

Hamburger Berichte 34

Abfallwirtschaft

Technische Universität Hamburg-Harburg

Dorothea Rechtenbach

Fermentative Erzeugung von
Biowasserstoff aus biogenen
Roh- und Reststoffen

Verlag Abfall *aktuell*

Rechtenbach

Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen

Hamburger Berichte
Band 34

Herausgegeben von
Professor Dr.-Ing. R. Stegmann

Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dorothea Rechtenbach, geb. Zurawski
aus Lublin

2009

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Rainer Stegmann

Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Müller

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Garabed Antranikian

Tag der mündlichen Prüfung:

19.05.2009

Die Deutsche Bibliothek CIP- Einheitsaufnahme

Rechtenbach, Dorothea:

Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen

Stuttgart: Verlag Abfall *aktuell*, 2009

(Hamburger Berichte; Bd. 34)

ISBN 978-3-9812867-1-7

Alle Rechte vorbehalten.

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Verlages gestattet.

© 2009 Verlag Abfall *aktuell*, Stuttgart

Druck: Buch- & Offsetdruckerei Stubbemann GmbH, Hamburg

Papier: hergestellt aus 100% chlorfrei gebleichten Faserstoffen

ISBN 978-3-9812867-1-7

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner wissenschaftlichen Mitarbeit am Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft (IUE), Gruppe Biokonversion und Emissionsminderung (ehemals Institut für AbfallRessourcenWirtschaft) der Technischen Universität Hamburg-Harburg. Das freundschaftliche und kooperative Klima am Institut waren für mich eine hervorragende berufliche Erfahrung in fachlicher sowie menschlicher Hinsicht. Prof. Dr.-Ing. Rainer Stegmann danke ich für die interessante Aufgabenstellung, seine wertvolle Unterstützung und die fachlichen Diskussionen. Mein Dank gilt Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Müller für sein Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Koreferats sowie Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Garabed Antranikian für den Vorsitz des Prüfungsausschusses und die Unterstützung als Projektpartner im Rahmen des FNR-Verbundvorhabens. Ebenso danke ich Dr.-Ing. habil. Ina Körner und Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Calmano, dass Sie mir nach den strukturellen Veränderungen am Institut die zügige Fertigstellung der Arbeit ermöglicht haben.

Weiterhin gilt mein Dank meinem gesamten Kollegenkreis für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft. Besonders danken möchte ich Mareike Meyer für die hervorragende Unterstützung während des Forschungsprojektes, insbesondere beim Aufbau und Betrieb der Versuchsanlagen. Für die vielen interessanten fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie die Hilfe an den Versuchsanlagen gilt mein Dank Olaf Bade und Jörn Heerenklage. Ein großes Dankeschön gilt auch dem Laborpersonal, insbesondere Anja Scholz, Kornelia Selß und Petra Will, die die vielen Proben immer zuverlässig und zügig analysierten. Auch danke ich herzlich Wolfgang Schubert für die zahlreichen Klärschlammtransporte und Reparaturen. Mein Dank gilt ebenso Imke Haller und Dr. Farah Qoura des Instituts für Technische Mikrobiologie für die Durchführung der mikrobiellen Untersuchungen und die gute Zusammenarbeit im Projekt. Ich danke den zahlreichen Studenten, die bei mir eine Diplom- oder Studienarbeit angefertigt haben oder mich als studentische Hilfskräfte hervorragend unterstützt haben. Sie haben einen wichtigen Beitrag für die vorliegende Arbeit geliefert.

Besonderer Dank gilt meiner Familie und engen Freunden für ihren persönlichen Rückhalt. Ohne die tatkräftige Mithilfe meiner Eltern, vor allem bei der Kinderbetreuung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank dafür sowie die Unterstützung in allen Phasen meines Lebens!

Meinem Mann Mirko und unserer Tochter Kira danke ich sehr, dass sie mich immer unterstützt und motiviert haben und vor allem in letzter Zeit viel Verständnis für meine Arbeit und die Wochenendschichten hatten. Vielen Dank dafür!

INHALT

Verzeichnis der Abbildungen	V
Verzeichnis der Tabellen	VIII
Verzeichnis der Abkürzungen	X
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Wasserstoff als Energieträger	4
2.2 Konventionelle Erzeugung von Wasserstoff	5
2.3 Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff	6
2.3.1 Die vier Phasen der Vergärung	7
2.3.2 Maximale Wasserstoffausbeuten	9
2.3.3 Wasserstoffpartialdruck.....	11
2.4 Stand der Forschung auf dem Gebiet der fermentativen H ₂ -Erzeugung	11
2.5 Speicherung von Wasserstoff.....	14
2.6 Energetische Nutzung von Wasserstoff	16
3 Material und Methoden	18
3.1 Untersuchte Substrate.....	18
3.1.1 Glucose.....	19
3.1.2 Mais- und Kartoffelstärke	19
3.1.3 Zuckerrübe, Futterrübe und Steckrübe	19
3.1.4 Kartoffel und Kartoffelschale	21
3.1.5 Mais	21
3.1.6 Glycerin (als Nebenprodukt der Biodieselherstellung)	22
3.1.7 Zusammensetzung untersuchter Substrate	24
3.1.8 Substratvorbehandlung	25
3.2 Eingesetzte Inokula	26
3.2.1 Natürliche Mischkultur Klärschlamm	26
3.2.2 <i>Thermoanaerobacter keratinophilus</i> (DSMZ 14007)	27
3.2.3 <i>Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricus</i> (DSMZ 568)	27
3.2.4 <i>Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricum</i> (DSMZ 7021)	27
3.2.5 <i>Clostridium stercorarium</i> subsp. <i>thermolacticum</i> (DSMZ 2910)	28
3.2.6 Isolat <i>Thermoanaerobacterium hydrogenicum</i> (A61G)	28
3.2.7 <i>Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum</i> (DSMZ 571).....	29
3.3 Testsysteme	29
3.3.1 Sensomat System	29
3.3.2 Anaerobes Testsystem ATS.....	31

3.3.3	Testsystem Bioreaktor	32
3.3.4	Rührreaktor zur Methanerzeugung	36
3.4	Mikrobiologische Methoden.....	38
3.4.1	Nährmedium.....	38
3.4.2	Reaktivierung und Adaption der Reinkulturen.....	38
3.4.3	Bestimmung des Zellwachstums.....	39
3.5	Analytische Methoden.....	39
3.5.1	Analytik der Gasphase	39
3.5.2	Analytik der Flüssigphase	40
3.5.3	Analytik der Feststoffphase.....	41
3.6	Verfahrenstechnische Betriebsgrößen	42
4	Ergebnisse der Untersuchungen zur H₂-Produktion im Batchbetrieb	45
4.1	Ergebnisse der Batchversuche mit Klärschlamm als Inokulum	45
4.1.1	Hitzevorbehandlung des Inokulums Klärschlamm.....	45
4.1.2	Optimale Klärschlammkonzentration beim Einsatz von Glucose und Mais	46
4.1.2.1	Optimale Klärschlammkonzentration beim Einsatz von Glucose.....	47
4.1.2.2	Optimale Klärschlammkonzentration beim Einsatz von Mais	48
4.1.3	Optimale Konzentrationsverhältnisse verschiedener Substrate bei Animpfung mit Klärschlamm.....	50
4.1.3.1	Optimales Konzentrationsverhältnis von Glucose und Klärschlamm	50
4.1.3.2	Optimales Konzentrationsverhältnis von Stärke und Klärschlamm ..	51
4.1.3.3	Einsatz von Zucker-, Futter- bzw. Steckrübe und Klärschlamm	52
4.1.3.4	Optimales Konzentrationsverhältnis von Kartoffel und Klärschlamm	54
4.1.3.5	Optimales Konzentrationsverhältnis von Mais und Klärschlamm	56
4.1.3.6	Optimales Konzentrationsverhältnis von Glycerin und Klärschlamm	58
4.1.4	Wasserstoffproduktion aus Glucose im Bioreaktor.....	60
4.1.5	Cofermentation von Glycerin und Glucose.....	62
4.2	Einsatz von Puffersubstanzen zur pH-Regelung	65
4.2.1	Einfluss des Carbonatpuffers Jura Perlen auf die H ₂ -Produktion	65
4.2.2	Einfluss verschiedener Phosphatpuffer auf die H ₂ -Produktion	69
4.3	Gegenüberstellung der Batchergebnisse mit Klärschlamm als Inokulum...	72
4.4	Abschätzung der H ₂ -Produktion aus der Bildung an Essig- und Buttersäure.....	74
4.5	Ergebnisse der Batchversuche mit Reinkulturen als Inokulum.....	77
4.5.1	Wasserstoffproduktion aus dem Nährmedium	78
4.5.2	Einsatz der Reinkultur <i>Thermoanaerobacter keratinophilus</i> (DSMZ 14007).....	80
4.5.3	Einsatz der Reinkultur <i>Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricus</i> (DSMZ 568).....	81

4.5.4	Einsatz der Reinkultur <i>Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricum</i> (DSMZ 7021).....	82
4.5.5	Einsatz der Reinkultur <i>Clostridium stercorarium</i> subsp. <i>thermolacticum</i> (DSMZ 2910).....	84
4.5.6	Einsatz des Isolats <i>Thermoanaerobacterium hydrogenicum</i> (A61G) ..	85
4.5.7	Einsatz der Reinkultur <i>Thermoanaerobacterium thermo-saccharolyticum</i> (DSMZ 571)	87
4.5.8	Einsatz der Reinkultur <i>Thermoanaerobacterium thermo-saccharolyticum</i> (DSMZ 571) im Bioreaktor	88
4.5.9	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit Reinkulturen als Inokulum	89
5 Ergebnisse der Untersuchungen zur kontinuierlichen H₂-Produktion.....		92
5.1	Semikontinuierliche H ₂ -Produktion im ATS	93
5.1.1	Versuch ATS V1 mit dem Substrat Glucose bzw. Glycerin	94
5.1.2	Versuch ATS V2 mit dem Substrat Glucose bzw. Glycerin und pH-Pufferung.....	97
5.1.3	Versuch ATS V3 mit dem Substrat Glucose und pH-Pufferung/-Regelung	99
5.1.4	Versuch ATS V4 mit dem Substrat Glucose und pH-Pufferung/-Regelung	101
5.1.4.1	Wasserstoffproduktion von Versuch ATS V4.....	102
5.1.4.2	Gaszusammensetzung von Versuch ATS V4.....	106
5.1.4.3	Vergleich der Reaktoren, Versuch ATS V4	107
5.1.4.4	Wasserstoffausbeuten von Versuch ATS V4.....	108
5.1.4.5	pH-Werte und Säurenbildung von Versuch ATS V4.....	110
5.1.4.6	Fazit zu Versuch ATS V4	113
5.1.5	Versuch ATS V5 mit dem Substrat Glucose, pH-Puffer und Füllkörpern	114
5.1.5.1	Wasserstoffproduktion und -ausbeute von Versuch ATS V5.....	115
5.1.5.2	Gaszusammensetzung von Versuch ATS V5.....	117
5.1.5.3	pH-Werte und Säurebildung von Versuch ATS V5.....	118
5.1.5.4	Fazit zu Versuch ATS V5	120
5.1.6	Folgerungen aus den kontinuierlichen Untersuchungen im ATS.....	120
5.2	Semikontinuierliche H ₂ -Produktion im Bioreaktor	123
5.2.1	Versuche CSTR V1 bis V4 mit dem Substrat Glucose.....	124
5.2.2	Versuch CSTR V5 mit dem Substrat Glucose.....	124
5.2.3	Versuch CSTR V6 mit dem Substrat Glucose.....	126
5.2.4	Versuch CSTR V7 mit dem Substrat Mais	128
5.2.4.1	Versuch CSTR V7a: Einfluss der Rückführung aus der Methanstufe.....	131
5.2.4.2	Versuch CSTR V7b: Variation der organischen Raumbelastung ...	134
5.2.4.3	Versuch CSTR V7c: Variation des pH-Wertes	136
5.2.4.4	Versuch CSTR V7d: Variation der hydraulischen Verweilzeit.....	138

5.2.5	Folgerungen aus den kontinuierlichen Untersuchungen im Bioreaktor	141
6	<i>Gegenüberstellung der Ergebnisse und erzielter H₂-Umsatz.....</i>	144
7	<i>Produktion von Methan aus den Reststoffen der H₂-Stufe</i>	149
7.1	Konzept der kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion.....	149
7.2	Versuche zur Methanerzeugung aus Reststoffen der H ₂ -Stufe.....	151
8	<i>Energiebilanzen, Wirtschaftlichkeit und großtechnische Umsetzung</i>	157
8.1	Gegenüberstellung elektrischer Energiewirkungsgrade	157
8.2	Energiebilanzierung einer zweistufigen H ₂ - und CH ₄ -Anlage	160
8.3	Wirtschaftlichkeit	166
8.4	Großtechnische Umsetzung des Verfahrens zur H ₂ - und CH ₄ -Produktion	169
9	<i>Zusammenfassung und Schlussfolgerungen</i>	172
10	<i>Literatur.....</i>	177
11	<i>Anhang.....</i>	185
11.1	Testsysteme.....	185
11.2	Semikontinuierliche H ₂ -Versuche im ATS	187
11.3	Semikontinuierliche H ₂ -Versuche im CSTR.....	191
11.4	Energetische Betrachtungen	191
	<i>Publikationen.....</i>	195

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 2.1:	Einteilung der Prozesse der biologischen H ₂ -Erzeugung	6
Abb. 2.2:	H ₂ -Erzeugung im Rahmen der vier Stufen der Vergärung	7
Abb. 3.1:	Untersuchte Hackfrüchte: Zuckerrübe, Futterrübe und Steckrübe	21
Abb. 3.2:	Schema der Biodieselherstellung aus Raps	23
Abb. 3.3:	Temperatureinfluss auf das Wachstum des Isolats <i>Thermoanaerobacterium sp.</i> (A61G) bei pH 6 [Antranikian et al., 2006]	29
Abb. 3.4:	Schema des Sensomat Systems (links) und Bild der Versuchsgefäße im Temperierofen (rechts)	30
Abb. 3.5:	Anaerobes Testsystem ATS	32
Abb. 3.6:	Detailansicht des Anaeroben Testsystems ATS	32
Abb. 3.7:	Füllkörper aus Kunststoff	32
Abb. 3.8:	Anlagenfließbild des Wasserstoff-Bioreaktors	33
Abb. 3.9:	Foto des Testsystems bestehend aus Messwertrechner, Gasmessschrank, Bioreaktor, Regel- und Steuerkonsole sowie Dampferzeuger	34
Abb. 3.10:	Anlagenfließbild des Methanreaktors	37
Abb. 3.11:	Foto des Rührreaktors zur Methanerzeugung	37
Abb. 4.1:	Spezifische Produktion an H ₂ und CO ₂ sowie Bildung organischer Säuren VFA für hitzebehandelten (links) und nicht hitzebehandelten (rechts) Klärschlamm (25 Vol.-%) als Inokulum mit dem Substrat Glucose (10 g oTS/l)	46
Abb. 4.2:	Spezifische H ₂ -Produktion aus 10 g oTS/l (a) bzw. 20 g oTS/l (b) Glucose bei Animpfung mit 25 bzw. 50 Vol.-% Klärschlamm	47
Abb. 4.3:	Gaszusammensetzung bei einer Substratkonzentration von 10 g oTS/l Glucose und 25 Vol.-% (a) bzw. 50 Vol.-% (b) Klärschlamm als Inokulum	48
Abb. 4.4:	Spezifische H ₂ -Produktion von 36 g oTS/l Maiskorn bei Animpfung mit 25 bzw. 50 Vol.-% Klärschlamm	49
Abb. 4.5:	H ₂ /CO ₂ -Verhältnisse von 36 g oTS/l Maiskorn bei Animpfung mit 25 bzw. 50 Vol.-% Klärschlamm	49
Abb. 4.6:	Produzierte Säuren von 36 g oTS/l Maiskorn bei Animpfung mit 25 bzw. 50 Vol.-% Klärschlamm	50
Abb. 4.7:	Spezifische H ₂ -Produktion beim Einsatz von 10 bzw. 20 g oTS/l Glucose	51
Abb. 4.8:	Spezifische H ₂ -Produktion beim Einsatz der Substrate Maisstärke, Kartoffelstärke und Glucose bei Animpfung mit Klärschlamm 25 Vol.-%	52
Abb. 4.9:	Spezifische Produktion an H ₂ und CO ₂ sowie Bildung organischer Säuren VFA für die Substrate Glucose, Zucker-, Futter- und Steckrübe (mit Klärschlamm 25 Vol.-%)	53
Abb. 4.10:	Spezifische Produktion an H ₂ und CO ₂ sowie Bildung organischer Säuren VFA für die Substrate Glucose, Kartoffel und Kartoffelschale (mit Klärschlamm 25 Vol.-%)	56
Abb. 4.11:	Spezifische Produktion an H ₂ und CO ₂ sowie Bildung organischer Säuren VFA aus Maiskörnern in drei Konzentrationen (mit Klärschlamm 25 Vol.-%)	58
Abb. 4.12:	Kohlenstoffspezifische Biogasproduktion und pH-Verlauf für Reinglycerin (6 Vol.-%) mit Klärschlamm (25 Vol.-%) als Inokulum	59
Abb. 4.13:	Tägliche (links) und akkumulierte (rechts) Gasproduktion im Bioreaktor aus Glucose ohne pH-Regelung (Versuch Batch CSTR 1)	60

Abb. 4.14: Tägliche (links) und akkumulierte (rechts) Gasproduktion im Bioreaktor aus Glucose mit pH-Regelung auf pH 5,5 (Versuch Batch CSTR 2)	61
Abb. 4.15: Konzentration der organischen Säuren nach Versuchsende in den Batchversuchen ohne (V1) und mit (V2) pH-Regelung	62
Abb. 4.16: Absolute H ₂ -Produktion beim Einsatz von Reinglycerin (6 Vol.-%) und Glucose (0,5 %) mit Klärschlamm (25 Vol.-%) als Inokulum	63
Abb. 4.17: Kohlenstoffspezifische Biogasproduktion und pH-Verlauf für Cofermentation von Reinglycerin (6 Vol.-%) und Glucose (0,5 Gew.-%) mit Klärschlamm	64
Abb. 4.18: Eingesetzte Jura Perlen als Puffersubstanz	66
Abb. 4.19: Spezifische Produktion an H ₂ und CO ₂ sowie Bildung organischer Säuren VFA für die Substrate Glucose und Zuckerrübe ohne/mit Jura Perlen als pH-Puffer	68
Abb. 4.20: Produktion an H ₂ und CO ₂ sowie pH-Werte am Versuchsende (oben) und produzierte organische Säuren (unten) bei unterschiedlichen Puffersubstanzen A bis J sowie dem pufferfreien Referenzansatz K	71
Abb. 4.21: Spezifische Biogasproduktion für DSMZ aus dem Nährmedium	78
Abb. 4.22: Spezifische Biogasproduktion für den Stamm DSMZ 14007 in der Animpfung (links) und der kontaminierten Negativkontrolle (rechts)	80
Abb. 4.23: Spezifische Biogasproduktion für den Stamm DSMZ 14007 aus den Substraten Glucose, Glycerin und Mais	81
Abb. 4.24: Spezifische Produktion an H ₂ , CO ₂ (oben) und VFA (unten) für den Stamm DSMZ 568	82
Abb. 4.25: Spezifische Produktion an H ₂ , CO ₂ (oben) und VFA (unten) für den Stamm DSMZ 7021	83
Abb. 4.26: Spezifische Produktion an H ₂ , CO ₂ (oben) und VFA (unten) für den Stamm DSMZ 2910	85
Abb. 4.27: Spezifische Produktion an H ₂ , CO ₂ (oben) und VFA (unten) für das Isolat A61G	86
Abb. 4.28: Spezifische Produktion an H ₂ , CO ₂ (oben) und VFA (unten) für den Stamm DSMZ 571	87
Abb. 4.29: Spezifische Produktion an H ₂ , CO ₂ (oben) und VFA (unten) für den Stamm DSMZ 571 aus den Substraten Zuckerrübe, Mais und Kartoffel im 20 l-Bioreaktor	89
Abb. 5.1: H ₂ -Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V1 Reaktor 2 und 3 (Tagesmittelwerte)	95
Abb. 5.2: H ₂ -Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V2 Reaktor 2 und 3 (Tagesmittelwerte)	97
Abb. 5.3: H ₂ -Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V3 Reaktor 1, 3 und 4 (Tagesmittelwerte)	100
Abb. 5.4: H ₂ -Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V4 Reaktor 1: taggenaue (oben) und wöchentlich gemittelte Werte (unten)	103
Abb. 5.5: H ₂ -Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V4 Reaktor 2, 3 und 4 (Wochenmittelwerte)	105
Abb. 5.6: Biogaszusammensetzung der vier ATS-Reaktoren Versuch V4	106
Abb. 5.7: Gegenüberstellung der Reaktoren (ATS V4) nach gleichen Randbedingungen: Jura Perlen Rk 1 + 2, manuelle pH-Regelung Rk 3 + 4 und gleiche Klärschlammzugabe bei unterschiedlichen Puffersystemen (Rk 1 + 3 bzw. Rk 2 + 4)	108
Abb. 5.8: H ₂ -Ausbeute und Raumbelastung der Reaktoren 2 und 4 im Vergleich (Versuch ATS V4)	109

