserdampf
Dampfmassenstrom	0,35 kg/h
Wasserdampfüberschuss Sigma	13
Vergaserdruck	1,6 bar
Variation der Vergasungstemperatur	750 °C, 775 °C, 800 °C, 830 °C

Es wird zunächst der Vergaser in einen stationären Betriebspunkt mit einer stabilen Gaszusammensetzung gebracht. Anschließend wird 100 ml/min des Synthesegases vom Vergaser an den Fermenter geleitet und mit zwei GAs die Gaszusammensetzung im Abstrom der jeweiligen Anlage bestimmt.

Grundsätzlich wird jeder Betriebspunkt der Vergasung an drei Versuchstagen zur Kopplung untersucht. Die Versuche mit jeweils einem Betriebspunkt werden jeweils über mindestens eine Woche verteilt, um die Auswirkungen auf die Kultur beobachten zu können. Die durchschnittliche Kopplungszeit (je nach Dauer für die Einstellung der stabilen Gaszusammensetzung) beträgt ca. 3 h.

3.3.4.2 Versuchsergebnisse mit realem Synthesegas

Die vorgeschaltete Druckabsenkung im Fermenter über etwa vier Wochen wurde von der Kultur gut toleriert, da die Zellzahl konstant über 1×10^9 Mikroorganismen/ml lag, obwohl mit niedrigerem Betriebsdruck aufgrund der H_2 -Löslichkeit geringere MPRs erreicht werden.

Eine zusammenfassende Darstellung der Versuche mit aschefreiem Synthesegas ist in Abbildung 25 zu sehen. Es wird die MPR sowie die vorliegende Zellzahl über den Versuchstagen aufgetragen. Die einzelnen Kopplungen an den Vergaser sind jeweils mit der Vergasungstemperatur markiert.

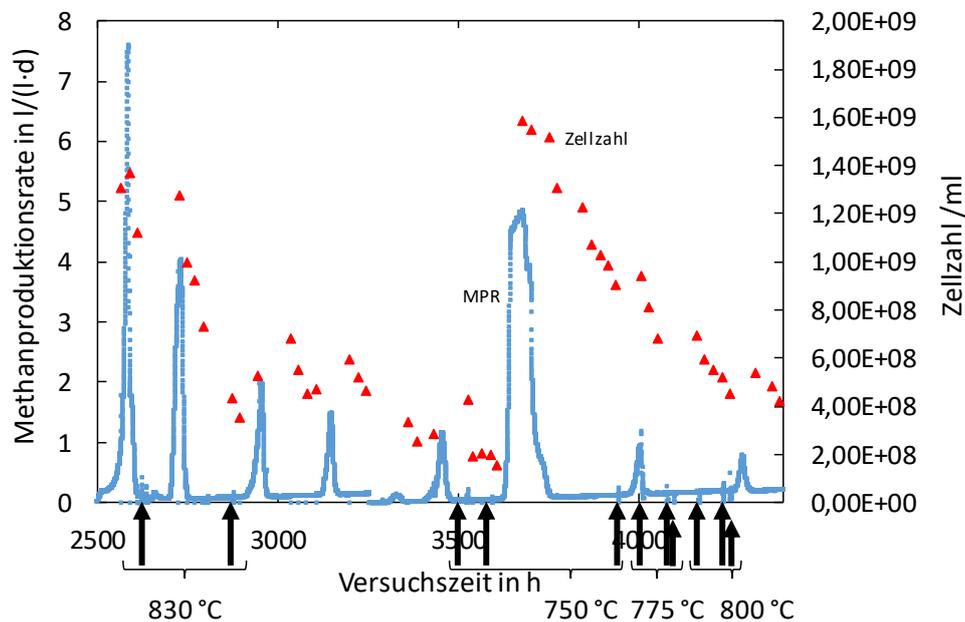


Abbildung 25: Zusammenfassende Darstellung der Versuche mit realem, gefiltertem Synthesegas im Rührfermenter