Abb. 5.9: pH-Verläufe der vier Reaktoren des Versuchs ATS V4	110
Abb. 5.10: VFA-, HCO ₃ -Konzentrationen und pH-Werte des Reaktors 2 mit Jura Perlen (oben) und Reaktors 4 mit manueller pH-Regelung (unten)	111
Abb. 5.11: Produzierte organische Säuren und Wasserstoffproduktion für Reaktor 2 mit Jura Perlen (oben) und Reaktor 4 mit manueller pH-Regelung (unten)	113
Abb. 5.12: H ₂ -Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V5 Reaktor 1 und 3 (Wochenmittelwerte)	116
Abb. 5.13: H ₂ -Produktionen und H ₂ -Ausbeuten der Reaktoren 1 und 3 Versuch ATS V5 im Vergleich	117
Abb. 5.14: Biogaszusammensetzung der Reaktoren 1 und 3 von Versuch ATS V5	117
Abb. 5.15: Verläufe der pH-Werte der Reaktoren 1 und 3 von Versuch ATS V5	118
Abb. 5.16: Produzierte organische Säuren VFA und Wasserstoffproduktion der Reaktoren 1 (oben) und 3 (unten) von Versuch ATS V5	119
Abb. 5.17: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V5 (HRT=3,3 d, B _R =4 g Glucose/(l _R *d), pH=5)	125
Abb. 5.18: Gaszusammensetzung des Versuchs CSTR V5 (HRT=3,3 d, B _R =4 g Glucose/(l _R *d), pH=5)	126
Abb. 5.19: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V6 (HRT=3,3 d, B _R =4-5 g Glucose/(l _R *d), pH=5)	127
Abb. 5.20: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V6 (HRT=3,3 d, B _R =4-5 g Glucose/(l _R *d), pH=5)	127
Abb. 5.21: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V7, korrigierter Verlauf ohne Prozessstörungen (HRT=3,5 d, B _R =10 g oTS Mais/(l _R *d), pH=5)	129
Abb. 5.22: Gaszusammensetzung des Versuchs CSTR V7 (HRT=3,5 d, B _R =10 g oTS Mais/(l _R *d), pH=5)	130
Abb. 5.23: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V7 (HRT=3,5 d, B _R =10 g oTS Mais/(l _R *d), pH=5)	130
Abb. 5.24: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V7a mit Rückführung des Methanreaktorablaufs in die H ₂ -Stufe (HRT=3,5 d, B _R =10 g oTS Mais/(l _R *d), pH=5)	132
Abb. 5.25: Gaszusammensetzung des Versuchs CSTR V7a mit Rückführung des Methan- reaktorablaufs in die H ₂ -Stufe (HRT=3,5 d, B _R =10 g oTS Mais/(l _R *d), pH=5) ...	132
Abb. 5.26: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V7a mit Rückführung des Methanreaktorablaufs in die H ₂ -Stufe (HRT=3,5 d, B _R =10 g oTS Mais/(l _R *d), pH=5)	133
Abb. 5.27: H ₂ -Ausbeuten der Versuche CSTR V7a und CSTR V7b mit Variation der Raumbelastung (HRT=3,5 d, B _R =10, 12 bzw. 15 g oTS Mais/(l _R *d), pH=5)	135
Abb. 5.28: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V7b mit Variation der Raumbelastung (HRT=3,5 d, B _R =10, 12 bzw. 15 g oTS Mais/(l _R *d), pH=5)	136
Abb. 5.29: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V7c mit Variation des pH-Werts (HRT=3,5 d, B _R =12 g oTS Mais/(l _R *d), pH=5 bzw. 6)	137
Abb. 5.30: Vergleich der H ₂ -Produktion mit dem Laugenverbrauch in Abhängigkeit des pH-Werts (Versuche CSTR V7b bzw. V7c, pH=5 bzw. 6, B _R =12 g oTS Mais/(l _R *d), HRT=3,5 d)	137
Abb. 5.31: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V7c mit Variation des pH- Werts (HRT=3,5 d, B _R =12 g oTS Mais/(l _R *d), pH=5 bzw. 6)	138

Abb. 5.32: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V7d mit Variation der Verweilzeit HRT (HRT=2, 3 bzw. 3,5 d, $B_R=12$ g oTS Mais/($l_R \cdot d$), pH=5)	139
Abb. 5.33: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V7d mit Variation der Verweilzeit HRT (HRT=2, 3 bzw. 3,5 d, $B_R=12$ g oTS Mais/($l_R \cdot d$), pH=5)	140
Abb. 5.34: Gegenüberstellung der erzielten H_2 -Ausbeuten der semikontinuierlichen Versuche CSTR V5, V6 und V7	141
Abb. 7.1: Schema der Methanerzeugung aus den Gärrückständen der H_2 -Stufe	150
Abb. 7.2: Konzept der kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion	151
Abb. 7.3: Methanausbeute und pH-Wert des Methanversuchs M2 (Versuchstag 151-175, Substrat Glucose, $B_R=0,4$ g oTS/($l_R \cdot d$), HRT=20 d)	152
Abb. 7.4: Methanausbeute und pH-Wert des Methanversuchs M3 (Substrat Maiskörner, $B_R=1$ g oTS/($l_R \cdot d$), HRT=20 d)	153
Abb. 7.5: TOC-Konzentrationen und -Abbaugrad des Methanversuchs M2	154
Abb. 7.6: Konzentrationen an organischen Säuren in Zulauf (oben) und Ablauf (unten) der Methanstufe, Versuchs M2	155
Abb. 8.1: Verfahrenstechnisches Fließbild einer möglichen zweistufigen Anaerobanlage zur H_2 - und CH_4 -Produktion	170
Abb. 11.1: Schema des Anaerob-Bioreaktors CSTR und der Regelung (PID)	185
Abb. 11.2: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V7 mit Berücksichtigungen der Prozessstörungen (HRT=3,3 d, $B_R=10$ g oTS Mais/($l_R \cdot d$), pH=5)	191

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 2.1: Brenntechnische Kenndaten von Wasserstoff, Methan, Biogas, Erdgas und Propan [nach Köberle, 1995; Hoffmann, 1994]	5
Tab. 2.2: Ergebnisse verschiedener Batch-Untersuchungen zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff im Vergleich	12
Tab. 2.3: Ergebnisse verschiedener kontinuierlicher Untersuchungen im CSTR zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff im Vergleich	13
Tab. 2.4: Vergleich der Wasserstoffspeicherkapazität der wichtigsten Speicherarten [nach Hoffmann, 1994]	16
Tab. 3.1: Charakterisierung untersuchter Substrate	25
Tab. 3.2: Mittlere Zusammensetzung des eingesetzten Klärschlamm als Inokulum	27
Tab. 3.3: Zusammensetzung des Mediums für den Sterilttest	36
Tab. 3.4: Durchgeführte Analysen der Flüssigphase	41
Tab. 3.5: Durchgeführte Analysen der Feststoffphase	41
Tab. 4.1: H_2 - und CO_2 -Produktion für unterschiedliche Substratkonzentrationen an Kartoffel und Kartoffelschale (mit Klärschlamm 25 Vol.-%)	55
Tab. 4.2: H_2 - und CO_2 -Produktion beim Einsatz von Mais (frisch, Mehl oder Körner, mit Klärschlamm 25 Vol.-%)	57
Tab. 4.3: Einfluss der Zugabe von Jura Perlen für die Substrate Glucose, Zucker-, Futter- und Steckrübe (Sensomat System, 60 °C, Klärschlamm 25 Vol.-%)	67
Tab. 4.4: Überblick der eingesetzten Puffersubstanzen (Substrat 10 g oTS/l Glucose, 25 % Klärschlamm als Inokulum, Versuchsvolumen 100 ml)	70
Tab. 4.5: Spezifische H_2 -Produktion [Nml H_2 /g oTS] beim Einsatz von Klärschlamm aus unterschiedlichen Substratarten und -konzentrationen	73

Tab. 4.6:	Übersicht der durchgeführten Versuche mit ausgewählten Reinkulturen als Inokulum und unterschiedlichen Substratarten und -konzentrationen	77
Tab. 4.7:	Organische Bestandteile in den verwendeten Nährmedien	79
Tab. 4.8:	Biogasbildung aus dem Nährmedium und daraus resultierende Korrekturfaktoren	79
Tab. 4.9:	Spezifische H ₂ -Produktion [Nml H ₂ /g oTS] beim Einsatz verschiedener Reinkulturen aus unterschiedlichen Substratarten und -konzentrationen	90
Tab. 5.1:	Übersicht der semikontinuierlichen ATS-Versuche V1 bis V5 (V _R =5 l, Inokulum 25 % hitzevorbehandelter Klärschlamm, 60 °C)	94
Tab. 5.2:	Übersicht der semikontinuierlichen Versuche CSTR V1 bis V7 im H ₂ -Rührreaktor (V _R =20 l, Inokulation mit 25 % hitzevorbeh. Klärschlamm, 60 °C)	124
Tab. 5.3:	Übersicht der semikontinuierlichen Versuchsreihe CSTR V7 mit Mais als Substrat im H ₂ -Rührreaktor (V _R =20 l, Inokulation mit Klärschlamm, 60 °C)	128
Tab. 6.1:	Gesamtvergleich der maximal erzielten H ₂ -Produktionen und H ₂ -Umsatzraten	145
Tab. 8.1:	Maximal mögliche Energie- bzw. Stromausbeuten bei der reinen H ₂ -Produktion, reinen CH ₄ -Produktion sowie der kombinierten H ₂ - und CH ₄ -Produktion	158
Tab. 8.2:	Thermischer Energiebedarf einer Modellanlage zur kombinierten H ₂ - und CH ₄ -Produktion	162
Tab. 8.3:	Energieaustrag und -gewinn einer Modellanlage zur kombinierten H ₂ - und CH ₄ -Produktion	164
Tab. 8.4:	Wasserstoffkosten unterschiedlicher Herstellungsverfahren	168
Tab. 11.1:	Zusammensetzung der verwendeten Nährmedien	186
Tab. 11.2:	Übersicht semikontinuierlicher Versuche V1 und V2 im ATS (V _R = 5 l, Inokulum: Klärschlamm, 60 °C)	187
Tab. 11.3:	Übersicht des semikontinuierlichen ATS-Versuchs V3 (V _R =5 l, Inokulum 25 % Klärschlamm, 60 °C, Glucose, HRT = 3,3 d, Q _{zu} =Q _{ab} = 1,5 l/d)	188
Tab. 11.4:	Übersicht des semikontinuierlichen ATS-Versuchs V4 (V _R =5 l, Inokulum 25 % Klärschlamm, 60 °C, Glucose, HRT = 3,3 d, Q _{zu} =Q _{ab} = 1,5 l/d)	189
Tab. 11.5:	Übersicht des semikontinuierlichen ATS-Versuchs V5 (V _R = 5 l, Inokulum 25 % hitzevorbehandelter Klärschlamm, 60 °C, Glucose, 700g Jura Perlen, HRT = 3,3 d, Q _{zu} = Q _{ab} = 1,5 l/d)	190
Tab. 11.6:	Maximal mögliche Energie- bzw. Stromausbeuten bei der reinen H ₂ -Produktion, reinen CH ₄ -Produktion sowie der kombinierten H ₂ - und CH ₄ -Produktion unter der Annahme eines maximalen H ₂ -Umsatzes von 4 mol H ₂ /mol Glucose	191

Verzeichnis der Abkürzungen

€	Euro
\$	US-Dollar
°C	Grad Celsius (0 °C = 273,15 K)
%	Prozent
a	Jahr
Abb.	Abbildung
ATS	Anaerobes Testsystem
BHKW	Blockheizkraftwerk
B _R	organische Raumbelastung
BS	Buttersäure
BS/ES	Verhältnis von Butter- zu Essigsäure
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlendioxid
ct	Cent (Euro)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSTR	Continuously stirred tank reactor (kontinuierlicher, idealer Rührkessel)
d	days (Tage)
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DOC	Dissolved organic carbon (gelöster organisch gebundener Kohlenstoff)
DSMZ	Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen
DWV	Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EHA	European Hydrogen Association (Europäischer Wasserstoff-Verband)
ES	Essigsäure
EU	Europäische Union
FC	fuel cell (Brennstoffzelle)
g	Gramm
GJ	Gigajoule (= 10 ⁹ Joule)
Gl.	Gleichung
GWh	Gigawattstunde (= 10 ⁹ Wh = 10 ⁶ kWh)
H ₂	Wasserstoff
H ₂ S	Hydrogen sulfide
HCO ₃	Hydrogencarbonat
hPa	Hekto Pascal (= 10 ² Pa = 0,001 bar)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HRT	Hydraulic retention time (hydraulische Verweilzeit)

i.d.R.	in der Regel
IEA	International Energy Agency
IFM	Intelligent Front Module (Regler)
K	Kelvin (0 K = - 273,15 °C)
kg	Kilogramm (= 10 ³ g)
kW	Kilowatt
kWh	Kilowattstunde (= 10 ³ Wh)
kWh _{el}	elektrische Energie in Kilowattstunde
kWh _{therm}	thermische Energie in Kilowattstunde
l	Liter
l _R	Liter Reaktorvolumen
mbar	Millibar
min	Minuten
MJ	Mega Joule (= 10 ⁶ J)
mg	Milligramm (= 10 ⁻³ g)
ml	Milliliter (= 10 ⁻³ l)
MPa	Mega Pascal (= 10 bar)
N ₂	Stickstoff
NH ₄	Ammonium
NI	Normliter unter Standardbedingungen (1013 hPa und 0°C)
Nm ³	Normkubikmeter unter Standardbedingungen (1013 hPa und 0°C)
Nml	Normmilliliter unter Standardbedingungen (1013 hPa und 0°C)
O ₂	Sauerstoff (engl. oxygen)
oTS	organische Trockensubstanz
P	Phosphor
PID	Proportional-Integral-Differential (Regler)
ppm	parts per million (Teile pro Million)
Q	Volumenstrom
rpm	revolutions per minute (Umdrehungen pro Minute)
s.	siehe
S	Schwefel
Tab.	Tabelle
TOC	Total organic carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
TS	Trockensubstanz
US	United States of America (Vereinigte Staaten von Amerika)
V	Volumen
VFA	flüchtige kurzkettige Fettsäuren (engl. volatile fatty acids)
vgl.	vergleiche
Vol.-%	Volumenprozent
X _{H2}	Umsatz an Wasserstoff in %
Y _{H2}	Ausbeute an Wasserstoff in NI H ₂ /kg oTS

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der Klimawandel und die Abnahme der Vorräte an fossilen Energieträgern sind bedeutende Probleme unserer Zeit. Die Erschöpfung der Vorkommen an fossilen Energieträgern, zunächst an Erdöl wird immer spürbarer. Der Durchbruch des Ölpreises der symbolischen 100-Dollar-Marke pro Barrel (159 Liter) im Februar 2008 sowie das bevorstehende Ölfördermaximum sind deutliche Anzeichen für den Beginn eines lange angekündigten Endes des fossilen Energieträgers. Im Juli 2008 lag der durchschnittliche Rohölpreis sogar bei 130 US-\$ pro Barrel. Zwar konnte in den letzten Monaten ein deutlicher Rückgang des Ölpreises auf ca. 50 US-\$ pro Barrel (Stand Jan. 2009 [Tecson, 2009]) verzeichnet werden, in den nächsten Jahrzehnten wird jedoch ein deutlicher Anstieg der Energiekosten erwartet. Die Hauptgründe für diese Entwicklung sind die stark wachsende Nachfrage nach Öl (v.a. aus China, Indien und den Nahoststaaten), das steile Absinken der Ölfördermenge und der Mangel an neu entdeckten Quellen [Birol, 2008]. Auch die International Energy Agency (IEA) warnt eindringlich vor einer Verknappung der fossilen Energieträger und ihren Folgen wie den eskalierenden Preisen. Fest steht, dass das Öl eines Tages definitiv zu Ende sein wird. Und es wäre ratsamer, „das Öl zu verlassen, bevor das Öl uns verlässt“ [Birol, 2008].

In naher Zukunft müssen somit neben der Steigerung der Energieeffizienz auch dringend alternative Treibstoffe erforscht und eingesetzt werden. Die Welt kann der Klima- und Energieproblematik auf die Dauer nur durch einen verstärkten Einsatz erneuerbarer Energiequellen und nachwachsenden Rohstoffen begegnen. Dass sich die Welt in einer Phase des Energieumbruchs befindet, steht fest. Doch die möglichen Szenarien, wie das Leben nach dem Erdölzeitalter aussehen wird, sind vielfältig. Keine alternative Energiequelle setzt sich eindeutig durch, sondern jede bietet Vor- und Nachteile [EU, 2008]. Gelegentlich werden im Kontext der globalen Erderwärmung Energien, die kein CO₂ abgeben wie Kernenergie, fälschlicherweise als nachhaltig dargestellt. Kernenergie ist und bleibt gefährlich und produziert große Mengen Atommüll. Selbst Wasserkraft ist nicht immer nachhaltig. So zerstören die errichteten Staudämme oft die Flüsse und verursachen Erdbeben [Shiva, 2008]. Gerade in Entwicklungs- und Schwellenländern wie beispielsweise Indien, sind kapitalintensive Energiesysteme wenig geeignet. Stattdessen bieten sich dezentrale Lösungen zur Produktion erneuerbarer Energien aus Biomasse (Biogas) an.

Der Energieträger Wasserstoff (H₂) kann zur Erreichung einer klimaschonenden und regenerativen Energiewirtschaft beitragen, da er grundsätzlich unabhängig von fossilen Quellen ist. Wasserstoff ist ein Sekundärenergieträger, der vergleichbar mit dem elektrischen Strom aus vielen unterschiedlichen Quellen erzeugt werden kann. Ein entscheidender Vorteil von Wasserstoff gegenüber anderen erneuerbaren Energien wie der Solar- und Windenergie ist, dass mit Ausnahme von Biomasse erneuerbare Energien nicht kontinuierlich vorhanden sind (die Sonne scheint nicht immer,

der Wind weht nicht immer usw.). Wasserstoff ist jedoch gut speicher- und transportierbar und bietet damit die Möglichkeit, dass erneuerbare Energie verfügbar und für das Stromnetz und den Verkehr planbar ist. Bei der Verbrennung von Wasserstoff entstehen als Nebenprodukte nur Wasser und Wärme. So wird kein Kohlenstoff freigesetzt, was im Hinblick auf Klimawandelbekämpfung entscheidend ist. Die energetische Nutzung von H₂ in Brennstoffzellen trägt durch den hohen elektrischen Wirkungsgrad zusätzlich zur Schonung der Ressourcen und des Klimas bei.

Daher gilt Wasserstoff als ein universeller, sauberer Energieträger sowie bedeutender Schlüssel zu einer nachhaltigen Weltenergieversorgung und wird oft als *Energieträger der Zukunft* bezeichnet [DWV, 2007]. Auch laut dem neuen europäischen Projekt *HyWays* hat Wasserstoff zweifellos eine vielsprechende Zukunft. So könnte Wasserstoff den Erdölverbrauch im Verkehr bis 2050 um 40 % senken [EU, 2008].

Hinsichtlich einer nachhaltigen Energieerzeugung stellt die fermentative Erzeugung von Biowasserstoff einen besonders umweltfreundlichen und energiesparenden Prozess dar. Zusätzlich liefert sie neue Produktions- und Einkommensalternativen für die Agrar- und Agrarindustriewirtschaft. So können zum einen biogene Reststoffe (z.B. aus der Zucker- und Stärkeerzeugung) sowie Überschussprodukte aus der Landwirtschaft sinnvoll und gewinnbringend verwertet werden. Zum anderen können landwirtschaftliche Stilllegungsflächen zum Anbau von nachwachsenden Rohstoffen genutzt werden. Das Verfahren der fermentativen H₂-Erzeugung (ggf. in Kombination mit der Methanerzeugung) kann genau wie konventionelle Biogasanlagen bei Landwirten installiert werden, wodurch über die Einspeisung von Strom und ggf. Wärme sowie über die Vermarktung der festen und flüssigen Reststoffe (Dünger, Kompost) monetäre Erträge eingenommen werden können. Ebenso ist ein Einbau der H₂-Stufe in bestehende Biogasanlagen (als zusätzlicher vorgeschalteter Reaktor) möglich.

Die Herausforderung aller Biokraftstoffe (somit auch von Bio-H₂) ist, dass das Potenzial der Biomasse für die Herstellung von Kraftstoffen begrenzt ist und in direktem Wettbewerb mit der Produktion von Nahrungsmitteln steht. So würde das Ziel der EU, den Anteil der Biokraftstoffe bis 2020 von 2 auf 10 % zu steigern, einen entscheidenden Einsatz der landwirtschaftlichen Flächen Europas (je nach Studie 15-30 %) erfordern und den Import von landwirtschaftlichen Rohstoffen bedingen [EU, 2008]. Das wiederum bringt das Risiko der Zerstörung von Ökosystemen, intensiver Landwirtschaft, Bodenverarmung, Entwaldung und eines hohen Wasserverbrauchs mit sich. Somit sollten in erster Linie biogene Reststoffe bzw. auf Brachflächen angebaute Energiepflanzen für die Erzeugung von Biokraftstoffen eingesetzt werden, damit eine Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion vermieden wird. Nichtsdestotrotz werden in internationalen Forschungsprojekten (wie auch in der vorliegenden Arbeit) erst einmal überwiegend leicht abbaubare Reinsubstrate und Agrarprodukte verwendet, da damit eine schnelle und hohe Biogasproduktion und somit eine effiziente Optimierung der Prozessbedingungen erreicht werden kann.

Am Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft (IUE), Gruppe Biokonversion und Emissionsminderung (ehemals Institut für AbfallRessourcenWirtschaft) der TUHH werden seit 2003 Forschungsarbeiten zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff unter thermophilen Bedingungen durchgeführt. Gegenüber der mesophilen Fermentation werden bei der höheren Temperatur höhere H₂-Produktionsraten, eine geringere Biomassebildung und eine höhere Stabilität bei langen Verweilzeiten erwartet [Göttel et al., 2005; Hüsing et al., 1993]. Zusätzlich bietet die thermophile Prozesstemperatur eine gleichzeitige Hygienisierung beim Einsatz von Bioabfällen. Vom 01.10.2004 bis 31.03.2008 erfolgten die Arbeiten im Rahmen eines von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) geförderten Forschungsprojekts „Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstoffherzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen“ (FKZ 22021203).

Hauptziel der Arbeit war die verfahrenstechnische Entwicklung und Optimierung der biologischen Wasserstoffherzeugung im Rahmen der Vergärung, so dass aus verschiedenen biogenen Roh- und Reststoffen möglichst hohe Mengen an Wasserstoff produziert werden. Hierzu wurden die folgenden Aspekte untersucht:

- Auswahl potentieller Substrate zur H₂-Erzeugung,
- Auswahl, Beschaffung bzw. Isolierung und Identifizierung der Mikroorganismen,
- Untersuchung der Substrate und Inokula auf H₂-Bildungspotentiale,
- Untersuchung der Batch- und kontinuierlichen Betriebsweise,
- Optimierung der Milieu- und Betriebsbedingungen,
- Festlegung optimaler Faktoren für die fermentative H₂-Erzeugung,
- Untersuchung der Methanherzeugung aus Gärrückständen der H₂-Stufe.

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der Promotion dargestellt und erläutert. Die Grundlagen der Wasserstoffherzeugung werden in Kapitel 2 dargestellt. In Kapitel 3 erfolgt die Beschreibung der untersuchten Substrate, Animpfmateriale und Testsysteme sowie der mikrobiologischen und analytischen Methoden. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in Kapitel 4 (Batchversuche) und Kapitel 5 (semikontinuierliche Versuche) dargestellt und in Kapitel 6 diskutiert. Die Gärrückstände der Wasserstoffstufe können als Substrat einer nachfolgenden Methanproduktionsstufe zugeführt werden. Die Untersuchungen hierzu werden in Kapitel 7 beschrieben sowie erste Ergebnisse dargestellt. Zur Beurteilung des zweistufigen Anaerobverfahrens als eine Alternative zur konventionellen Methangärung bzw. der Dampfreformierung von Bio- bzw. Erdgas erfolgen in Kapitel 8 energetische Betrachtungen sowie Kostenabschätzungen, und es werden Empfehlungen für die großtechnische Umsetzung des Verfahrens gegeben. Abschließend werden in Kapitel 9 die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst und Schlussfolgerungen gezogen.

2 Grundlagen

2.1 Wasserstoff als Energieträger

Wasserstoff (Symbol H) ist das häufigste chemische Element des Universums (rund 75 %) und Bestandteil der meisten organischen Verbindungen sowie des Wassers. Mit einem Elektron und einem Proton ist es das einfachste und leichteste chemische Element (0,09 g/l). Verglichen mit Luft ist gasförmiger Wasserstoff bei Normalbedingungen 14-mal leichter. Den flüssigen Aggregatzustand nimmt Wasserstoff bei einer Temperatur von -253 °C mit einer Dichte von 71 g/l ein.

Unter Normalbedingung kommt atomarer Wasserstoff nicht vor, sondern liegt als molekularer Wasserstoff (H₂) vor. H₂ ist ein farb- und geruchsloses Gas, das sich aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit leicht mit anderen Elementen verbindet. In geringen Mengen ist Wasserstoff für Menschen ungiftig, in hohen Konzentrationen können allerdings Bewegungsstörungen, Bewusstlosigkeit und schließlich sogar der Erstickungstod auftreten.

H₂ verbrennt unter geringer Wärmeabstrahlung mit unsichtbarer Flamme. Neben den geringen Mengen an Stickoxiden, die bei der Verbrennung mit Luft freigesetzt werden, ist Wasserdampf das einzige Reaktionsprodukt (Gl. 2.1). Damit verbrennt Wasserstoff im Gegensatz zu Kohlenstoffverbindungen wie z.B. Erdöl emissionsneutral.



Wasserstoff ist ein hochentzündliches Gas, das beim Mischen mit Luft bei 4 bis 76 Vol.-% H₂ als Knallgas explodieren kann. Daher sind beim Umgang mit Wasserstoff Sicherheitsmaßnahmen (wie z.B. Entlüftung) einzuhalten. [EU, 2008]

Wasserstoff kann im Gegensatz zu anderen erneuerbaren Energien wie der Solar- und Windenergie kontinuierlich produziert werden und ist zusätzlich gut speicher- und transportierbar. Er ist somit gut als (sekundärer) Energieträger geeignet, der für das Stromnetz und den Verkehr planbar ist. Von allen Energieträgern hat Wasserstoff den höchsten massenbezogenen Energiegehalt von 33 kWh/kg. 1 kg Wasserstoff enthält demnach die gleiche Menge an Energie wie 2,3 kg Erdgas oder 2,3 kg Methan (s. Tab. 2.1). Aufgrund der sehr geringen Dichte ist das Energie- zu Volumenverhältnis geringer ausgeprägt und so hat beispielsweise Biogas eine zweifach höhere volumenbezogene Energiedichte. Die wichtigsten brenntechnischen Eigenschaften von H₂ sowie anderer Energieträger zum Vergleich sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Besonders vorteilhaft ist die Nutzung des Energieträgers Wasserstoff in Brennstoffzellen, da diese neben einem hohen Wirkungsgrad (bis 70 %) nur Wasser als Abfallprodukt liefern (s. Gl. 2.1).

Tabelle 2.1: Brenntechnische Kenndaten von Wasserstoff, Methan, Biogas, Erdgas und Propan [nach Köberle, 1995; Hoffmann, 1994]

Gas		Wasserstoff	Methan	Biogas	Erdgas	Propan
Heizwert	kWh/kg	33	14	5	14	13
	kWh/m ³	3	10	6	10	26
Dichte	kg/m ³	0,09	0,72	1,2	0,7	2,01
Dichteverhältnis zu Luft	-	0,07	0,55	0,9	0,54	1,51
Zündtemperatur	°C	585	650	700	650	470
Zündgrenze Gas in Luft	%	4-76	5-15	6-12	5-15	2-10
Theoretischer Luftbedarf	m ³ /m ³	2,4	9,5	5,7	9,5	23,9

2.2 Konventionelle Erzeugung von Wasserstoff

Freier Wasserstoff als Rohstoff kommt in der Natur nicht vor und muss daher aus wasserstoffhaltigen Verbindungen (meist Kohlenwasserstoffen oder Wasser) hergestellt werden. Derzeit wird die Wasserstoffproduktion in erster Linie durch ihre Hauptverbraucher (Erdölraffinerien und Düngemittelhersteller) sichergestellt. Die wichtigsten chemischen Verfahren zur Aufspaltung von Kohlenwasserstoffen sind dabei die Dampfreformierung, partielle Oxidation und autotherme Reformierung. Weitere Verfahren sind das Kvaerner-Verfahren, die Vergasung, biochemische sowie chemische Verfahren.

Die Dampfreformierung ist zurzeit die wirtschaftlichste und am weitesten verbreitete (~ 90 %) Methode zur H₂-Erzeugung. Dabei werden Kohlenwasserstoffe (z.B. Methan) durch Wasserdampf und Hitze (450-900 °C) zu H₂ aufgespalten. Die Dampfreformierung hat den höchsten Wirkungsgrad (50-65 % [Schmersahl et al., 2007]), allerdings ist das Verfahren endotherm. Die partielle Oxidation stellt eine Verbrennung von Erdgas, Öl oder Kohle dar. Sie läuft zwar exotherm ab, der Wirkungsgrad ist jedoch geringer. Die autotherme Reformierung kombiniert beide Verfahren, indem die durch die partielle Oxidation freigesetzte Wärme zur Dampfreformierung genutzt wird, um so den Wirkungsgrad zu erhöhen.

Alle oben genannte Verfahren nutzen jedoch fossile Rohstoffe (wie Erdgas, Öl oder Kohle) und geben außerdem das Treibhausgas CO₂ frei. Der damit gewonnene H₂ kann somit nicht als eine alternative, umweltfreundliche Energiequelle betrachtet werden.

Eine CO₂-freie Wasserstofferzeugung stellt die Elektrolyse von Wasser (sog. Hydrolyse) dar. Durch Gleichstrom kann dabei Wasser in die Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt werden. Der dafür benötigte Strom wird jedoch oft aus konventionellen Kraftwerken oder Atomkraftwerken geliefert, so dass damit der ökologische Nutzen verschwindet. Werden hingegen alternative Energiequellen (z.B. Sonnenlicht, Wind- und Wasserkraft) zur H₂O-Spaltung verwendet, handelt es sich um tatsächlich umweltfreundlichen Wasserstoff. Aus wirtschaftlicher Sicht ist das Hydrolyseverfahren aufgrund des hohen erforderlichen Strombedarfs und eines relativ geringen Wirkungsgrades von ca. 57 % generell nicht besonders rentabel. So wird weltweit nur rund 1 % des H₂ durch Hydrolyse hergestellt. Eine vielversprechende Alternative stellt die Hochtemperaturelektrolyse (HTE) dar, die sich noch im Forschungsstadium befindet [EU, 2008].

Das derzeit kostengünstigste Verfahren zur Herstellung von H₂ ist mit 2,5 ct/kWh die großtechnische Vergasung von Biomasse [Tetzlaff, 2008].

Hinsichtlich einer nachhaltigen Energieerzeugung stellt die Gewinnung von Wasserstoff auf biologischem Wege einen besonders umweltfreundlichen und energiesparenden Prozess dar (s. Kapitel 2.3).

2.3 Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff

Die biologische H₂-Erzeugung beruht darauf, dass bei biologischen Oxidationsreaktionen anfallende Elektronen auf Protonen übertragen werden und dadurch Wasserstoff freigesetzt werden kann [Reiß et al., 1993]. Dabei handelt es sich in der Regel um selbstregenerierende Systeme, da lebende, vermehrungsfähige Organismen eingesetzt werden. Der entscheidende Vorteil der biologischen H₂-Erzeugung und Nutzung von Wasserstoff im Vergleich zu fossilen Energieträgern ist seine klimafreundliche und CO₂-neutrale Verbrennung. Biogene Produkte setzen bei ihrer Vergärung, wie auch Kompostierung oder Verbrennung, immer nur die Menge an CO₂ frei, die sie während des Wachstums der Atmosphäre entnommen haben. Im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen sind sie dadurch weitgehend CO₂-neutral.

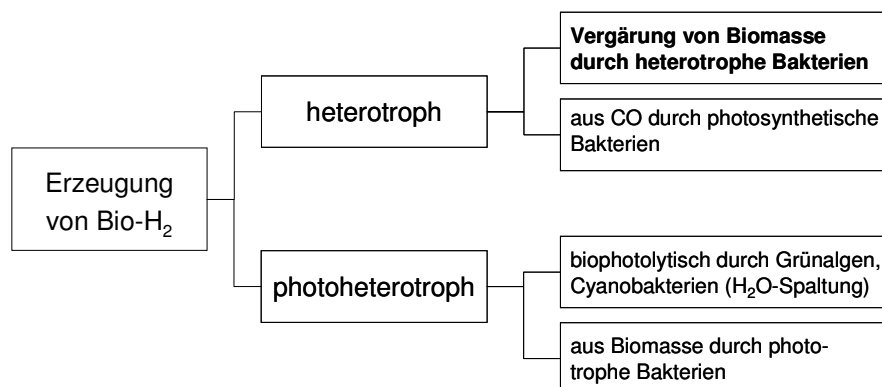


Abbildung 2.1: Einteilung der Prozesse der biologischen H₂-Erzeugung

Die Verfahren zur Erzeugung von Biowasserstoff unterscheiden sich in erster Linie hinsichtlich der involvierten Mikroorganismen, der Kohlenstoffquelle (sprich Substrat) und der Lichtabhängigkeit der Prozesse. Allgemein gebräuchlich ist die in Abbildung 2.1 dargestellte Unterteilung nach der Lichtabhängigkeit in heterotrophe (sog. dunkle) und photoheterotrophe (sog. helle) Prozesse.

Die heterotrophe Produktion von H_2 im Rahmen der Vergärung (sog. fermentative Wasserstoffherzeugung) zeichnet sich durch einen geringeren technischen Aufwand gegenüber photoheterotrophen Verfahren aus und bietet ein breites Spektrum einsetzbarer Substrate [Nandi et al., 1998]. Einen entscheidenden Vorteil stellt auch die Möglichkeit der Kopplung der energetischen Verwertung biogener Reststoffe zu Bio- H_2 mit gleichzeitiger Reststoffbehandlung.

2.3.1 Die vier Phasen der Vergärung

Unter anaeroben Bedingungen kann Wasserstoff durch Mikroorganismen direkt aus Biomasse gewonnen werden. Die fermentative Wasserstoffherzeugung basiert auf den Grundlagen des anaeroben Abbaus (Vergärung). Die Vergärung von organischem, wasserreichem Material zu Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2) bei mittleren Temperaturen (mesophil, d.h. 30-40 °C und thermophil, d.h. ca. 55 °C) ist Stand der Technik. Der anaerobe Fermentationsprozess kann generell in vier grundlegende, nacheinander ablaufende bzw. sich auch überschneidende, im Wesentlichen bakteriell induzierte Phasen aufgeteilt werden (Abb. 2.2). Die in den Substraten gespeicherte chemische Energie wird dabei von Bakterien für Stoffwechselfvorgänge genutzt, indem die Substratmoleküle Schritt für Schritt zerlegt werden.

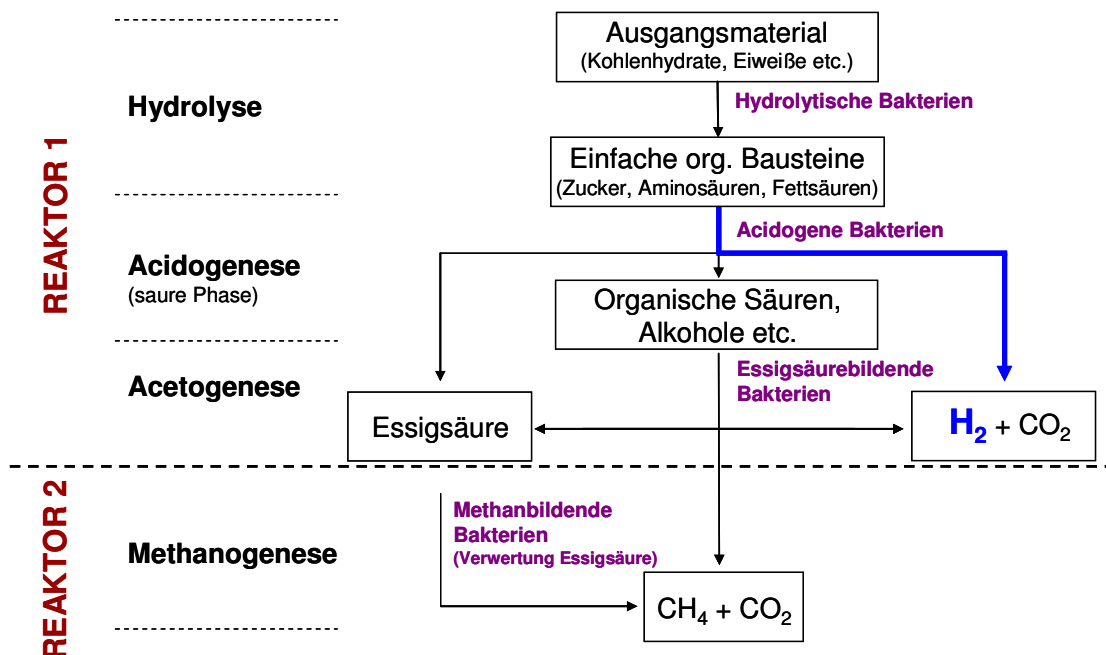


Abbildung 2.2: H_2 -Erzeugung im Rahmen der vier Stufen der Vergärung

1. Hydrolyse

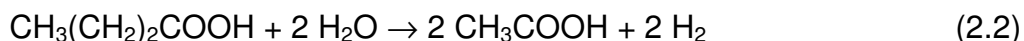
In der ersten Phase des anaeroben Abbaus (Hydrolyse) werden die komplexen organischen Verbindungen wie Kohlenhydrate (Cellulose, Stärke), Fette und Proteine durch hydrolytische säurebildende Bakterien und Enzyme zu kleineren Einheiten wie Sacchariden, Glycerin und Fettsäuren, Peptiden und Aminosäuren aufgespalten. Bei der Vergärung von Biomasse ist die Hydrolyse meist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Insbesondere Cellulose und Hemicellulose lassen sich schwer hydrolysieren, während Lignin gar nicht abgebaut werden kann [Kaltschmitt et al., 2001]. Die wichtigsten an der Hydrolyse beteiligten Bakterien stammen aus den Gattungen *Acetobacterium*, *Eubacterium* und *Clostridium* [Dornack, 2001].