Klar zu erkennen ist, dass die Kultur nach der ersten Kopplung deutlich schrumpft. Gleichzeitig sinkt auch die MPR, bzw. liegen deren Peaks weiter auseinander. Nach der vierten Kopplung scheint die Kultur sich jedoch an das Synthesegas und seine Bestandteile adaptiert zu haben und die Zellzahl steigt wieder – begleitet von einem neuerlichen Peak – deutlich an. Bei den zeitlich schnell aufeinanderfolgenden Versuchen fünf bis elf sinkt die Zellzahl jedoch wieder ab. Auch in der nachfolgenden Zeit (nicht im Diagramm dargestellt) steigt die Zellzahl nicht wieder an, jedoch zeigt die Kultur einen erneuten MPR-Peak nach etwa zwei Wochen. Zusammenfassend wird also festgestellt, dass die Performance und die Zellzahl durch reale Synthesegaszufuhr im Vergleich zum synthetischen Feed-Gas deutlich zurückgehen. Allerdings ist es möglich die Kultur an das Synthesegas zu adaptieren und selbst bei höheren Dosen stirbt die Kultur nicht ab.

Ein genauerer Blick soll nun auf die sechste Kopplung geworfen werden, bei der gleichzeitig ein MPR-Peak beobachtet werden kann. Hier soll eine Aussage darüber getroffen werden, ob es wie in Kapitel 3.3.3.3 zu einem Einbruch der MPR kommt, oder ob die Kultur die Teerzugabe nun besser toleriert. Zum Start des Kopplungsversuches sinkt die MPR bereits wieder, weshalb ein moderates Absinken der MPR zu erwarten ist.

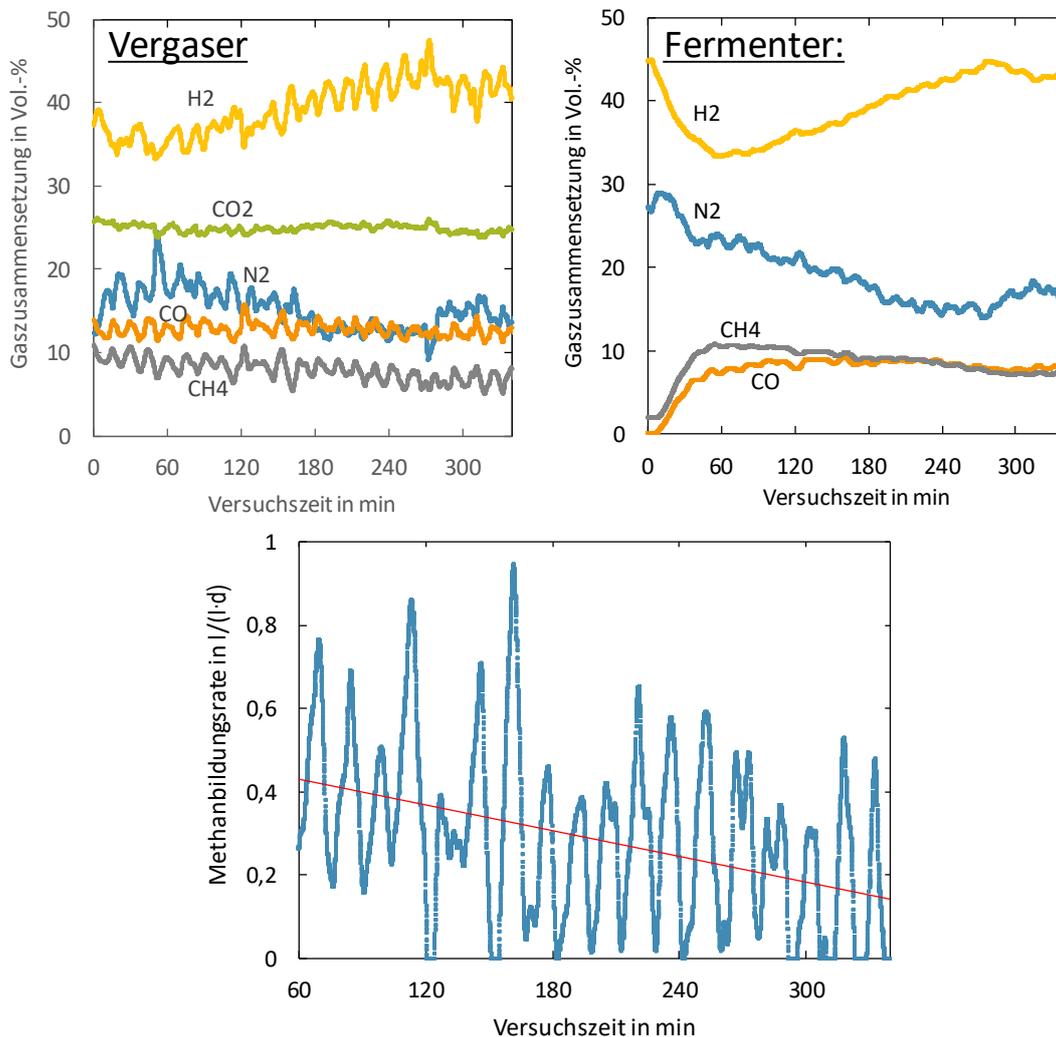


Abbildung 26: Auftragung der Gaszusammensetzungen (oben) und MPR (unten) bei der sechsten realen Synthesegaszufuhr über der Kopplungszeit

In Abbildung 26 sind im oberen Bereich die Messwerte aus den beiden Gasanalysatoren am Vergaser bzw. dem Fermenter zu sehen. Hierbei gilt zu beachten, dass die N₂-Konzentration jeweils der Fehlbetrag zu 100 % ist und damit auch der größten Ungenauigkeit unterworfen ist. Außerdem ist der Messbereich des GAS am Fermenter auf 20 Vol.-% CO₂ beschränkt. Deshalb wird der CO₂-Wert am Fermenter nicht mit angegeben. Die Schwingungen in der Gaszusammensetzung des Synthesegases werden durch das Totvolumen im Fermenter deutlich gedämpft. Bis dieses Totvolumen vollständig durchspült ist vergehen ca. 45-60 min, was an der entsprechenden Anlaufkurve in der Darstellung der Fermenterkonzentrationen zu sehen ist.

Im unteren Bereich von Abbildung 26 ist deshalb ab einer Stunde die MPR aufgetragen. Diese berechnet sich durch Subtraktion der am Vergaser gemessenen CH₄-Konzentration von derselben im Fermenter. Dadurch werden auch hier die Schwingungen in der Vergaser-Messung mit abgebildet und es ist eine lineare Regressionslinie (in Rot) eingelegt worden. An dieser ist klar zu erkennen, dass die MPR stetig weiter abnimmt, so wie es in diesem Falle zu erwarten ist und es zu keinem schlagartigen

Einbruch der MPR kommt. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der Zudosierung von Acenaphten in Kapitel 3.3.3.3 und kann damit noch einmal verdeutlichen, dass die Kultur sich an die Zugabe der Teere adaptieren konnte.

Zusätzlich zur Adaption an reales Synthesegas unter gesenkter Leistung kann ein Abbau der Teere im Fermenter festgestellt werden. Hierzu wird die Fluoreszenz bei 420 nm der Teerbestandteile Benzo[α]anthracen, Chrysen und Anthracen als Erkennungsmerkmal für Teertröpfchen in der Fermenterbrühe ausgenutzt [26]. Ein Beispiel für diese Fluoreszenz ist in Abbildung 27 zu sehen. Um das Produktgas analysieren zu können, muss dieses frei von kondensierenden Verunreinigungen sein. Deshalb wird es vor der Analyse durch gekühlte Waschflaschen geleitet, die Wasser und eben auch Teere abscheiden. Das Beispiel in Abbildung 27 zeigt den Inhalt einer dieser Flaschen nach einem Versuch. Da neben Teeren lediglich Wasser abgeschieden wird, das auch gleichzeitig das Lösungsmittel darstellt, kann also mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass es sich bei den sichtbaren Tröpfchen um Teere handelt. Die Teertröpfchen fluoreszieren unter dem Mikroskop jeweils sehr gut und können damit in der realen Betrachtung von Fermenterbrühe stets von anderen Verunreinigungen unterschieden werden.