2. Acidogenese (Versäuerung)

In der anschließenden Acidogenese werden die Produkte der Hydrolyse von säurebildenden Bakterien weiter zu niedermolekularen Verbindungen wie kurzkettigen Fettsäuren, organischen Säuren (z.B. zu Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Milchsäure), Alkoholen, Aldehyden, Ammoniak sowie zu H_2 und CO_2 abgebaut. Durch die Säurebildung nimmt der pH-Wert ab und besitzt ein Optimum von ca. pH 6 [Dornack, 2001]. Die Zusammensetzung der Produkte der Acidogenese ist unter anderem vom Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} abhängig. Essigsäure wird z.B. nur bei geringen H_2 -Partialdrücken gebildet, während Milch-, Propion- und Buttersäure bevorzugt bei höheren H_2 -Partialdrücken entstehen [Kaltschmitt et al., 2001; Bischofsberger et al., 2005]. Daher sollte gebildeter H_2 abgeführt bzw. in den nächsten Stufen verbraucht werden. Zu den acidogenen Bakterien zählen hauptsächlich die Gattungen *Clostridium*, *Escherichia*, *Citrobacter* und *Bacillus* [van Ginkel et al., 2001].

3. Acetogenese (Acetatbildung)

In der Acetogenese bauen wasserstoff- und essigsäurebildende Bakterien die langkettigen Carbonsäuren, Alkohole und Aldehyde in Essigsäure, H_2 und CO_2 ab [Dornack, 2001]. Beispielhaft ist die Essigsäure- und Wasserstoffbildung aus Buttersäure (Gl. 2.2) sowie Propionsäure (Gl. 2.3) in den folgenden Gleichungen dargestellt.

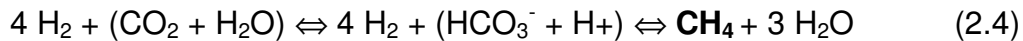


Auch in dieser Phase ist der Wasserstoffpartialdruck entscheidend, denn die acetogenen Bakterien können die Carbonsäuren wie Propion- und Buttersäure nur bei niedrigem H_2 -Partialdrücken ($p_{H_2} < 9 \text{ Pa}$ bzw. $9 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$) in Essigsäure umwandeln. Da die acetogenen Bakterien ebenfalls H_2 produzieren, hemmen sie sich somit selbst [Edelmann, 2001 u. Koepp-Bank, 1989]. Aus diesem Grund sind sie syntroph an H_2 -verbrauchende Bakterien, wie im Rahmen der anaeroben Vergärung an methanogene Bakterien, gekoppelt [Böhnke et al., 1993]. Eine andere Möglichkeit ist ein kontinuierlicher Abzug des produzierten Wasserstoffs aus der Flüssig- und Gas-

phase (s. Kapitel 2.3.3). Die wichtigsten acetogenen H₂-produzierenden Bakterien stammen aus den Gattungen *Acetobacterium* und *Syntrophobacterium*.

4. Methanogenese (Methanbildung)

In der Methanogenese werden Acetate, H₂ und CO₂ zum konventionellen Biogas umgesetzt [Dornack, 2001].



Zu den bedeutendsten Methanbakterien zählen die Arten *Methanobacterium*, *Methanococcus* und *Methanosarcina* [Kaltwasser, 1980]. Das in der methanogenen Phase gebildete Biogas besteht durchschnittlich aus 50-75 % CH₄, 25-45 % CO₂, 2-7 % H₂O sowie aus Spurengasen wie H₂S, N₂, O₂ und H₂ [Kaltschmitt et al., 2001]. Das CH₄ wird zu etwa 70 % aus Essigsäure und Wasser (H₂O) und zu etwa 30 % aus CO₂ und H₂ gebildet [Dornack, 2001].

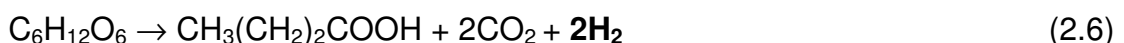
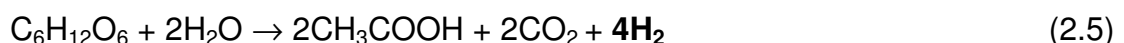
Wasserstoff (H₂) ist somit ein Stoffwechsel(zwischen)produkt der Vergärung und wird in der acidogenen und acetogenen Phase gebildet (Abb. 2.2). Bei der konventionellen Vergärung wird der gebildete H₂ von den Mikroorganismen jedoch zusammen mit CO₂ zu Methan umgesetzt, wobei Energie verbraucht wird.

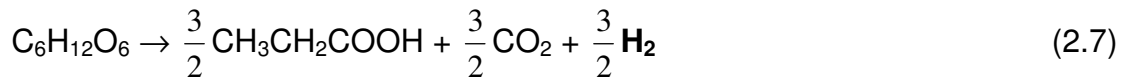
Bei der fermentativen Wasserstoffherzeugung muss der Vergärungsprozess somit vom letzten Glied der anaeroben Nahrungskette, der Methanogenese, entkoppelt werden (Abbildung 2.2, s. auch Kapitel 7). Dies ist insbesondere bei einer Animpfung des Prozesses mit einer Mischkultur an Mikroorganismen (z.B. Klärschlamm) wichtig, einige Reinkulturen können hingegen nur H₂ und CO₂ bilden (s. Kapitel 3.2).

Gegenüber der konventionellen Methangärung bietet die Produktion von Bio-H₂ den Vorteil, dass die Energie, die von den Bakterien in der methanogenen Phase zur Umwandlung der Säuren, H₂ und CO₂ zu Methan benötigt werden würde, nicht verbraucht wird, sondern in Form des hochwertigen Energieträgers H₂ zur Verfügung steht. Wasserstoff bietet außerdem im Vergleich zu Methan die Möglichkeit einer effizienteren (höherer Wirkungsgrad gegenüber Verbrennungsmotor) und emissionsarmen Nutzung in Brennstoffzellen sowie vielfältige Einsatzmöglichkeiten (Kap. 2.6).

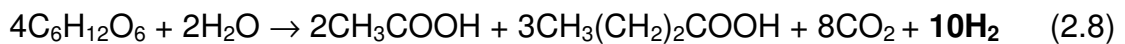
2.3.2 Maximale Wasserstoffausbeuten

Die maximale Wasserstoffausbeute von 4 mol H₂ pro mol Glucose kann mit Essigsäure (CH₃COOH bzw. C₂H₄O₂) als Fermentationsendprodukt erreicht werden (Gl. 2.5). Liegt hingegen Buttersäure (CH₃(CH₂)₂COOH bzw. C₄H₈O₂) bzw. Propionsäure (CH₃CH₂COOH bzw. C₃H₆O₂) als Endprodukt vor, so beträgt die H₂-Ausbeute nur 2 mol H₂ (Gl. 2.6) bzw. 1,5 mol H₂ pro mol Glucose (Gl. 2.7).





Bei Animpfung des Prozesses mit einer Mischkultur erfolgt jedoch in der Regel eine gemeinsame Produktion von Essig- und Buttersäure [modifiziert nach Hallenbeck, 2004], so dass die maximale H₂-Ausbeute 2,5 mol H₂ pro mol Glucose beträgt (Gl. 2.8). Auch bei einer Inokulation mit Reinkulturen wird in der Regel eine gemeinsame Produktion von Essig- und Buttersäure beobachtet (vgl. Kapitel 4.5), die somit in einer maximalen H₂-Ausbeute von 2,5 mol H₂/mol Glucose resultiert.



Beim anaeroben Abbau von Glucose kann es auch zur Bildung von Milchsäure (CH₃CHOHCOOH) kommen. Da über diesen Stoffwechselweg kein Wasserstoff freigesetzt wird (Gl. 2.9), ist Milchsäure bei der Erzeugung von Bio-H₂ unerwünscht. Außerdem können milchsäureproduzierende Bakterien (wie z.B. *Lactobacillus paracasei* oder *Enterococcus durans*) auf H₂-Bakterien hemmend wirkende Stoffwechselprodukte (sog. Bacteriocrine) bilden [Noike et al., 2002].



Somit kann bei der fermentativen Wasserstofferzeugung anhand der vorliegenden Säuren der jeweilige Stoffwechselweg und damit die maximale H₂-Ausbeute abgeschätzt werden. Als eine nützliche Größe kann dabei das Buttersäure- zu Essigsäure-Verhältnis (BS/ES) herangezogen werden:

- Nur ES ⇒ max. H₂-Ausbeute von 4 mol H₂/mol Glucose (s. Gl. 2.5)
- BS/ES < 1,5 ⇒ vermehrte Bildung von Essigsäure
 ⇒ max. H₂-Ausbeute von 2,5 bis 4 mol H₂/mol Glucose
- BS/ES = 1,5 ⇒ gemeinsame Bildung von Butter- und Essigsäure
 (3 mol BS zu 2 mol ES, s. Gl. 2.8)
 ⇒ max. H₂-Ausbeute von 2,5 mol H₂/mol Glucose
- BS/ES > 1,5 ⇒ vermehrte Bildung von Buttersäure
 ⇒ max. H₂-Ausbeute von 2 bis 2,5 mol H₂/mol Glucose
- Nur BS ⇒ max. H₂-Ausbeute von 2 mol H₂/mol Glucose (s. Gl. 2.6)

Werden zusätzlich zu Butter- und Essigsäure noch Propion- oder Milchsäure analysiert, nimmt die mögliche H₂-Ausbeute entsprechend der Gleichungen 2.7 und 2.9 ab.

Weitere Abschätzungen der Wasserstoffproduktion aus der vorliegenden Säurenbildung an Essig- und Buttersäure erfolgt in Kapitel 4.4

2.3.3 Wasserstoffpartialdruck

Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, wirkt sich ein hoher Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} negativ auf den anaeroben Abbauprozess im Allgemeinen und somit auch auf die fermentative Wasserstofferzeugung aus. Hohe H_2 -Partialdrücke verschieben das thermodynamische Gleichgewicht der Vergärung zu langkettigen Carbonsäuren (Butter-, Propion- und Milchsäure), die H_2 -Ausbeuten nehmen dementsprechend ab (Gl. 2.5-2.7).

Im ungünstigsten Fall kann bei hohen Wasserstoffpartialdrücken der gebildete Wasserstoff sogar von einigen sporenbildenden Mikroorganismen (Homoacetogene) auch zu Essigsäure (Gl. 2.10) umgesetzt werden [Diekert et al., 1994]. Im Vergleich zur Methanbildung bedarf es deutlich höherer Wasserstoffpartialdrücke ($p_{H_2} > 9 \text{ Pa}$), damit aus H_2 und CO_2 Essigsäure entsteht [Conrad et al., 1990], so dass eine Reduzierung des H_2 -Partialdruckes im Reaktor auch eine Hemmung dieser wasserstoffverbrauchenden Bakterien bewirkt.



Um den Wasserstoffpartialdruck auf einem möglichst niedrigen Niveau zu halten, sollte der produzierte Wasserstoff kontinuierlich aus dem System abgeführt werden. Weitere Maßnahmen zur Reduzierung des H_2 -Partialdruckes sind [Kraemer et al., 2007]:

- verstärktes Rühren,
- Einleiten eines Inertgases (N_2 , CO_2) oder
- Betrieb bei Unterdruck.

2.4 Stand der Forschung auf dem Gebiet der fermentativen H_2 -Erzeugung

Aufgrund der gestiegenen Rohstoff- und Energiepreise der letzten Jahre wird die Wasserstoffforschung international und national immer stärker vertreten. Deutschland ist bei der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie europaweit führend und steht neben Japan und den USA auch weltweit an der Spitze [DWV, 2005].

Während die in Kapitel 2.2 beschriebenen Verfahren zur sogenannten konventionellen H_2 -Erzeugung aus fossilen Energieträgern (wie Dampfreformierung, partielle Oxidation u.a.) bereits überwiegend Stand der Technik sind, wird die biologische Wasserstofferzeugung in den letzten zwei Jahrzehnten intensiv erforscht. Aufgrund der großen Anzahl an internationalen Veröffentlichungen zur biologischen Wasserstofferzeugung sollen im Folgenden nur die wichtigsten Ergebnisse auf dem Gebiet der fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff genannt und gegenübergestellt werden.

Tabelle 2.2: Ergebnisse verschiedener Batch-Untersuchungen zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff im Vergleich

Referenz	Inoculum	Substrat	H ₂ -Ausbeute [mol H ₂ /mol Glucose]
[Krupp, 2007]	Mischkultur	Glucose	0,9-1,5
[Logan et al. 2002]	Mischkultur	Glucose	2,0
[Chin et al. 2003]	Reinkultur	Glucose	0,93
[Yokoi et al., 2001]	Reinkultur	Glucose	2,3-2,4
[Lin et al., 2004b]	Mischkultur	Saccharose	0,92
[Wu et al., 2005]	Mischkultur	Saccharose	0,85
[Noike et al., 2000]	Mischkultur	Saccharose	2,54
[van Niel et al., 2002]	Reinkultur	Saccharose	2,95
[Chen et al., 2005]	Reinkultur	Saccharose	1,46
[Ueno et al., 1995]	Mischkultur	Cellulose	0,9-2,4
[Mizuno et al., 2000a]	Mischkultur	Tofu-Abwasser	2,54
[Morimoto et al., 2004]	Mischkultur	Künstliches Abwasser	2,1
[Shin et al., 2004]	Mischkultur	Essensabfälle	1,8
[van Ginkel et al., 2005]	Mischkultur	Abwasser aus der Lebensmittelverarbeitung	0,85-1,46
[Lay et al., 2003]	Mischkultur	Kartoffel, Reis, Fleisch	0,48
[Cai et al., 2004]	Mischkultur	Klärschlamm	0,26

Dabei werden die Ergebnisse nach der Art der Prozessführung in Batchuntersuchungen (Tabelle 2.2) und kontinuierliche Versuche (Tabelle 2.3) eingeteilt. Die Batch-Prozessführung ist dadurch charakterisiert, dass während der laufenden Fermentation kein frisches Substrat zugegeben oder verbrauchtes Medium abgeführt wird. Bei der kontinuierlichen Prozessführung wird kontinuierlich frisches Substrat zu- und verbrauchtes Substrat abgezogen.

Tabelle 2.3: Ergebnisse verschiedener kontinuierlicher Untersuchungen im CSTR zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff im Vergleich

Referenz	Inoculum	Substrat	H ₂ -Ausbeute [mol H ₂ /mol Glucose]
[Krupp, 2007]	Mischkultur	Glucose	0,8-2,6
[Lin et al., 2004a]	Mischkultur	Glucose	1,15
[Mizuno et al., 2000b]	Mischkultur	Glucose	1,42
[Ko et al., 2004]	Mischkultur	Glucose	1,49-1,77
[van Ginkel et al., 2005]	Mischkultur	Glucose	1,9-2,8
[Taguchi et al., 2004a]	Reinkultur	Glucose	2,06-2,36
[Kataoka et al., 1997]	Reinkultur	Glucose	2,2
[Liu et al., 2003]	Mischkultur	Saccharose	2,16
[Hussy et al., 2005]	Mischkultur	Saccharose	0,95
[Liu et al., 2003]	Mischkultur	Maisstärke	0,70
[Ueno et al., 1996]	Mischkultur	Abwasser Zuckerfabrik	1,82

Wie Tabelle 2.2 zeigt, bewegen sich die im Batchbetrieb erzielten H₂-Ausbeuten zwischen 0,26 bis 2,95 mol H₂/mol Glucose (theoretisches Maximum 4 mol H₂/mol Glucose, s. Kapitel 2.3.2). Dabei wird erwartungsgemäß mit leicht abbaubaren Reinsubstraten wie Glucose und Saccharose in der Regel eine höhere Wasserstoffproduktion (0,9-2,95 mol H₂/mol Glucose) erreicht als mit realen Substraten wie organischen Abfällen oder Abwässern (0,48-2,54 mol H₂/mol Glucose). Interessant ist, dass auch ein Einsatz von Klärschlamm als Substrat für die Wasserstoffbildung möglich ist [Cai et al., 2004]. Zur Animpfung des Prozesses wird oft eine natürlich vorkommende Mischkultur an Mikroorganismen (z.B. aus Klärschlamm oder Boden) benutzt, die überwiegend hitzevorbehandelt wird.

Eine Gegenüberstellung von Hallenbeck (2005) zeigte, dass die erzielten H₂-Ausbeuten unter thermophilen Temperaturbedingungen mit 2,1-4 mol H₂/mol Glucose in der Regel höher sind als mesophil erzielte Ausbeuten (2,1-2,5 mol H₂/mol Glucose).

Trotz der intensiven Forschungsbemühungen der letzten Jahre auf dem Gebiet der fermentativen H₂-Erzeugung befinden sich die semi- und kontinuierlichen Anlagen mit Arbeitsvolumina < 10 l überwiegend immer noch im Labormaßstab [Krupp, M. 2007]. Einzig Kataoka et al. (2005) berichten von einer 200 l Pilotanlage, die unter thermophilen Prozessbedingungen bis zu 1,4 mol H₂/mol Glucose aus Essens- und Papierabfällen produziert.

Die kontinuierliche H_2 -Erzeugung wird überwiegend in einem Rührkessel (sog. Continuous Stirred Tank Reactor CSTR, auch Chemostat genannt) realisiert, so dass Tabelle 2.3 nur für diesen Reaktortyp ausgewählte Ergebnisse auflistet. Vergleicht man die im kontinuierlichen Betrieb erzielten H_2 -Ausbeuten (Tabelle 2.3) mit den Werten des Batchbetriebs (Tabelle 2.2), so liegen sie auf einem ähnlichen Niveau. So wurde mit dem Modellsubstrat Glucose (bzw. Saccharose) die höchste kontinuierliche Wasserstoffbildung von 1,15-2,8 mol H_2 /mol Glucose (bzw. 0,95-2,16 mol H_2 /mol Glucose) erzielt. Beim Einsatz von Maisstärke bzw. Abwässern aus der Zuckerherstellung als Substrat wurden jedoch auch vielversprechende Wasserstoffausbeuten von 0,7-1,82 mol H_2 /mol Glucose erreicht.

Abschließend kann festgehalten werden, dass sich trotz intensiver Forschung auf dem Gebiet der biologischen Wasserstoffherzeugung der letzten Jahre die Anlagen überwiegend im Labormaßstab (bis 10 l) befinden. Die Ergebnisse hinsichtlich erzielter H_2 -Produktionswerten und Ausbeuten sind sehr vielversprechend und zeigen ein breites Spektrum an einsetzbarer Substrate und Inokula. Ziel zukünftiger Forschung muss es von daher sein, die fermentative Produktion von Biowasserstoff weiter in Richtung Marktreife zu forcieren, sprich kontinuierlich arbeitende Anlagen im Pilotmaßstab zu entwickeln. Dabei bietet das Verfahren der fermentativen H_2 -Erzeugung den Vorteil, dass es dem Prozess der konventionellen anaeroben Vergärung zu Methan ähnelt, so dass auf eine erprobte Technologie aufgebaut werden kann.

2.5 Speicherung von Wasserstoff

Wasserstoff ist im Gegensatz zu elektrischem Strom gut speicherbar und lässt sich problemlos auch über längere Zeiträume lagern und über größere Entfernungen transportieren. Dadurch kann die Energieerzeugung von der -verwendung sowohl zeitlich wie auch räumlich entkoppelt werden [DWV, 2004]. Aufgrund der relativ geringen volumenbezogenen Energiedichte von Wasserstoff (s. Tab. 2.1, Kapitel 2.1) besteht die Herausforderungen in der Gestaltung von Wasserstoffspeichern darin, eine maximale volumetrische Energiedichte bei hoher Sicherheit zu erzielen.

Die wichtigsten Speichermöglichkeiten für Wasserstoff sind:

- Druckgasspeicherung (GH_2),
- Flüssigspeicherung (LH_2),
- Metallhydrid-Speicherung,
- Speicherung in Kohlenstoff-Nanofasern und
- chemische Speicherung.

Die häufigste Art der Wasserstoffspeicherung ist die Speicherung im gasförmigen Zustand in sogenannten Druckgasspeichern. Man unterscheidet zwischen statio-

nären Groß- bzw. Kleinspeichern und mobilen Druckspeichern (z.B. Gasflaschen). Übliche Betriebsdrücke in Wasserstoffflaschen betragen bis zu 350 bar. Zur Steigerung der Energiedichte werden jedoch Druckniveaus bis 700 bar angestrebt [Garcke, 2001].

Die Flüssig-Speicherung von Wasserstoff erfordert Temperaturen unter -253 °C . Vorteil dieser Speicherart ist die hohe massenbezogene Energiedichte (s. Tab. 2.4). Als Nachteil muss jedoch der relativ hohe Energiebedarf zur Verflüssigung angeführt werden (ca. 35 % der H_2 -Gesamtenergie, Druck- H_2 ca. 5-10 %) [Garcke, 2001].

Metallhydrid¹-Speicher stellen Metalle und Metall-Legierungen dar, die Wasserstoff vergleichbar mit einem Schwamm reversibel absorbieren. Dabei werden die Wasserstoffmoleküle an der Metalloberfläche gespalten, bevor die Wasserstoffatome anschließend in das Metallgitter diffundieren. Diese Reaktion verläuft exotherm, d.h. die entstehende Reaktionswärme muss abgeführt werden, um einen Stillstand der Reaktion zu vermeiden. Zur Desorption des Wasserstoffs muss mindestens die Wärmeenergie, die bei der Beladung des Speichers abgeführt wurde, wieder zugeführt werden. Vorteil der Metallhydrid-Speicher ist im Vergleich zur Druckgasspeicherung eine höhere Sicherheit sowie einfache Handhabung. Nachteilig wirkt sich jedoch das hohe Gewicht der Metallhydrid-Speicher aus (nur wenige Gew.-% H_2) [Hoffmann, 1994].

Kohlenstoff-Nanofasern ermöglichen eine Wasserstoffspeicherung, wie sie seit langer Zeit von Kohlenstoffmaterialien (z.B. Aktivkohle) bekannt ist [Vahrenholt, 1999]. Nanoröhrchen bestehen aus Kohlenstoffatomen (z.B. Graphit-Nanofasern) und sind hinsichtlich ihrer Struktur wie Fußbälle (mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern) aufgebaut. Die publizierten Angaben zur Speicherkapazität von Nanofasern schwanken stark zwischen 4-60 Gew.-% [Garcke, 2001].

Aufgrund der relativ geringen volumetrischen Energiedichte elementarer H_2 -Speicher (s. Tab. 2.4) wird insbesondere von der Automobilbranche versucht, chemisch gebundenen Wasserstoff (z.B. aus Methanol, Erdgas, Benzin, salzartigen Hybriden) einzusetzen. Dieser soll im Fahrzeug mittels Reformierungsverfahren wie Dampfreformierung, partielle Oxidation oder autotherme Reaktion freigesetzt werden [Garcke, 2001].

Tabelle 2.4 stellt abschließend die Speicherkapazitäten der drei wichtigsten Speicherarten für Wasserstoff (Druckgas-, Flüssig- und Metallhydrid-Speicher) gegenüber.

¹ Hydrid = negativ geladenes Wasserstoff-Ion H^-

Tabelle 2.4: Vergleich der Wasserstoffspeicherkapazität der wichtigsten Speicherarten [nach Hoffmann, 1994]

Speicherart	Speicherkapazität, massebezogen [kg H ₂ /100 kg ¹⁾]	Speicherkapazität, volumenbezogen [kg H ₂ /100 l ²⁾]
Druckspeicherung		
Stahlflasche	1,2 – 1,4	1,4 – 1,5
Stahlverbundbehälter	8,2	1,0 – 1,4
Flüssigspeicherung		
LH ₂ -Behälter	10,6 – 16,6	2,7 – 6,5
Hydridspeicherung		
FeTi-Hybrid	1,2	2,4 – 5,2
Mg-Hybrid	2,7 – 4,8	2,4 – 5,3

¹⁾ kg H₂ pro 100 kg Speichersystem

²⁾ kg H₂ pro 100 l Speichersystem

2.6 Energetische Nutzung von Wasserstoff

Die energetische Verwertung biogener Stoffe gewinnt immer mehr an Bedeutung, da damit fossile Brennstoffe eingespart und somit CO₂-Emissionen vermieden werden, die Freisetzung klimawirksamer Spurengase bei der Lagerung und Verwertung der organischen Reststoffe reduziert wird und die in den Roh- und Reststoffen enthaltenen Nährstoffe wieder nutzbringend in den landwirtschaftlichen Produktionskreislauf zurückgeführt werden können.

Der Einsatz von Brennstoffzellen stellt eine besonders interessante und zukunfts-trächtige Nutzungsform dar, da im Vergleich zur motorischen Verwertung höhere elektrische Wirkungsgrade (auch in kleinen Einheiten und unter Teillast), geringere Schadstoffemissionen und praktisch keine Lärmemissionen zu erwarten sind [Rösch, 1999]. Die Brennstoffzelle ist ein Energiewandler, der chemische Energie ohne dazwischen geschaltete Verbrennungsprozesse direkt in Strom (Gleichstrom) und Wärme umwandelt. Wird einer Brennstoffzelle reiner Wasserstoff H₂ zugeführt, so ist die Energieumwandlung völlig emissionsfrei und als Abgas fällt reiner Wasserdampf an. Hauptsächlich aufgrund ihrer hohen elektrischen Wirkungsgrade gelten Brennstoffzellen als Schlüsseltechnologie für zukünftige Energiesysteme. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Brennstoffzellen zurzeit technisch oft noch nicht voll ausgereift sind. Außerdem sind die Herstellungskosten der Brennstoffzellen in der Regel noch hoch, oft aufgrund der noch fehlenden Serienproduktion.

Zur Nutzung von Biogas in Brennstoffzellen sind eine Vorbehandlung des Gases und eine Entfernung diverser Spurenstoffe erforderlich. Zum einen ist eine Entfeuchtung

des rohen Gases notwendig, zum anderen müssen (Spuren-) Stoffe entfernt werden, die in der Brennstoffzelle als „Gifte“ auf den katalytischen Prozess wirken (z.B. Schwefel- und Halogenverbindungen mit einem Grenzwert von 1 ppm). Des Weiteren enthält Gas aus anaeroben Prozessen teilweise Gasbestandteile, die zwar den Prozess nicht stören und diesen unverändert als Inertgas wieder verlassen, jedoch den Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle zum Teil erheblich herabsetzen können (z.B. Stickstoff, teilweise auch Methan und Kohlendioxid). Die Toleranzgrenze für die Begleitkomponenten des Gases hängt vom jeweiligen Brennstoffzellentyp ab. So ist die erforderliche Gasaufbereitung vom jeweiligen Brennstoffzellentyp abhängig, wobei die Hochtemperaturbrennstoffzelle am wenigsten Aufwand erfordert. Die Schmelzcarbonat-Zelle (MCFC) und Festoxid-Zelle (SOFC) stellen mögliche Hochtemperaturbrennstoffzellen dar, die gleichzeitig Strom und Wärme erzeugen.

Eine Vorbehandlungsstufe für das produzierte Gas kann beispielsweise aus einer nahezu vollständigen Entfeuchtung des Gases (z.B. durch Tiefkühlung) und anschließender Feinreinigung zur Entfernung von Halogenen, Schwefelverbindungen etc. mittels Adsorption (z.B. mit Aktivkohle) bestehen. Ein nachgeschalteter Partikelfilter gewährleistet eine Abscheidung der Partikel $> 0,5 \mu\text{m}$ [Schaab et al., 2001]. Gegebenenfalls ist noch Ammoniak (z.B. durch saure Wäsche) aus dem Gas zu entfernen.

Der fermentativ gewonnene Wasserstoff ist multifunktional nutzbar. So kann er als Kraftstoff (Auto- und Flugzeugmotoren, Turbinen zur Stromerzeugung usw.) oder zur Wärmeerzeugung (Mittel- und Hochtemperaturbereich) eingesetzt werden. Außerdem ermöglicht Wasserstoff einen breiten und effizienten Einsatz in fortschrittlichen Kraft-Wärme-Koppelungstechniken (Brennstoffzellen) und zur Spitzenlastdeckung. Die Verknüpfung der biologischen Wasserstofftechnologie (aber auch der Biogas-technologie allgemein) mit der Brennstoffzellentechnik bietet somit eine neue Möglichkeit zur Energieerzeugung mit unvergleichbar hohen Potentialen im Hinblick auf eine nachhaltige Ressourcennutzung. So wird beim Einsatz des Wasserstoffes in der Brennstoffzelle als „Abgas“ nur Wasserdampf ausgeschieden. Weitere Vorteile dieses Verfahrens werden durch die Versorgungssicherheit durch die Energieerzeugung in dezentralen Systemen sowie die größere Unabhängigkeit von Energieimporten geboten.

3 Material und Methoden

3.1 Untersuchte Substrate

Als Kohlenstoffquelle für die fermentative H₂-Erzeugung ist der Einsatz einer Vielzahl biogener Roh- und Reststoffe möglich, wobei besonders stärkehaltige Substrate gut geeignet sind. So können als Substrat zum einen sogenannte Energiepflanzen, nachwachsende Rohstoffe und Ernteüberschussprodukte (wie Zuckerrübe, Mais, Kartoffel etc.) eingesetzt werden. Zum anderen stellen landwirtschaftliche oder industrielle Abfälle (z.B. Reststoffe aus der Stärkeproduktion oder der Verarbeitung von Kartoffeln und Zuckerrüben) eine weitere Substratquelle dar.

Neben der Vergärung von Reinsubstraten stellt die Cofermentation eine weitere mögliche Betriebsweise dar. So arbeitet der überwiegende Anteil der in Deutschland betriebenen Biogasanlagen mit Cofermentation aus landwirtschaftlichen Produkten und nutzt Energiepflanzen oder Ernterückstände zur Erzeugung von Biogas [Göller et al., 2005].

Die Auswahl und Untersuchung potentieller Substrate für die fermentative Erzeugung von Biowasserstoff stellte einen Schwerpunkt der ersten Promotionsphase dar. Dabei sollten die eingesetzten Substrate möglichst nachwachsende Rohstoffe oder biogene Abfälle darstellen und sich durch einen hohen Stärke- bzw. Zuckergehalt auszeichnen. Außerdem wurden bei der Substratauswahl in Deutschland häufig vorkommende und heimische (Agrar-) Produkte bevorzugt.

Es wurden die folgenden zwölf Substrate auf das Wasserstoffbildungspotential untersucht, die im Folgenden näher beschrieben werden:

- Glucose als Modellsubstrat,
- Mais- und Kartoffelstärke,
- Zuckerrübe,
- Futterrübe ,
- Steckrübe,
- Kartoffel und Kartoffelschale,
- Mais (frischer Mais, Maismehl und getrocknete Maiskörner),
- Glycerin.

Die Agrarprodukte Kartoffel, Zucker- und Futterrübe zählen zu den wichtigsten Hackfrüchten in Deutschland [Statistisches Bundesamt, 2005]. Hackfrüchte sind Wurzel- und Knollenfrüchte, von denen einige zu den Wirtschaftsfuttermitteln gehören. Gemeinsamkeiten der Hackfrüchte sind hohe Wassergehalte von 75 - 90 % (TS 10 - 25 %), relativ hohe Kohlenhydrat- sowie geringe Fett- und Proteingehalte [FNL, 2005]. Als biogene Reststoffe wurden Kartoffelschalen sowie Glycerin als Reststoff der Biodieselerzeugung auf das Wasserstoffbildungspotential untersucht (vgl. Kapitel

3.1.4 und 3.1.6). Eine zusammenfassende Übersicht untersuchter Substrate sowie deren Zusammensetzung liefert das Kapitel 3.1.7. Die gegebenenfalls erfolgte Substratvorbehandlung wird in Kapitel 3.1.8 beschrieben.

3.1.1 Glucose

Im täglichen Gebrauch ist Glucose als Traubenzucker oder Dextrose bekannt. Chemisch gesehen ist Glucose ein Monosaccharid, d.h. ein Einfachzucker, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht. Er liegt als Sechsering, die so genannte Hexose, vor und hat die Summenformel $C_6H_{12}O_6$. Als Monosaccharid ist Glucose das einfachste Kohlenhydrat und ist der Grundbaustein von allen komplexer aufgebauten Zuckermolekülen. Einige Beispiele sind:

- Zweifachzucker (Disaccharide) wie Milchzucker oder Rohrzucker,
- Mehrfachzucker (Oligosaccharid) wie Raffinose und
- Vielfachzucker (Polysaccharide) wie Stärke, Glycogen und Cellulose.

Glucose ist für alle Organismen einer der wichtigsten Energielieferanten. Aufgrund seiner einfachen und vor allem bekannten Struktur und der schnellen Abbaubarkeit wird Glucose in vielen Prozessen, wie auch in der vorliegenden Arbeit, als Modellsubstrat verwendet. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde Glucose wasserfrei (Merck, Darmstadt) eingesetzt.

3.1.2 Mais- und Kartoffelstärke

Zu Beginn der Untersuchungen wurden zwei Stärkearten untersucht [Zurawski, 2004b]. Bei den eingesetzten Stärkearten (chem. $(C_6H_{10}O_5)_n$) handelte es sich zum einen um Maisstärke (Bestfoods, Markenartikel) mit einem C-Gehalt von 48,7 % und Kohlenhydratgehalt von 87 %. Zum anderen wurde Kartoffelstärke (Toffena, Südstärke) mit einem C-Gehalt von 43,8 % und Kohlenhydratgehalt von 80 % untersucht. Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen beim Einsatz von Stärke zeigten ein hohes Potential zur Wasserstoffbildung (vgl. Kapitel 6.2.2). Da diese Substrate jedoch keine realistischen Substrate für die fermentative Erzeugung von Biowasserstoff darstellen (aufbereitete Substrate für die Lebensmittelindustrie, somit teuer), wurden die Untersuchungen mit Stärke nicht weiter verfolgt. Interessant für die H_2 -Erzeugung wäre hingegen ein Einsatz von Reststoffen aus der Stärkeproduktion.

3.1.3 Zuckerrübe, Futterrübe und Steckrübe

Zucker-, Futter- und Steckrüben sind landwirtschaftliche Kulturpflanzen. Botanisch gesehen gehören die Zucker- und Futterrüben zu der Art Runkelrübe (*Beta vulgaris*), die sich in der Variation unterscheiden. Die Steckrübe hingegen gehört zu der Art Kohl (*Brassica napus*).

Die **Zuckerrübe** (*Beta vulgaris* subsp. *rapacea* var. *altissima*) ist eine landwirtschaftliche Kulturpflanze und hat von allen Kulturpflanzen die höchste Nährwertproduktion

pro Hektar [FNL, 2005]. Sie entstand gegen Ende des 18. Jahrhunderts durch Züchtung aus der Runkelrübe, wobei gezielt auf einen hohen Zuckergehalt selektiert wurde. Im Gegensatz zur nahe verwandten Futterrübe ist die Zuckerrübe dünner und spitzer geformt und sitzt tiefer im Boden [FNL, 2005]. Zum Erntezeitpunkt hat die Zuckerrübe ein Gewicht von ca. 700-800 g. Der höchste Zuckergehalt konzentriert sich im Mittelstück der Rübe [Agrana, 2005].

Die Zuckerrübe ist weltweit eine der bedeutendsten Rohstoffquellen zur industriellen Produktion von Zucker (Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$). Die Zuckerausbeute beträgt etwa 16 bis 17 %. Der Rübenzucker macht heute etwa ein Drittel der Weltzuckerproduktion aus [Agrana, 2005]. Die Rückstände der Zuckerherstellung, wie die ausgelagten Rübenschnitzel und die Melasse, dienen als Futtermittel.

Als Nebenprodukt fällt bei der Ernte von Zuckerrüben sogenanntes Rübenblatt an, das zum größten Teil als Gründüngung wieder in den Boden eingearbeitet wird oder in geringem Umfang als Futter für Rinder verwendet wird.

Die **Futterrübe** (*Beta vulgaris* subsp. *rapacea* var. *crassa*) wird ausschließlich als Viehfutter angebaut. Sie unterscheidet sich in der Form deutlich von der nahe verwandten Zuckerrübe. Futterrüben sind walzen- oder tonnenförmig und ragen weit aus dem Boden. Futterrüben haben im Vergleich zu Zuckerrüben einen höheren Gehalt an Stärke, der Zuckergehalt ist hingegen geringer.

Futterrüben sind die ertragreichsten und ertragssichersten Futterpflanzen. Sie liefern etwa 80 bis 140 Tonnen Frischmasse pro Hektar. Neben den Rüben selbst werden auch die Blätter verfüttert. Die Rüben werden im Frühjahr gesät und im Herbst mit dem Rübenvollernter geerntet. Vor dem Verfüttern an Rinder und Schweine werden sie in der Regel geschnitzelt (d.h. zerkleinert) [FNL, 2005].

Die **Steckrübe** (*Brassica napus* subsp. *rapifera*), auch Kohlrübe, Erdrübe oder Bodenkohlrabi genannt, ist eine zu den Kreuzblütlern gehörende Gemüseart. In der Küche werden nur die bis zu 1,5 kg schweren, annähernd runden Wurzelknollen verwendet. Steckrüben enthalten Zucker, Eiweiß, Fett, schwefelhaltige ätherische Öle, Mineralstoffe und Vitamine. Die Herkunft der Steckrübe ist ungeklärt, heute wird sie weltweit in allen gemäßigten Klimazonen angebaut. Erntesaison in Europa ist September bis Mai [Horbelt et al., 2000].

Untersuchte Rüben als Substrat

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Zuckerrüben (Sorte *Helix*) und Futterrüben (Sorte *Kyros*) stammen von Feldern bei Rosengarten (Hamburger Umland). Die Steckrüben wurden auf dem Harburger Wochenmarkt bei „Südfrüchte Rohde“ erworben. Abbildung 3.1 zeigt die untersuchten Rüben im Anlieferungszustand.