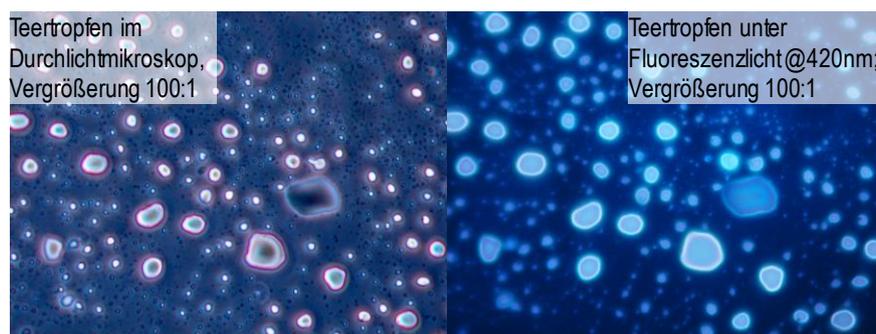


Abbildung 27: Fluoreszenz von Teeren aus der Vergasung

In Abbildung 28 ist die Teerfluoreszenz im Nachgang an den eben beschriebenen Kopplungsversuch 6 zu sehen. Die oberen Aufnahmen entstanden innerhalb einer Stunde nach der Kopplung. Hier sind links im Bild neben einigen Mikroorganismen viele winzige Teerperlen zu erkennen, welche im rechten Bild klar fluoreszieren. Im weiteren Verlauf nimmt die Anzahl der Teerperlen deutlich ab und nach drei Tagen (direkt vor der nächsten Kopplung) sind keine fluoreszierenden Teertröpfchen mehr im Mikroskop zu erkennen. Die Teere sind weder im Kondensator des Fermenters noch als Sediment im Fermenter selbst festzustellen. Daraus kann geschlossen werden, dass zumindest die fluoreszierenden Komponenten - und wegen des Verschwindens der Teerperlen höchstwahrscheinlich auch die restlichen Teerbestandteile – von den Mikroorganismen abgebaut werden. Die einzige naheliegende Alternative hierzu ist eine weitere chemische Umsetzung, die die Teere beispielsweise in wasserlösliche Komponenten umwandelt. Diese Alternative kann jedoch in der Folge durch die Versuchsreihe ohne Ausfilterung der Asche ausgeschlossen werden. Dies steht im deutlichen Gegensatz zu den Ergebnissen aus der Zudosierung von Acenaphten in Kapitel 3.3.3.3, wo die Teerperlen erhalten blieben und stützt erneut die These der Adaption der Mikroorganismen.

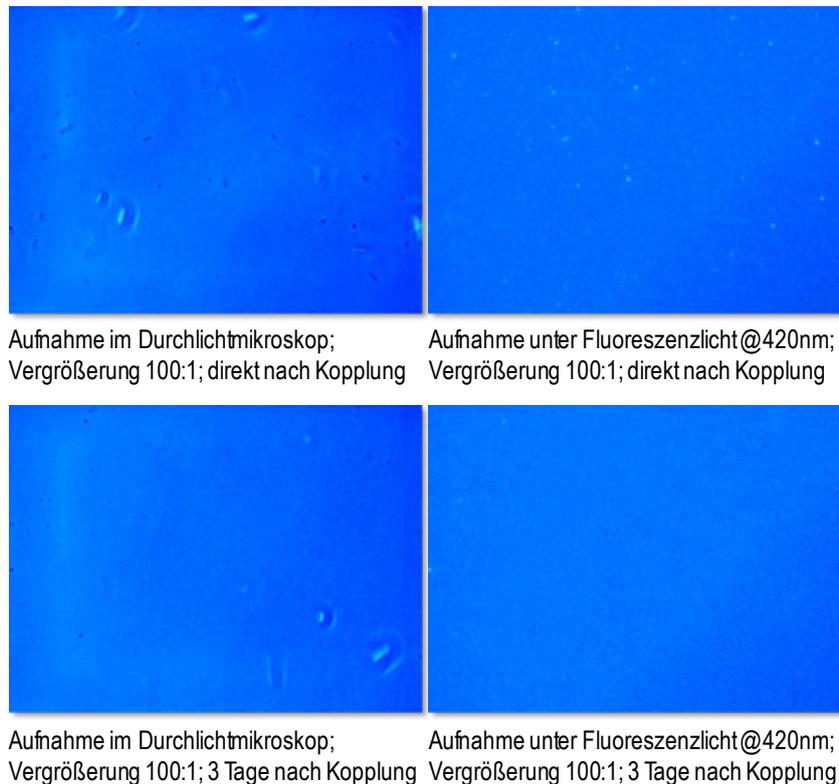


Abbildung 28: Teerfluoreszenz im Nachgang zu Kopplungsversuch 6, direkt nach der Kopplung und drei Tage nach der Kopplung

Der zweite Versuchsteil mit aschehaltigem, realen Synthesegas wird im direkten Anschluss an den ersten Versuchsteil an einer von durch den ersten Versuchsteil geschwächten Kultur durchgeführt. Die Zugabe von Asche hatte sich bei den synthetischen Vorversuchen als nicht kritisch im Rührfermenter dargestellt. Deshalb wird die Häufigkeit der Kopplungen beibehalten, um gleichzeitig zu untersuchen, ob sich die Kultur auch an die höheren Teergehälter, die durch Kumulation zu Stande kommen, adaptieren können und sich die Zellzahlen wieder erhöhen. Dies ist nicht der Fall. Die Zellzahl sinkt auf ein Niveau von etwa 2×10^7 Mikroorganismen/ml und bleibt dort stabil. Methan wird nicht mehr in relevanten Mengen erzeugt. Die Aschepartikel in der Fermenterbrühe verhalten sich wie schon in den synthetischen Vorversuchen im Rührfermenter und führen nicht zu Zellagglomerationen und demnach zum Absterben. Aus dem zweiten Teil der realen Synthesegasversuche kann also gefolgert werden, dass Aschepartikel auch hier keine Probleme im Rührfermenter darstellen. Allerdings existiert offenbar eine maximale Teer-Belastung der Mikroorganismen. Ist diese überschritten, sterben große Teile der Kultur ab, während der Rest die Methanproduktion einstellt und in einen Ruhezustand übergeht. In diesem zweiten Teil der realen Synthesegaszufuhr kann jedoch gezeigt werden, dass sich die Teerperlen nicht mehr über die Zeit abbauen. Dadurch kann die alternative Möglichkeit des natürlichen chemischen Umsatzes zu wasserlöslichen Substanzen ausgeschlossen werden und die Möglichkeit des Teerabbaus durch die Mikroorganismen bestätigt werden.



3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem Projekt Ash-to-Gas

Zusammenfassend können aus den Versuchen mit Rieselbett- und Rührfermenter folgende Erkenntnisse abgeleitet werden:

- Das Kriterium der stabilen Kultur von 1×10^9 Mikroorganismen/ml wird unter synthetischer Gaszufuhr zuverlässig und in beiden Fermentertypen erreicht. Die Produktivität der Mikroorganismen unterliegt jedoch bis zum Projektende unregelmäßigen Schwankungen, die derzeit noch nicht abschließend erklärt werden können. Vermutlich ist dies auf die Verwendung von Reinkulturen zurückzuführen, wie dies vom Projektpartner MicroPyros vorgeschlagen wurde. Eine naheliegende Möglichkeit dies zu verhindern, ist die Nutzung von Mischkulturen in weiterführenden Arbeiten.
- Der Rieselbettfermenter stellt eine geeignete Alternative zum Rührfermenter dar. Die Nutzung eines Rieselbettfermenters war im Projektantrag nicht vorgesehen, wurde aber vom Konsortium als wertvolle Ergänzung des Versuchsprogramms gewertet und daher in kleinem Maßstab erprobt. Es lässt sich ebenso wie im Rührfermenter eine stabile Kultur herstellen. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass die Verwendung dieses Fermentertyps für die biologische Methanisierung noch erhebliches Potential zur weiteren Prozessoptimierung vorhanden ist. Dieses wird im BMWi-Projekt ORBIT näher untersucht.
- Die Zudosierung von CO stellt bei der verwendeten MicroPyros-Kultur in keinem der beiden Fermenter ein Problem dar. Es wird offensichtlich zu CO₂ umgesetzt und steht damit im realen Anwendungsfall für die Methanisierung zur Verfügung.
- Die Verbrennungs- und Vergasungsasche wird von der Kultur zwar grundsätzlich toleriert, kann nach Versuchserkenntnissen des Projektpartners MicroPyros jedoch nicht als alleiniges Nährstoffsubstitut verwendet werden. In Kapitel 3.2.3 wird durch die Analyseergebnisse der Aschen bestätigt, dass deutlich zu wenige Nährstoffe vorhanden sind bzw. in Lösung gehen, um die Nährlösung zu ersetzen. Zusätzlich erfordert eine Aschezugabe hohe Scherkräfte (= hohe Rührerdrehzahl), um eine Zellagglomeration zu vermeiden, die die Versorgung der Mikroorganismen beeinträchtigt.
- Der Anteil an Teer im realen Synthesegas stellt sich als die zentrale Herausforderung der biologischen Methanisierung von Synthesegas aus der Holzvergasung dar. Im Verlauf der Untersuchungen kann jedoch gezeigt werden, dass eine Adaption der Kultur an die Teere unter Verringerung der Methanproduktionsrate möglich ist. Die Teere werden letztlich höchstwahrscheinlich von den Mikroorganismen abgebaut. Dadurch ergibt sich an dieser Stelle der größte Bedarf an weiterer Forschung, was die Abbauraten, -produkte, Belastungsgrenzen und vor allem die Adaptionfähigkeit weiterer Kulturen angeht.

D Anhang

D.1 Veröffentlichungen

D.1.1 Konferenzbeiträge

Wolff, M.; Brotsack, R.; Karl, J.: Allothermal Steam Gasification with Biological Methanation: Biomethane from Lignocellulosic Feedstock. European Biomass Conference, EUBCE, Wien, 01.-04.06.2015

Trabold, T.; Karl, J.: Bioverfügbarkeit und Inhaltsstoffe biogener Aschen. 2. Fachforum Biologische Methanisierung, Regensburg, 25.10.2016

Trabold, T.; Karl, J.: Ash-to-Gas: Mikrobielle Biomethan-Erzeugung mit Wasserstoff aus der thermischen Vergasung von Biomasse mit Nährstoffen aus Vergasungsrückständen. 7. Statuskonferenz „Bioenergie: Flexibel und integriert in die nächste Epoche!“, Leipzig, 20.-21.11.2017

Trabold, T.; Dillig, M.; Neubert, M.; Karl, J.: Direct Biological Methanation of the Synthesis Gas of an Allothermal Wood Gasifier. EUBCE 2018 – 26th European Biomass Conference & Exhibition, Kopenhagen, Dänemark, 14.-17.05.2018

Trabold, T.; Treiber P.; Karl, J.: Biologische Direkt-Methanisierung von Synthesegas aus der allothermen Holzvergasung. 1. Deutsches Doktorandenkolloquium Biomasse (DBZF), Leipzig, 20.-21.09.2018

D.1.2 Artikel in Konferenzbänden

Wolff, M.; Brotsack, R.; Karl, J.: Allothermal Steam Gasification with Biological Methanation: Biomethane from Lignocellulosic Feedstock. Conference Proceedings of the 23rd European Biomass Conference and Exhibition, 2015.

Trabold, T.; Dillig, M.; Neubert, M.; Karl, J.: Direct Biological Methanation of the Synthesis Gas of an Allothermal Wood Gasifier. Conference Proceedings of the 26th European Biomass Conference and Exhibition, 2018.

D.1.3 Bachelor- und Masterarbeiten

Wirth, J.: Erstellen eines Taupunktrechners für ein Gemisch verschiedener Teerkomponenten, Bachelorarbeit, 2015.

Steininger, C.: Experimentelle Untersuchung der Bioverfügbarkeit von Flugasche, Bachelorarbeit, 2015.

Schott, F.: Konzepterstellung zur Integration eines mobilen Fermenters in einen allothermen Laborvergaser, Bachelorarbeit, 2015.