Abbildung 3.1: Untersuchte Hackfrüchte: Zuckerrübe, Futterrübe und Steckrübe

3.1.4 Kartoffel und Kartoffelschale

Die Kartoffel (*Solanum tuberosum*) gehört zur Familie der Nachtschattengewächse. Sie zählt zu einem der Grundnahrungsmittel in Europa und ist eine der wichtigsten Hackfrüchte. Die Kartoffel wird je nach Verwendungszweck in Speisekartoffel, Pflanzkartoffel, Veredlungskartoffel und Stärkekartoffel unterschieden. Die aus Kartoffeln gewonnene Stärke dient als Industrie-Rohstoff für die Gewinnung von Alkohol (u.a. Wodka) und Stärke (etwa für Nahrungsmittel, Papier und Textilien). Immer mehr Bedeutung findet die Kartoffel als nachwachsender Rohstoff. Frisch geerntete Kartoffeln enthalten etwa 78 % Wasser, 18 % Stärke, 2,2 % Eiweiß, 1 % Mineralstoffe, 0,1 % Fett und mehrere Vitamine [FNL, 2005].

Für die Untersuchungen zur Wasserstoffproduktion wurde eine mehlig kochende Kartoffel ausgewählt, da sie sich durch einen besonders hohen Stärkegehalt auszeichnet. Es handelt sich dabei um die Kartoffelsorte *Marbell* der Güteklasse I, die in der Heide angebaut und im Herbst 2004 geerntet wurde. Auch die als Substrat untersuchten Kartoffelschalen, die einen biogenen Reststoff simulieren sollen, stammen von der Kartoffelsorte *Marbell*.

3.1.5 Mais

Mais (*Zea mays*) gehört zu den Getreidepflanzen und ist eine der ältesten Kulturpflanzen. Er gehört botanisch gesehen zu den Gräsern. Eine Besonderheit an der Gattung Mais ist, dass es nur eine Art, dafür aber viele Formen gibt. Mais wird überwiegend als Futtergetreide genutzt. Die Körner sitzen an einem Kolben, der von schützenden Blättern (Lieschblättern) umhüllt wird. Jede Pflanze hat einen männlichen und mehrere weibliche Blütenstände, die jeweils bis zu tausend kleine weibliche Blüten enthalten. In Europa angebaute Maispflanzen werden etwa 2 bis 3 Meter hoch [FNL, 2005]. Mais besteht aus ca. 75 % Wasser, 20 % Stärke, 2 % Protein und 1 % aus Fett. Der Rest setzt sich aus Fasern, Zucker und verschiedenen Mineralstoffen zusammen [ZFT, 2008].

In Deutschland wurden im Jahr 2006 etwa 1,6 Mio. Hektar mit Mais (Körnermais und Silomais) angebaut [Landvolk, 2006]. Siebzig Prozent des in Deutschland ange-

bauten Mais wird für Futterzwecke (Silomais, Körnermais und Kolbenmais) verwendet. Der Rest wird in der Lebensmittelindustrie zu verschiedenen Produkten (Körnermais, Maisstärke, Maismehl, Maiskeimöl, etc.) verarbeitet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei Maisarten auf das Potential zur Wasserstofferzeugung untersucht:

1. Frischer Mais: Maiskörner vom (vorgekochten) Maiskolben Bio-Zuckermais, BIO Wertkost, aus kontrolliert ökologischer Landwirtschaft, Herkunft Niederlande.
2. Maismehl: Polenta Maisgrieß, fein, Summer Farm, Kluth, Herbert Kluth (GmbH & Co.KG), Henstedt-Ulzburg.
3. Maiskörner (getrocknet): Popcornmais, Nature Garden, Kluth, Herbert Kluth (GmbH & Co.KG), Henstedt-Ulzburg.

3.1.6 Glycerin (als Nebenprodukt der Biodieselherstellung)

Glycerin, auch Glyzerin oder Glycerol genannt, ist ein dreiwertiger Alkohol (CH_xOH). Der IUPAC²-Name von Glycerin ist Propan-1,2,3-triol. Die Summenformel ist $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Glycerin ist bei Raumtemperatur eine farb- und geruchlose, viskose (zähflüssige) und hygroskopische Flüssigkeit, die süßlich schmeckt.

Glycerin fällt als ein Nebenprodukt bzw. Reststoff bei der **Biodieselherstellung** an. Biodiesel ist ein biogener, erneuerbarer Energieträger. Chemisch gesehen stellt Biodiesel ein Fettsäuremethylester dar. Ausgangsstoffe von Biodiesel sind in der Regel die am meisten verbreiteten Pflanzenöle, also Raps in Nordeuropa, Sojabohnen in den USA oder Palmöl in Ländern mit eher tropischem Klima.

In Deutschland wird Biodiesel, chemisch korrekt Rapsölmethylester (RME), hauptsächlich aus Rapsöl hergestellt [AGQM, 2005]. Abbildung 3.2 zeigt die Herstellung von Biodiesel aus Raps. Die Rapssamen werden zur Ölmühle transportiert, wo sie zu Rapsöl verarbeitet werden. Das dabei anfallende Rapsschrot findet Verwendung als ein hochwertiges Eiweißfuttermittel. Anschließend wird das Rapsöl entschleimt, entsäuert und getrocknet. Der folgende Umesterungsprozess basiert auf der chemischen Reaktion der Triglyceriden mit Methanol zu Methylester und Glycerin. Das Ergebnis ist Biodiesel, dessen Viskosität der von Dieselkraftstoff entspricht. Danach werden Methylester und Glycerin getrennt. Die glycerinreiche Phase wird in einem Tank zusammen mit dem Waschwasser gesammelt und in einem Verdampfer aufkonzentriert. Je nach Verwendungszweck kann das **Rohglycerin** anschließend zu **Reinglycerin** gereinigt und gebleicht werden.

² International Union of Pure and Applied Chemistry (gibt verbindliche Empfehlungen zu Nomenklatur, Symbolen etc. in Bereichen der Chemie ab)

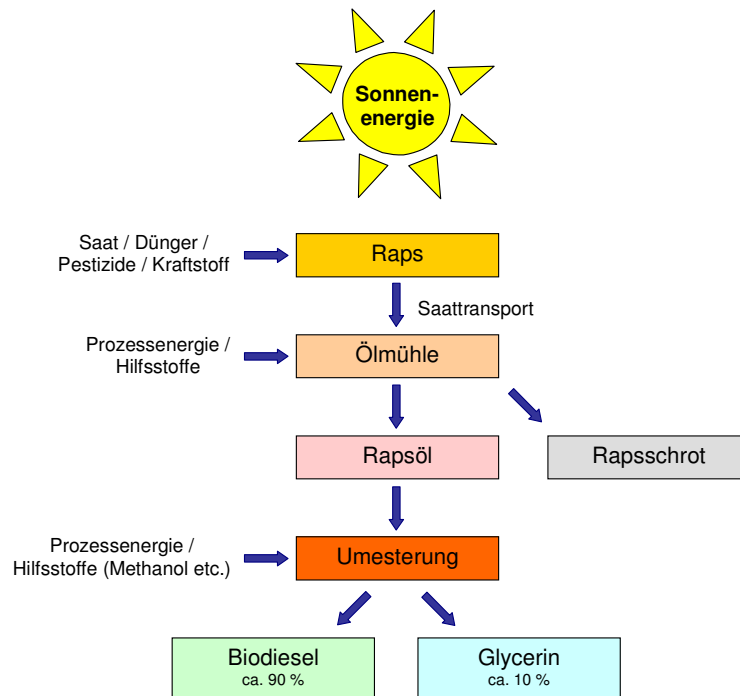


Abbildung 3.2: Schema der Biodieselherstellung aus Raps

Die Herstellung von Biodiesel ist daher praktisch abfallfrei und hochwertige natürliche Rohstoffe (wie Raps) werden verlustfrei zu umweltfreundlichen Energie-, Chemie- und Futterrohstoffen veredelt. Der Absatz an Biodiesel hat sich innerhalb der letzten 12 Jahre auf rund 2,5 Mio. t (2006) mehr als verhundertfacht [Bockey, 2007]. Durch die osteuropäischen EU-Beitrittsländer wird sich das Flächen- und demzufolge Rohstoffpotential in der EU sehr stark erhöhen.

Da die Produktion an Biodiesel kontinuierlich steigt und prozessbedingt aus jeder Tonne Rapsöl 120 kg Glycerin entstehen, liegt ein Überangebot an Glycerin vor. Das macht jährlich bereits mehrere 100 000 Tonnen dieser Chemikalie aus [NZZ, 2007]. Die Biodieselhersteller sind jedoch auf Erlöse aus dem Verkauf des Nebenprodukts Glycerin (mindestens 500 Euro je Tonne hochreines Pharmaglycerin) angewiesen, so dass neue Verwendungen gefunden werden sollten. So ist eine nutzbringende Verwertung des Glycerins als Energieträger eine durchaus denkbare Möglichkeit.

Vor diesem Hintergrund wurde das Potential des Einsatzes von Glycerin als Substrat für die fermentative Erzeugung von Biowasserstoff untersucht. Dabei wurden drei Arten an Glycerin in Laborversuchen eingesetzt:

1. Rohglycerin: Reinheit 82,8 %, Wasser 10,6 %, NaCl 5,6 %, Matter of organic non glycerol (MONG) 1 %, Ölmühle Hamburg AG, Charge: 04.01.2005 BE 533.

2. Reinglycerin: Reinheit 99,7 %, Wasser 0,3 %, Verunreinigungen im unteren ppm³ Bereich, Ölmühle Hamburg AG, Charge 1: 04.01.2005 BE 544; Charge 2: 01.06.2005 TK 545.
3. Pharmaglycerin: Reinheit 99,6 %, Wasser 0,4 %, geringe Verunreinigungen im unterem ppm Bereich (z.B. P_{ges}: 0,003 ppm, S_{ges}: 0,049 ppm), Arcos Organics (Geel, Belgien).

Das Pharmaglycerin dient als Vergleichssubstanz, da es eine chemische Reinheit von mindestens 99,6 % sicherstellt. Als tatsächliche Nebenprodukte der Biodieselherstellung wurden Roh- und Reinglycerin von dem Biodieselhersteller Ölmühle Hamburg AG untersucht. Das Rohglycerin ist nicht aufbereitet, so dass es neben 82,8 % Glycerin Wasser, Natriumchlorid und geringe Verunreinigungen enthält. Bei dem Reinglycerin handelt es sich um aufbereitetes und gebleichtes Rohglycerin, mit einem Reinheitsgrad von 99,7 % (Angabe der Ölmühle Hamburg AG).

3.1.7 Zusammensetzung untersuchter Substrate

Die im Hinblick auf das Wasserstoffbildungspotential untersuchten Substrate wurden vor dem Einsatz in Laborversuchen auf ihre Zusammensetzung analysiert. Im Einzelnen wurden die Substrate auf die folgenden Parameter untersucht:

- Gehalt an Trockensubstanz TS (DIN 38 414 - S2)
- Glühverlust GV (DIN 38 409)
- Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff C, Stickstoff N und Schwefel S (CNS-2000 Analyser, Leco, USA, Bestimmung von ges. N in Glycerin: Büchi N-Analyser, Schweiz)
- Bestimmung des Wasserstoffgehaltes H (DIN 51900)

Die Ergebnisse dieser Analysen für die eingesetzten Substrate zeigt die folgende Tabelle 3.1.

Außerdem kann für die chemisch bekannten Substanzen Glucose, Stärke und Glycerin das stöchiometrisch vorliegende C- zu H-Verhältnis betrachtet werden:

1. Glucose (C₆H₁₂O₆): C zu H = 6 zu 12 (d.h. 1 zu 2)
2. Stärke (C₆H₁₀O₅): C zu H = 6 zu 10 (d.h. 1 zu 1,7)
3. Glycerin (C₃H₈O₃): C zu H = 3 zu 8 (d.h. 1 zu 2,7)

Demnach besitzt Glycerin als Substrat das beste C/H-Verhältnis im Hinblick auf die biologische Umsetzung von Kohlenstoff zu Biowasserstoff. Die theoretischen Abbauege der drei Substrate werden in Kapitel 2.3.2 beschrieben.

³ parts per million (ppm, englisch für *Teile pro Million*)

Tabelle 3.1: Charakterisierung untersuchter Substrate

Substrat	TS [% FM]	GV [% TS]	oTS [% FM]	C [g/kg TS]	N [g/kg TS]	S [g/kg TS]	H [g/kg TS]
Glucose	100	100	100	485	< 1	< 1	57
Maisstärke	90	100	90	487	< 1	< 1	50
Kartoffelstärke	86	100	86	438	< 1	< 1	62
Zuckerrübe	23	95	22	449	7	< 1	54
Futterrübe	16	92	15	454	13	< 1	55
Steckrübe	9	95	9	570	22	9	n.b.
Kartoffel	18	93	17	447	11	1	n.b.
Mais, frisch	28	97	27	502	23	41	59
Maismehl	86	99	85	476	15	40	56
Maiskörner, getrocknet	91	90	82	483	20	40	57
Rohglycerin	90 ¹⁾	94	85	177	< 1	< 1	70
Reinglycerin	100 ¹⁾	100	100	185	< 1	< 1	67
Pharmaglycerin	99 ¹⁾	100	99	250	< 1	< 1	68

FM = Feuchtmasse, entspricht Originalsubstanz

oTS = organische Trockensubstanz

n.b. = nicht bestimmt

¹⁾ entspricht Substrat wasserfrei, TS als Feststoffparameter nicht zutreffend, da viskose Flüssigkeit

3.1.8 Substratvorbehandlung

Die eingesetzten Substrate Zucker-, Futter-, Steckrübe, Kartoffel und Mais (frisch und getrocknete Körner) wurden vor dem Laboreinsatz aufbereitet, indem sie jeweils gesäubert und mittels eines Häckslers (Speedy Pro, Krups, Solingen, Germany) zerkleinert wurden (\varnothing ca. 3 - 5 mm).

Glucose und Glycerin wurden in Wasser gelöst und den Versuchsgefäßen zugegeben.

Die Substrate Maisstärke, Kartoffelstärke und Maismehl konnten direkt in die Testsysteme eingewogen werden, da sie in Pulverform vorliegen.

3.2 Eingesetzte Inokula

Zur Animpfung des Prozesses wurden sowohl anaerobe Rein- wie auch Mischkulturen verwendet, die im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Die untersuchten Reinkulturen entstammen der Gattung *Clostridium*. Clostridien sind grampositive, stäbchenförmige Bakterien, welche streng anaerob sind, d.h. nur unter Sauerstoffausschluss wachsen, einen fermentativen Energiestoffwechsel betreiben und hitzefeste Endosporen bilden können. Die Endosporen sind bei vielen Arten außerordentlich hitzeresistent, so dass sie bei Temperaturen bis 100 °C mehrere Stunden überleben können. Die Bakterien kommen überall vor (sind ubiquitär), vor allem in Böden und im Verdauungstrakt von Menschen und Tieren. Im Rahmen der fermentativen H₂-Erzeugung werden saccharolytische Clostridien eingesetzt, die Kohlenhydrate (wie Zucker, Zellulose oder Stärke) zu Buttersäure, Aceton, Butanol, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff vergären. [Dworkin et al., 2006]

Die ausgewählten Reinstämme bieten im Gegensatz zur Mischkultur Klärschlamm den Vorteil, dass sie kein Methan bilden, das im Rahmen der H₂-Erzeugung unerwünscht ist. Die Reinkulturen sind demzufolge lediglich an der Aufspaltung der organischen Verbindungen während der Hydrolyse-Phase sowie an der Vergärung der Hydrolyseprodukte während der Versäuerungsphase und der daran anschließenden acetogenen Phase beteiligt (vgl. Kapitel 2.3.2).

3.2.1 Natürliche Mischkultur Klärschlamm

Als Mischkultur wurde ausgefauter Klärschlamm als ein natürlich vorkommendes Inokulum eingesetzt, welches vom Klärwerk Köhlbrandhöft in Hamburg aus dem Zentrifugat des Klärschlammes (sog. Dünnschlamm, TS 2-3 %) entnommen wurde. Die mittlere Zusammensetzung des als Animpfmaterial eingesetzten Klärschlammes zeigt Tabelle 3.2. Demnach liefert der Klärschlamm neben den Mikroorganismen auch wichtige Nährstoffe (wie N und S), was vor allem beim Einsatz reiner Modellsubstrate wie Glucose oder Glycerin für eine erfolgreiche Biogasbildung wichtig ist.

Klärschlamm stellt eine natürlich vorkommende Mischkultur an Mikroorganismen dar. Da Wasserstoff ein Stoffwechselprodukt vieler gärender Mikroorganismen (z.B. der Gattungen *Clostridium*, *Thermoanaerobacter*, *Thermotoga*) ist, sind neben Spezialisten auch natürlich vorkommende Kulturen wie z.B. Klärschlamm in der Lage, Wasserstoff durch Abbau organischer Verbindungen herzustellen. Ubiquitäre Mischkulturen sind im Vergleich zu Reinkulturen in der Regel robuster gegenüber mikrobiellen Verunreinigungen, so dass keine sterilen Versuchsbedingungen nötig sind.

Der Klärschlamm wurde grundsätzlich vor der Inkubation im Wasserbad hitzebehandelt (80 °C, 30 Min.), um wasserstoffproduzierende Bakterienstämme anzureichern (vgl. Kapitel 4.1.1).

Tabelle 3.2: Mittlere Zusammensetzung des eingesetzten Klärschlamm als Inokulum

Inokulum	TS [% FM]	GV [% TS]	oTS [% FM]	C [g/kgTS]	N [g/kgTS]	S [g/kgTS]	H [g/kgTS]
Klärschlamm	2,7	55	1,5	316	41	6	36

FM = Feuchtmasse, entspricht Originalsubstanz

oTS = organische Trockensubstanz

3.2.2 *Thermoanaerobacter keratinophilus* (DSMZ⁴ 14007)

Der thermophile anaerobe Stamm DSMZ 14007 wurde ursprünglich aus Proben isoliert, die hydrothermalen Quellen nahe der Insel São Miguel (Azoren) entstammen. Die Bezeichnung '*keratinophilus*' verweist auf die Eigenschaft, Keratin abbauen zu können. Dies ist insbesondere für die Nahrungsmittel-, Pharma- und Textilindustrie von besonderem Interesse [Riessen et al., 2001]. Eine weitere Eigenschaft des Bakteriums ist die Produktion von Wasserstoff als Folge seiner Stoffwechselaktivität. Das Wachstum von Stamm DSMZ 14007 wurde unter anderem auf den Substraten Hefe-Extrakt, Trypton, Collagen, Gelatine, Stärke, Pectin, Glucose, Fructose, Galactose, Mannose, Pyruvat, Maltose und Cellobiose nachgewiesen. Dabei ist die Zugabe von 0,05 % vol. Hefe-Extrakt und 0,05 % vol. Trypton notwendig [Riessen et al., 2001].

Ein optimales Wachstum des Stammes ließ sich bei einer Temperatur von 70 °C und einem pH-Wert von pH 7,0 feststellen. Verbesserte Wachstumsbedingungen können durch die Zugabe von Thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) erzielt werden [Riessen et al., 2001].

3.2.3 *Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricus* (DSMZ 568)

Dieser thermophile anaerobe Stamm wurde erstmals aus dem Saft von Zuckerrüben isoliert. Als Synonym wird häufig die Bezeichnung *Clostridium Thermohydrosulfuricum* verwendet [DSMZ, 2006].

Das Bakterium gehört zu den saccharolytischen (d.h. Polysaccharide oder Zucker werden bevorzugt) *Clostridien* und ist in der Lage, eine Reihe von Kohlenhydraten wie Glycogen, Stärke, und Pektin in Gärprodukte wie Acetat, Butyrat, Lactat sowie Kohlendioxid und Wasserstoff umzuwandeln [Dworkin et al., 2006]. Optimale Wachstumsbedingungen wurden bei Temperaturen von 65 bis 70 °C festgestellt (Temperaturlimit bei ca. 75 °C) [Zurawski et al., 2004b].