Goppert, C.: Auslegung, Konzeption und Simulation eines Rieselfilmreaktors zur Methanisierung von Synthesegas, Bachelorarbeit, 2015.

Jeske, P.: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Projektes Ash-to-Gas, Bachelorarbeit, 2015.

Frohnholzer, M.: Inbetriebnahme eines allothermen Wasserdampfvergaser zur mikrobiologischen Methanisierung von Synthesegas, Masterarbeit, 2016

Winkler, B.: Biologische Methanisierung in einem gerührten Fermenter, Bachelorarbeit, 2016.

Schulz, M.: Bioverfügbarkeit von Aschebestandteilen, Bachelorarbeit, 2016.

Meyerovych, I.: Realisierung eines Synthesegasdosiersystems an einem allothermen Wasserdampfvergaser, Masterarbeit, 2016.

Thomas, K.: Bioverfügbarkeitsuntersuchungen an Vergasungsaschen, Masterarbeit, 2017.

Neubauer, M.: Optimierung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten in einem Rührfermenter, Bachelorarbeit, 2017.

Roth, J.: Inbetriebnahme und Kalibrierung eines Heißgas-Dosierelementes an einem allothermen Wasserdampfvergaser, Bachelorarbeit, 2017.

Demir, D.: Überführung eines Rührfermenters zur biologischen Methanisierung vom Batch- in den Konti-Betrieb, Studienarbeit, 2017.

Demir, D.: Biologische Methanisierung von Synthesegas aus der Holzvergasung, Diplomarbeit, 2018.

Brandner, M.: Konzeptionierung, Auslegung und Inbetriebnahme eines Hochdruck-Rührfermenters im Labormaßstab zur biologischen Methanisierung, Masterarbeit, 2018.

Link, P.: Kopplung von allothermer Wasserdampf-Vergasung und biologischer Methanisierung, Bachelorarbeit, 2018.

Darüber hinaus sind Veröffentlichungen der Projektmethodiken und –ergebnisse in wissenschaftlichen Fachzeitschriften geplant und in Arbeit.

D.2 Literaturverweise

- [1] H. Sahn, "Biologie der Methan-Bildung," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 53, no. 11, pp. 854–863,



- 1981.
- [2] N. Nishimura, S. Kitaura, A. Mimura, and Y. Takahara, "Cultivation of thermophilic methanogen KN-15 on H₂-CO₂ under pressurized conditions," *J. Ferment. Bioeng.*, vol. 73, no. 6, pp. 477–480, 1992.
- [3] M. Sterner and M. Specht, "Erneuerbares Methan," *Solarzeitalter*, vol. 1, pp. 51–58, 2010.
- [4] D. Hafenbradl, "BioCat Project – Industrielle Implementierung der Biologischen Power-to-Gas Technologie," 2016.
- [5] A. Bellack, "Die Vielfalt der Archaeen für die biologische Methanisierung - was die Biologie leisten kann," 2016, pp. 1–13.
- [6] M. Dworkin, F. Stanley, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, and E. Stackebrandt, *The Prokaryotes: Volume 3: Archaea. Bacteria: Firmicutes, Actinomycetes*. New York: Springer Verlag, 2006.
- [7] J. R. Leadbetter, L. D. Crosby, and J. A. Breznak, "Methanobrevibacter filiformis sp. nov, a Filamentous Methanogen From Termite Hindguts," *Arch Microbiol*, vol. 169, pp. 287–292, 1998.
- [8] M. Thema, "Biological Methanation-State of the art in science and technology," in *3rd Nuremberg Workshop on Methanation and Second Generation Fuels*, 2016.
- [9] J. Karl and T. Pröll, "Steam gasification of biomass in dual fluidized bed gasifiers: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 98, pp. 64–78, Dec. 2018.
- [10] R. Brotsack and J. Pettrak, "Mikrobielle Biomethan-Erzeugung mit Wasserstoff aus thermischer Vergasung," PCT/EP2013/074371, 2013.
- [11] A. Nzila, "Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons under anaerobic conditions: Overview of studies, proposed pathways and future perspectives," *Environmental Pollution*, vol. 239, pp. 788–802, 2018.
- [12] "Broschüre Marienfeld, Neubauer-Zählkammer," 2018. [Online]. Available: http://scienceservices.de/media/pdf/Broschuere_Marienfeld_Zaehlkammern_de.pdf.
- [13] D. J. Livingston, J. A. Fox, W. H. Orme-johnson, and C. T. Walsh, "8-Hydroxy-5-deazaflavin-Reducing Hydrogenase from Methanobacterium thermoautotrophicum 1. Purification and Characterization," *Biochemistry*, vol. 26, pp. 4219–4227, 1987.
- [14] "Fotografie eines Propellerrührers der Fa. Ika," 2018. [Online]. Available: <https://www.ika.com/de/Produkte-Lab-Eq/Ruehrwerke-Laborruehrer-Ruehrer-Mischer-csp-187/R-1345-Propellerruehrer,-4-fluegelig-cpdt-0741300/>.
- [15] "Fotografie eines Begasungsrührers der Fa. Bola," 2018. [Online]. Available: http://www.bola.de/nc/produkte/ruehren-und-mischen/details/kapitel/10/kategorie/80/num/C__488_00/ext/detail.html.
- [16] "Funktionsskizze Begasungsrührer," 2018. [Online]. Available: [http://www.bola.de/index.php?eID=tx_cms_showpic&file=fileadmin%2Fmedia%2Fprodukte%2F10%2FC488_Zeichnung_Begasungsruehrer_im_Glasreaktor.jpg&md5=517b5b54f6194c8cbc7af822c043c478ca34d83¶meters\[0\]=YTozOntzOjU6IndpZHRoljtzOjQ6IjYwMG0iO3M6Nz](http://www.bola.de/index.php?eID=tx_cms_showpic&file=fileadmin%2Fmedia%2Fprodukte%2F10%2FC488_Zeichnung_Begasungsruehrer_im_Glasreaktor.jpg&md5=517b5b54f6194c8cbc7af822c043c478ca34d83¶meters[0]=YTozOntzOjU6IndpZHRoljtzOjQ6IjYwMG0iO3M6Nz)

oiYm9keVRhZyl7.

- [17] H. Chmiel, "Transportvorgänge in Biosuspensionen," in *Bioprozesstechnik Einführung in die Bioverfahrenstechnik*, Heidelberg, 2006.
- [18] F. Garcia-Ochoa and E. Gomez, "Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes: An overview," *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, no. 2, pp. 153–176, 2009.
- [19] J. Nielsen, J. Villadsen, and G. Lidén, "Mass Transfer," in *Bioreaction Engineering Principles*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [20] V. Linek and V. Vacek, "Chemical Engineering use of catalyzed sulfite oxidation kinetics for the determination of mass transfer characteristics of gas—liquid contactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 11, pp. 1747–1768, 1981.
- [21] M. Burkhardt, T. Koschack, and G. Busch, "Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system," *Bioresour. Technol.*, vol. 178, 2015.
- [22] L. Rachbauer, G. Voitl, G. Bochmann, and W. Fuchs, "Biological biogas upgrading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor," *Appl. Energy*, vol. 180, pp. 483–490, 2016.
- [23] L. Daniels, G. Fuchs, R. K. Thauer, and J. G. Zeikus, "Carbon Monoxide Oxidation by Methanogenic Bacteria," vol. 132, no. 1, pp. 118–126, 1977.
- [24] J. M. O'Brien, R. H. Wolkin, T. T. Moench, J. B. Morgan, and J. G. Zeikus, "Association of hydrogen metabolism with unitrophic or mixotrophic growth of *Methanosarcina barkeri* on carbon monoxide," *J. Bacteriol.*, vol. 158, no. 1, pp. 373–375, 1984.
- [25] X. Zhang and L. Y. Young, "Carboxylation as an initial reaction in the anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by sulfidogenic consortia," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 63, no. 12, pp. 4759–4764, 1997.
- [26] R. Reupert and G. Brausen, "Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser, Sediment, Schlamm und Boden mittels Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie," *Acta Hydrochim. hydrobiol.*, vol. 22, 1994.