3.2.4 *Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricum* (DSMZ 7021)

Dieses strikt anaerobe Bakterium wurde ursprünglich aus Zwischenprodukten einer Zuckerfabrik isoliert, gilt aber als ubiquitär. Sein pH-Optimum liegt bei 6,9 bis 7,5 [Canganella et al., 1993]. Die Zellen sind gram-variabel und stäbchenförmig und sind

⁴ DSMZ: Deutsche Stammsammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen

generell in der Lage, runde Endosporen zu bilden. Allerdings wird mit *Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricum* Sol 1 auch eine Variante genannt, bei der keine Sporenbildung beobachtet werden konnte. Die für das Zellwachstum optimale Temperatur des Stammes beträgt 65 bis 70 °C. Die Zellen wachsen auf einer Vielzahl von Zuckern und bilden als Abbauprodukte hauptsächlich Essig- und Milchsäure sowie Ethanol [Klingeberg et al., 1990]. In der Literatur werden Bakterien dieses Stammes auch unter der (älteren) Bezeichnung *Clostridium thermohydrosulfuricum* genannt.

3.2.5 *Clostridium stercorarium* subsp. *thermolacticum* (DSMZ 2910)

Dieser strikt anaerobe Stamm wurde aus Kompost isoliert. Die Zellen sind sporenbildende Stäbchen mit Ausmaßen von 2,7-7,7 mal 0,7-0,8 µm. Durch einzelne, seitliche Geißeln sind die Zellen beweglich. Das Temperaturoptimum wird mit 60 bis 65 °C angegeben. Als Substrate können diverse Zucker dienen [Le Ruyet et al., 1985]. Das Bakterium baut Glucose hauptsächlich zu Essig- und Milchsäure sowie Ethanol ab [Fardeau et al., 2001]. Je nach Literatur werden optimale pH-Werte von pH 7,0 [Fardeau et al., 2001] und pH 6,4 bis 7,8 [Canganella et al., 1993] genannt. In Literaturquellen bis 2001 wird der Stamm noch als *Clostridium thermolacticum* geführt.

3.2.6 Isolat *Thermoanaerobacterium hydrogenicum* (A61G)

Der Stamm A61G wurde vom Institut für Technische Mikrobiologie der TUHH aus einem mit Klärschlamm angeimpften Versuch (ATS V2 RK 2, vgl. Kapitel 5.1.2) isoliert. Es handelt sich um einen strikt anaeroben Stamm, der auf Glucose und stärkehaltigen Substraten wächst und dabei verschiedene organische Säuren sowie Wasserstoff produziert. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich um einen neuen Stamm, der zurzeit den Arbeitsnamen *Thermoanaerobacterium hydrogenicum* (A61G) trägt. Er ähnelt dem Stamm *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (DSMZ 571, vgl. Kapitel 3.2.7) zu 95 %, der daraufhin auch in Laborversuchen auf das H₂-Bildungspotential untersucht wurde. Die Einteilung in die Gattung *Thermoanaerobacter* lässt nur vage Schlüsse hinsichtlich Physiologie und anderer Eigenschaften zu.

Zur Ermittlung der optimalen Wachstumstemperatur des neuen Isolats A61G wurde am Institut für Technische Mikrobiologie der TUHH das Wachstum bei 20-100°C und pH 6 getestet. Das Wachstum wurde durch die Messung der optischen Dichte mit dem Spektrophotometer (Schimadzu UV-1602) bei 600 nm bestimmt. Die höchsten Wachstumsraten wurden zwischen 50-60°C erreicht (Abb. 3.3). Aufgrund der Fähigkeit des neuen Stammes, zwischen 40°C und 60°C zu wachsen, kann dieser anaerobe Bakterienstamm als moderat thermophil bezeichnet werden. [Antranikian et al., 2006].

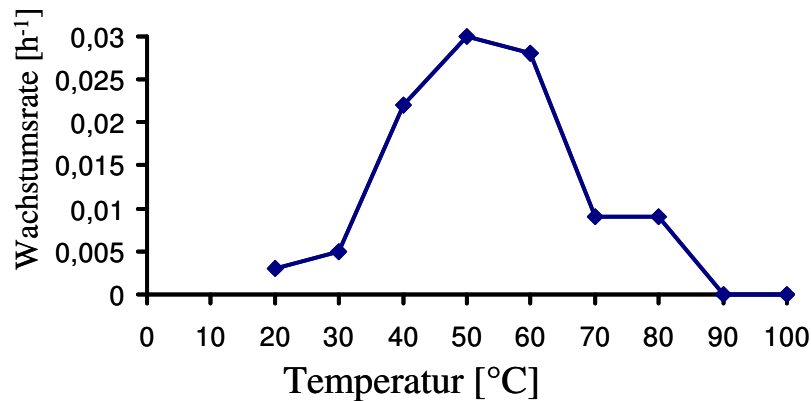


Abbildung 3.3: Temperatureinfluss auf das Wachstum des Isolats *Thermoanaerobacterium* sp. (A61G) bei pH 6 [Antranikian et al., 2006]

3.2.7 *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (DSMZ 571)

Das eingesetzte Bakterium *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* ist ein Clostridium, das zu den Gattungen der Gruppe der sporulierenden Bakterien aus dem Reich der gram-positiven Bakterien gehört. Die vegetativen Zellen sind stäbchenförmig. Sie haben eine Größe von 0,4 bis 0,7 µm * 2,4 bis 16 µm und treten einzeln oder in Paaren auf [Klose, 2000]. Der Stamm ist in der Lage, Kohlenhydrate unter hohen Umgebungstemperaturen zu verstoffwechseln und Ethanol aus Biomasse zu bilden [Desai et. al, 2004].

Die optimale Wachstumstemperatur von *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* liegt zwischen 55 und 62 °C. Es gehört somit zu den thermophilen Bakterien. Geringes, langsames Wachstum findet bei Temperaturen unter 37 °C statt, bei 70 °C wachsen die Bakterien nicht mehr. Der optimale pH-Wert beträgt 6,7 [Cann et. al, 2001].

3.3 Testsysteme

Zur Untersuchung der fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit drei Testsysteme eingesetzt, die im Folgenden näher beschrieben werden. Alle Systeme zur H₂-Erzeugung wurden bei einer thermophilen Prozesstemperatur von 60 °C betrieben. In Kapitel 3.3.4 wird das zur Biomethanerzeugung aus den Reststoffen der Wasserstoffstufe eingesetzte Versuchssystem beschrieben, das bei einer mesophilen Temperatur von 35 °C betrieben wurde.

3.3.1 Sensomat System

Das Sensomat System (Aqualytic, Langen, Germany) stellt ein manometrisches Messsystem dar, bei dem die Datenauswertung über den wechselnden Innendruck erfolgt. Es wird im Batchbetrieb betrieben. Das geschlossene System besteht aus einer Laborflasche (Schott, aus Duran, 500 ml, Mh GL 45, Sh 2 x GL 14), an der drei

Öffnungen angebracht sind und der Sensomatkappe mit eingebautem Infrarot (IR)-Sensor (Abb. 3.4). Die Seitenöffnungen sind mit Septen verschlossen, durch die eine Probenahme von Gas- und Flüssigkeitsproben möglich ist. Die Flasche ist in der Regel mit 100 ml Flüssigkeit (Substrat, Inokulum und Wasser) gefüllt. Um anaerobe Verhältnisse einzustellen, wird die Flasche vor dem Versuchsbeginn mit Stickstoff gespült. Dadurch wird der Sauerstoff aus dem Gasraum der Versuchsgefäße (sog. Headspace) verdrängt. Zur Dreifachbestimmung werden für jeden Teilversuch drei Versuchsgefäße inkubiert, um repräsentative Ergebnisse zu gewährleisten. Daneben werden auch Blindversuche (sog. Blanks) ohne Substrat angesetzt, um die Netto-Produktion an Bio-H₂ aus dem Substrat, ohne eventuelle Produktion aus dem Inokulum selbst, bestimmen zu können.

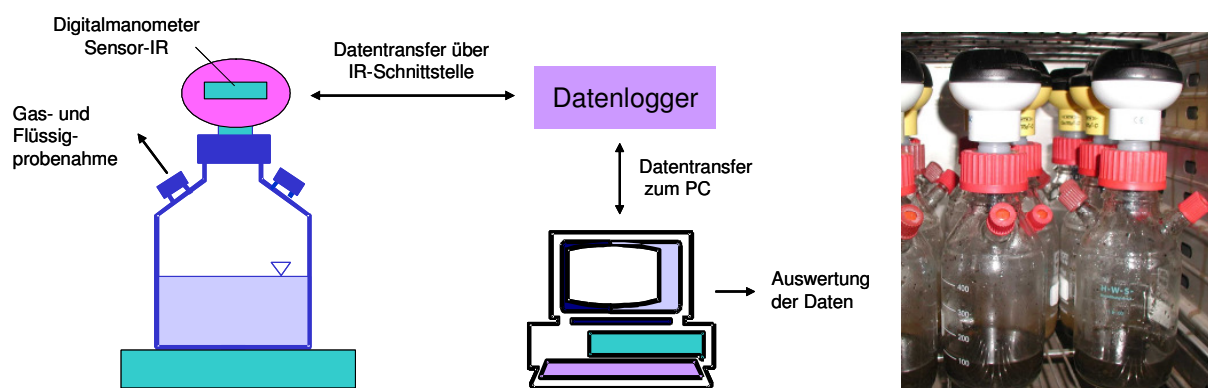


Abbildung 3.4: Schema des Sensomat Systems (links) und Bild der Versuchsgefäße im Temperierofen (rechts)

Zur Einstellung thermophiler Prozessbedingungen werden die befüllten Flaschen bei 60 °C in einen Temperierofen gestellt (s. Abb. 3.4, rechts). Bei der Umsetzung des Substrats durch die Mikroorganismen entsteht Gas, das sich im Headspace sammelt und dadurch die Innendruckverhältnisse des Systems verändert. Die Sensomat-kappe kann diesen Druck messen und speichern. Über den IR-Sensor können die Druckdaten auf ein Handauslesegerät (Datenlogger) übertragen werden. Mit diesem können auch aktuelle Druckdaten angezeigt werden. Über eine RS 232 Schnittstelle können die Daten mit einem Transferkabel aus dem Datenlogger auf einen PC überführt werden, wo diese in ein Auswertungsprogramm importiert werden können (vgl. Abb. 3.4).

Um die Prozessbedingungen zu kontrollieren, werden täglich Gas- und Flüssigkeitsproben entnommen, die auf die Gaszusammensetzung und den pH-Wert untersucht werden. Die Gaszusammensetzung wird mit Hilfe eines Gaschromatographen bestimmt, der Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Stickstoff und Methan analysieren kann (s. Kapitel 3.5.1). Der pH-Wert wird mit pH-Papier abgeschätzt, da eine pH-Elektrode aufgrund des geschlossenen Systems nicht verwendet werden kann (vgl. Kapitel 3.5.2). Des Weiteren werden vor und nach jeder Gasentnahme die aktuellen

Druckwerte ermittelt. Die Biogas- und Wasserstoffproduktion kann aus der Differenz zwischen Ausgangsdruck und aufgezeichneten Druck, sowie der Gaszusammensetzung berechnet werden.

3.3.2 Anaerobes Testsystem ATS

Das Anaerobe Testsystem ATS ist ein volumetrisches Messsystem, bei dem die Gasproduktion über Trommelgaszähler erfasst wird. Es besteht aus vier parallel betreibbaren 6 l-Glasreaktoren, die mit Glasdeckeln verschlossen sind. In diesen Deckeln befinden sich fünf Öffnungen, in denen ein Temperaturfühler, der Gasausgang, der Umwälzeingang und zwei Probenahmemöglichkeiten integriert sind (s. Abbildung 3.5 und 3.6). In einer semikontinuierlichen Versuchsreihe (ATS V5, s. Kapitel 5.1.5) wurden zusätzlich in zwei Reaktoren ca. 10 cm stark Füllkörper aus Kunststoff (Abb. 3.7) zugegeben, um eine Biomasseanreicherung zu untersuchen.

Jeder Reaktor ist in der Regel mit 5 l Medium (Substrat, Inokulum und Wasser) befüllt. Um eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten, wird das Medium am Boden des Reaktors über eine Schlauchpumpe abgezogen und über den Deckel wieder zugeführt. In den Pumpenkreislauf ist eine pH-Messstelle integriert, in der der pH-Wert mit einer Elektrode gemessen wird. Um anaerobe Verhältnisse einzustellen, wird der Reaktor vor dem Versuchsbeginn mit Stickstoff begast. Dadurch wird der Sauerstoff aus dem Headspace verdrängt. Zur Einstellung thermophiler Prozessbedingungen werden die Reaktoren im Wasserbad (in der Regel bei 60 °C) betrieben. Die Oberfläche des Wasserbads wird mit Kunststoffkugeln abgedeckt, um Verdunstungsverluste zu verringern. Über den Deckel wird ein Temperaturfühler im Medium befestigt, der die Reaktorinnentemperatur misst. Das durch den mikrobiologischen Abbau des Substrats produzierte Biogas wird über den Deckel abgeführt, vom Trommelgaszähler erfasst und dann in Gasbeuteln aufgefangen. Durch die Ableitung des produzierten Biogases herrscht in dem System weitestgehend kein Überdruck, was einen positiven Einfluss auf biochemische Prozesse hat. Zur Kontrolle der Prozessbedingungen werden täglich die Gaszusammensetzung, der Gaszählerstand, der pH-Wert, die Reaktorinnentemperatur und die Wasserbadtemperatur ermittelt. Die Gasproben werden über die mit einem Septum geschlossenen Deckelöffnungen genommen und mittels Gaschromatographie auf ihre Gaszusammensetzung analysiert (vgl. Kapitel 3.5.1). Flüssigproben können über die im Umwälzkreislauf integrierte Anstechstelle genommen werden. Das Testsystem ATS kann neben dem Batchbetrieb auch semikontinuierlich betrieben werden. Dazu wird mittels der Schlauchpumpen des Umwälzkreislaufes Substrat ab- und zugeführt.

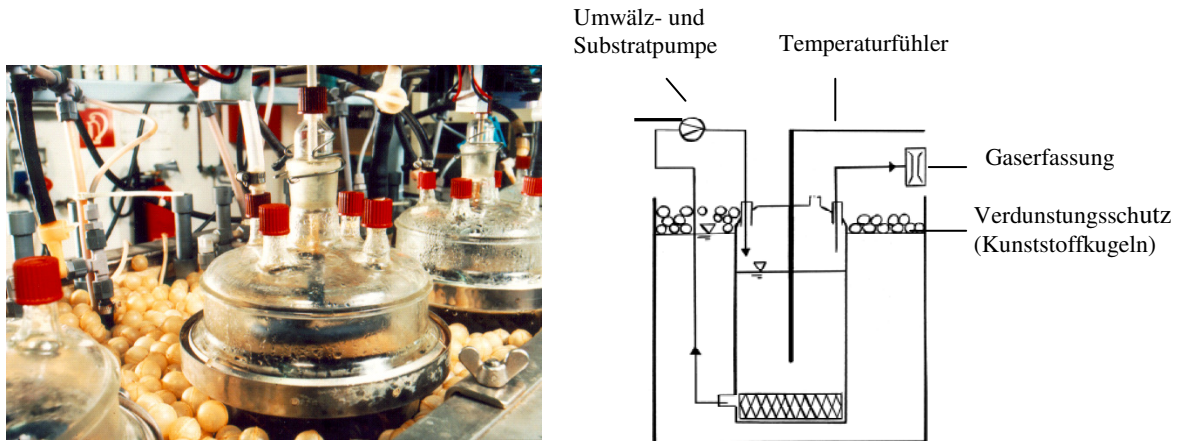


Abbildung 3.5: Anaerobes Testsystem ATS

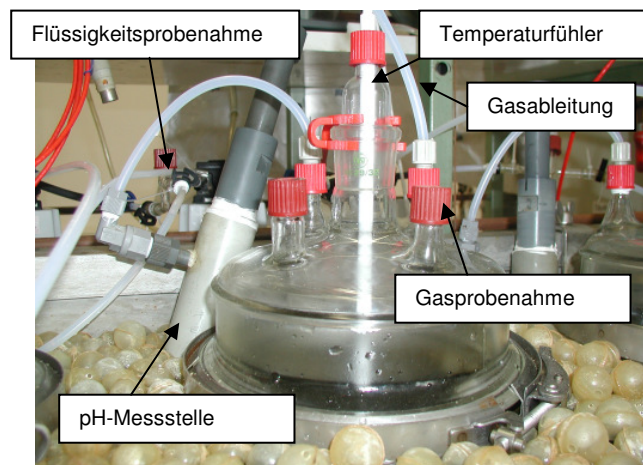


Abbildung 3.6: Detailansicht des Anaeroben Testsystems ATS



Abbildung 3.7: Füllkörper aus Kunststoff

3.3.3 Testsystem Bioreaktor

Parallel zu den Versuchen im Sensomat- und Anaeroben Testsystem wurde ein Testsystem bestehend aus einem 30 l Bioreaktor mit Regel- und Steuerkonsole, Dampferzeuger (jeweils Bioengineering, Wald, Schweiz), Gasmessschrank und Messwertrechner eingesetzt (s. Abb. 3.8 und 3.9). Das Testsystem ermöglichte ein Scale-Up (30 l) der Versuche gegenüber dem Sensomat- (500 ml) und Anaeroben

Testsystem (6 l) sowie eine kontinuierliche Substratbeschickung, Erfassung und Steuerung des pH-Wertes und eine Online-Gasanalytik.

Der Bioreaktor stellt apparatetechnisch gesehen einen Rührkessel dar (Continuous Stirred Tank Reactor CSTR, auch Chemostat bezeichnet). Der Rührer wird über einen Motor kontinuierlich betrieben, seine Geschwindigkeit kann über eine Regelungseinheit eingestellt werden. Um eine Schaumbildung während der Fermentationsversuche zu vermeiden, wird der Rührer bei geringen Umdrehungen von etwa 100 U/min betrieben. Um anaerobe Bedingungen einzustellen, wird der Reaktor mit Stickstoff begast.

Im unteren Teil des Reaktors sind eine explosionsgeschützte pH- und Redoxelektrode eingebaut, die kontinuierlich Werte übermitteln, die über das Programm BioLogg aufgezeichnet werden. Über die Steuerkonsole ist ein pH-Regler (s.u.) angeschlossen, so dass der pH-Wert automatisch konstant gehalten werden kann. Dazu werden Pumpen angesteuert, die Säure (Phosphorsäure H_3PO_4) oder Lauge (Natronlauge $NaOH$) zudosieren.

Über einen Temperaturfühler am Boden des Reaktors wird die Innentemperatur überwacht. Weicht sie vom Sollwert ab, werden über die Steuerkonsole Ventile angesprochen, die die Dampfleitung zum Dampferzeuger oder die Kaltwasserleitung öffnen. Alternativ kann die Temperaturregelung über einen Thermostaten erfolgen, der Wasser durch den Mantel des Reaktors zirkuliert.

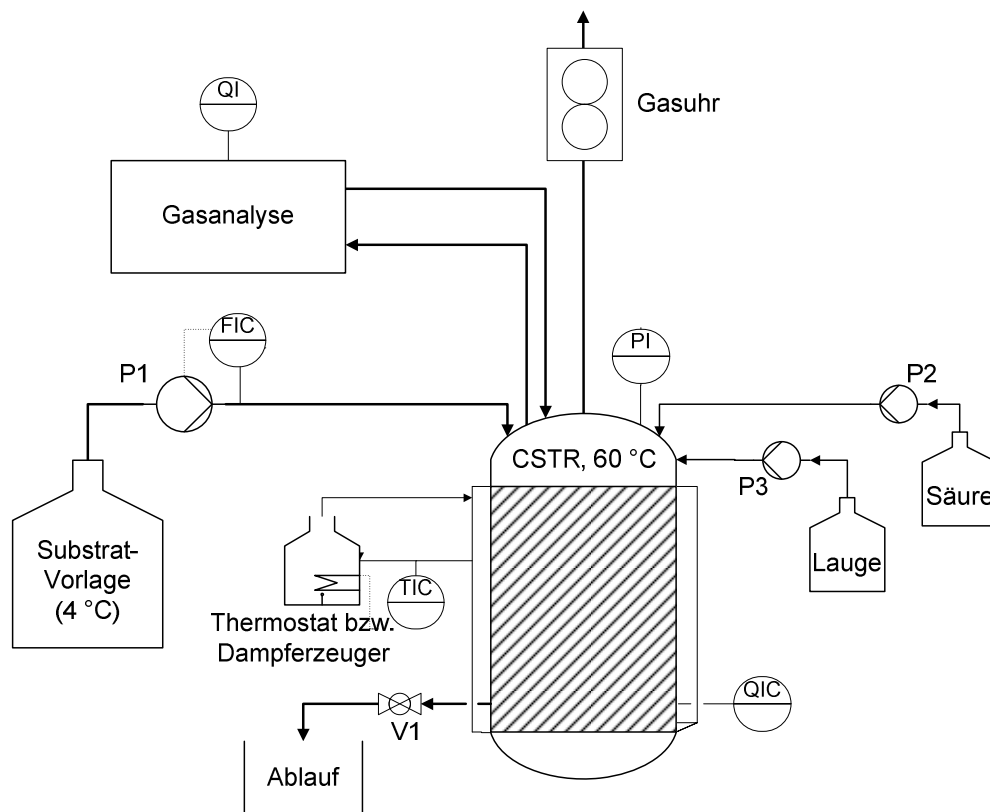


Abbildung 3.8: Anlagenfließbild des Wasserstoff-Bioreaktors

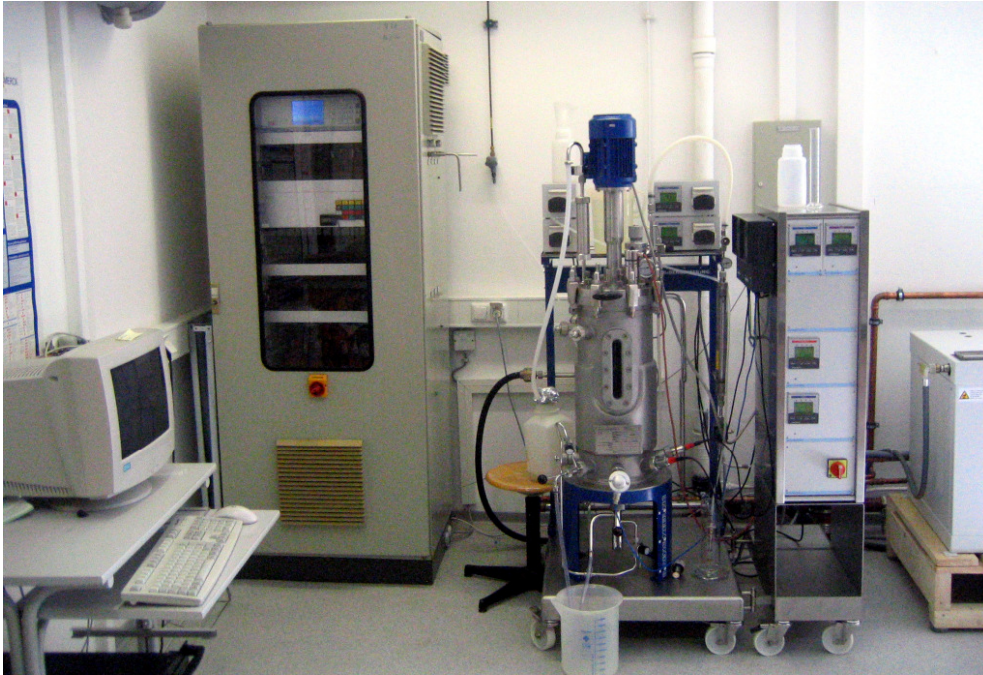


Abbildung 3.9: Foto des Testsystems bestehend aus Messwertrechner, Gasmessschrank, Bioreaktor, Regel- und Steuerkonsole sowie Dampferzeuger (von links nach rechts)

Über eine in der Drehzahl regelbare Pumpe erfolgt eine automatische Substratzufuhr. Über einen passiven Ablauf wird Substrat abgeführt. Dieser funktioniert nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren, bei dem sich der Füllstand in beiden Röhren angleicht. Wird an einer Seite neue Flüssigkeit dazugegeben, läuft diese an der anderen Röhre hinaus, so dass ein konstanter Füllstand erreicht wird.

Für den kontinuierlichen Betrieb mit realen Substraten (z.B. Mais) wurde das Testsystem um einen Substratvorlagebehälter ergänzt. Dieser wurde in einen Kühltank (ca. 4 °C) eingebaut, um eine Vorgärung im Vorlagebehälter zu verhindern. Außerdem wurde die Vorlage gerührt, um eine einheitliche Substratzufuhr zu gewährleisten.

Die Messung der Gaszusammensetzung erfolgt über eine Online-Gasanalyse der Firma Sick Maihak. Die Gasanalyse ist mit dem Bioreaktor über einen Filter im Kreislauf verbunden, so dass die Gaszusammensetzung kontinuierlich erfasst wird. Eine interne Pumpe saugt Gas aus dem Reaktor an, leitet es über die eingebauten Messelemente und dann in den Reaktor zurück. Nachgewiesen werden können Wasserstoff (Messelement THERMOR), Sauerstoff (OXOR), Kohlendioxid und Methan (beide FINOR). Das produzierte Gas wird über eine Trommelgaszähler (Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG, Bochum) sowie einem Pendelgaszähler (Eigenbau des Instituts) erfasst und dann in die Abluft geleitet, so dass das System weitestgehend drucklos ist.

Die Regelung des Bioreaktors erfolgt mittels Intelligent Front Module (IFM) der Fa. Bioengineering, Wald, Schweiz. IFM ist ein PID⁵-Regler, der zur Messung und Regelung verschiedener physikalischer Größen eingesetzt wird. Im vorliegenden Fall erfolgt mittels IFM die Messung und Regelung der Parameter Drehzahl, Temperatur, pH-Wert und Redoxpotential.

Jedes Gerät besteht aus dem eigentlichen Regler (IFM-Modul) und einem dazugehörigen graphikfähigen Display-Modul. Alle Funktionen wie z.B. Parametrierung oder Kalibrierung werden über eine Menüsteuerung am Display-Modul ausgeführt. Es besteht die Möglichkeit zur Abfrage verschiedener statistischer Informationen wie Ergebnis- und Kalibrierprotokolle, zum Aufzeichnen von Graphiken und zur Durchführung von Funktionstests. Eine schematische Darstellung des Bioreaktors ist im Anhang 11.1, Abbildung 11.1 dargestellt.

Die Messdaten der Regel- und Steuerkonsole, der Gasanalyse und des Pendelgaszählers werden über ein LabView-Programm an eine Datei übergeben und gespeichert.

Die technischen Daten des beheizbaren Bioreaktors sind nachfolgend noch einmal zusammengefasst:

- Laborfermenter, in situ vollsterilisierbar, 30 Liter (20 Liter Arbeitsvolumen), Doppelmantel zur Temperierung,
- Antrieb von oben, 50-1500 rpm, Rührwerk mit 2 höhenverstellbaren Scheibenrührern,
- Temperaturregelung bis 150 °C (Dampf-Wärmetauscher),
- pH-Regelung, sterilisierbare Elektrode, pH-Regler zur Ansteuerung der Säure- und Laugezugabe,
- Redox-Regelung, sterilisierbare Elektrode, Redox-Regelung zur Ansteuerung einer Dosierpumpe,
- Niveautauschrohr bzw. passiver Substratablauf für den kontinuierlichen Betrieb,
- zwei Schlauchpumpen mit fester Drehzahl (für pH-Regelung),
- zwei Schlauchpumpen mit variabler Drehzahl (für Substratzu- und -abfuhr),
- Elektro-Dampferzeuger: 15 kW Heizleistung zur Erzeugung von ca. 20 kg/h Dampf

Nach dem Aufbau und der Inbetriebnahme wurden verschiedene Vorversuche im Bioreaktor durchgeführt. Dabei wurden u.a. Pumpenkennlinien aufgenommen, die pH-Regelung getestet und Verdunstungsverluste bei der Sterilisation ermittelt. Außerdem wurden Dichtigkeitsprüfungen durchgeführt.

⁵ Proportional-Integral-Differential Regler

Tabelle 3.3: Zusammensetzung des Mediums für den Sterilttest

Trypton	10 g/l
Hefeextrakt	5 g/l
NaCl	10 g/l
Resazurin	1 mg ¹⁾ /l
Desmophen	0,2 ml/l
H ₂ O _{dest.}	1000 ml/l

¹⁾ 100 µl/l einer 1% Lösung

Beim Einsatz von Reinkulturen als Inokulum musste die Sterilität des Bioreaktors gewährleistet werden, so dass ein Sterilttest bei 37 °C durchgeführt wurde. Der Fermenter wurde mit einem Vollmedium (Tabelle 3.3) gefüllt und mit Stickstoff begast, um anaerobe Bedingungen einzustellen. Resazurin ist ein Redoxindikator, mit dem das anaerobe Milieu im Reaktor überprüft werden kann. Dringt Sauerstoff in das System ein, färbt sich die Lösung durch eine Reaktion des Indikators rosa. Desmophen 3600 ist ein Antischaummittel.

Anschließend wurde das Medium sterilisiert und der Versuch eine Woche bei optimalen Wachstumsbedingungen betrieben, um die Sterilisation zu überprüfen und eventuelle Kontaminationen nachzuweisen. Der Versuch wurde bei einer geringen Drehzahl des Rührers (ca. 100 rpm) betrieben, da hohe Drehzahlen die Schaumbildung begünstigen.

Während und nach dem Versuchszeitraum von einer Woche konnten keine Kontaminationen und Sauerstoffeinträge beobachtet werden. Der Reaktor war somit gasdicht und die Sterilisation erfolgreich.

3.3.4 Rührreaktor zur Methanherzeugung

Eine Möglichkeit, die in der Wasserstoffstufe entstandenen Gärrückstände, die überwiegend aus organischen Säuren bestehen, weiter zu behandeln, ist sie als Substrat einer nachfolgenden Methanproduktionsstufe zuzuführen (s. Kapitel 7). Für diese Methanversuche wurde ein kontinuierlich gerührter Reaktor mit einem Arbeitsvolumen von 20 l und einem Gesamtvolumen von 36 l verwendet (Abb. 3.10 und 3.11). Der Methanreaktor stellt apparatetechnisch gesehen einen Rührkessel dar (Continuous Stirred Tank Reactor CSTR). Der Kreuzbalkenrührer wird über einen Motor angetrieben und kann nur bei einer konstanten Rührgeschwindigkeit betrieben werden. Der doppelwandige Methanreaktor steht in einem beheizten Klimaraum (35 °C). Um eine gleichmäßige Temperatur im Reaktor zu gewährleisten, wird er zusätzlich beheizt. Über einen Temperaturfühler (PT-100) wird die Reaktortemperatur überwacht.

Die Zugabe von Substrat erfolgt entweder mittels einer Schlauchpumpe (Fa. Herbert Saier GmbH, Schlauchpumpe Concept 9911/15-Ti, 250 ml/min) oder über einen

Trichter. Zur Substratentnahme wird der Gärrest über ein Bodenablassventil abgelassen und täglich auf seinen pH-Wert bestimmt.

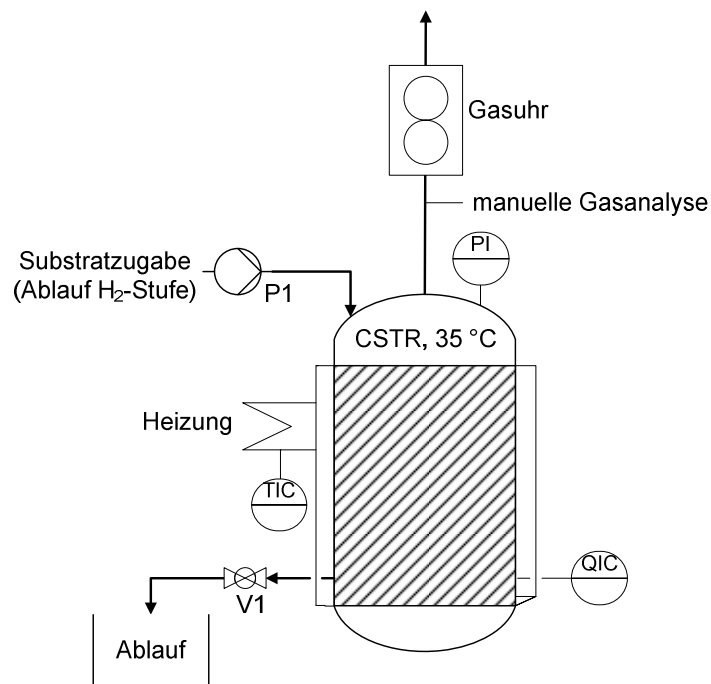


Abbildung 3.10: Anlagenfließbild des Methanreaktors

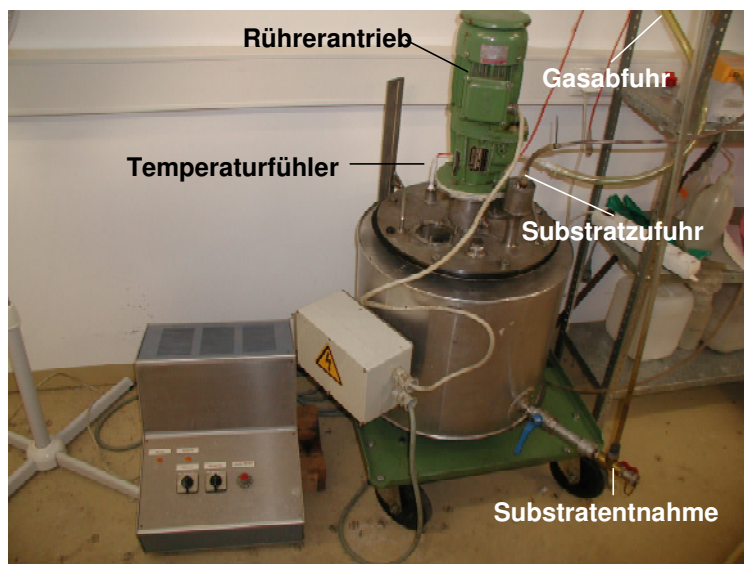


Abbildung 3.11: Foto des Rührreaktors zur Methanherzeugung

Das produzierte Biogas wird in einem Gasbeutel aufgefangen und sein Volumen mittels eines Gaszählers (Fa. Ritter Apparatebau GmbH) bestimmt. Alternativ kann das produzierte Gasvolumen auch über einen Trommelgaszähler erfasst werden. In der Gasleitung ist eine Probenahmestelle für die Entnahme von Gasproben zur Bestimmung der Gaszusammensetzung integriert.

3.4 Mikrobiologische Methoden

Die Isolierung, Kultivierung, Adaption und Quantifizierung von Mikroorganismen wurden am Institut für Technische Mikrobiologie der TUHH durchgeführt. Im Folgenden werden die wichtigsten mikrobiologischen Labormethoden kurz erläutert.

3.4.1 Nährmedium

Wasser ist die Grundvoraussetzung für das Wachstum von Mikroorganismen. Darüber hinaus sollten alle Elemente, die an dem Aufbau der Zellsubstanz beteiligt sind, in Form verwertbarer Verbindungen in einem Nährmedium vorhanden sein. Zu diesen Elementen gehören unter anderem die Makroelemente wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Natrium etc. sowie die so genannten Mikro- oder Spurenelemente wie beispielsweise Mangan, Zink, Kupfer und Nickel [Schlegel, 1992]. Somit erfolgte die Reaktivierung und Anreicherung der Reinkulturen in den jeweiligen von der DSMZ⁶ empfohlenen Standardnährmedien. Ein Liter des für die jeweilige Bakterienkultur verwendeten Nährmediums setzte sich aus den in Anhang 11.1, Tabelle 11.1 aufgeführten Verbindungen zusammen.

Wie der Tabelle 11.1 zu entnehmen ist, enthielten die verwendeten Nährmedien neben anorganischen auch organische Bestandteile (Pepton, Cystein, Trypton, Saccharose), die den Mikroorganismen neben dem eigentlichen Substrat auch als Kohlenstoffquelle zur Verfügung standen. Somit wurde exemplarisch eine Testreihe zur Untersuchung des Einflusses der organischen Bestandteile im Nährmedium auf die biologische Wasserstofferzeugung durchgeführt (s. Kapitel 4.5.1).

Beim Einsatz von Klärschlamm als Inokulum ist bereits eine Vielzahl von Nährstoffen enthalten. Die Untersuchung eines Nährmediums ergab, dass beim Einsatz von Klärschlamm keine weiteren Nährstoffe zugegeben werden müssen.

3.4.2 Reaktivierung und Adaption der Reinkulturen

Mit Ausnahme des Isolats A61G wurden alle Reinkulturen von der Deutschen Stammsammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ) im gefriergetrockneten Zustand bezogen. Nach der Lösung im Nährmedium konnten die Bakterien zur Inkubation in die Serumflaschen injiziert werden.

Um die Adaption der Bakterien an die für die Versuche vorgesehenen Substrate bzw. Substrat-Konzentrationen sicherzustellen, wurden die Bakterien vor dem Versuchsbeginn jeweils dreimal auf das Medium (Nährmedium und Substrat) überimpft. Zuvor wurde das Medium mit Stickstoff begast und bei 121 °C sterilisiert.

Die Überimpfung (jeweils 0,5 ml Kulturlösung) und Inkubation erfolgte in Serumflaschen (20 ml aktives Volumen mit 0,2 g Glucose bzw. Substrat in einer Konzentration von 20 g oTS/l). Diese Flaschen wurden dann bei 60 °C in einem

⁶ DSMZ: Deutsche Stammsammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen

Trockenschrank inkubiert. Mit Hilfe eines Mikroskops des Typs Axioskop (Zeiss, Jena) wurden bei 400-facher Vergrößerung täglich Zahl und Zustand der Zellen kontrolliert. In der Regel bildeten sich dabei nach ein bis zwei Tagen gesunde Kulturen aus. Diese wurden dann in frische Flaschen überimpft und weiter inkubiert. Sobald sich auf diese Weise hinreichend adaptierte Kulturen auf der Substratkonzentration von 20 g oTS/l gebildet hatten, wurden daraus zusätzlich 100 ml-Flaschen mit höheren Substratkonzentrationen von 30 und 40 g oTS/l beimpft und hier wie zuvor verfahren.

Die Serumflaschen der dritten Überimpfung wurden nach einem Tag Inkubation (60 °C) in einem Kälteraum (4 °C) bis zur Animpfung der Versuchsreaktoren (630 ml Schott-Flaschen) konserviert.

3.4.3 Bestimmung des Zellwachstums

In Versuchen mit Reinkulturen wurde direkt nach dem Beimpfen und anschließend alle 1-4 d die Zellzahl bestimmt. Dazu wurden Proben von jeweils 0,2 ml Flüssigkeit gezogen und mittels Zählkammern (Neubauer, Deutschland) mit einer Tiefe von 0,02 mm und einer Fläche von 0,0025 mm² je Kleinquadrat bei 400-facher Vergrößerung ausgezählt. Dabei wurden jeweils alle 16 Kleinquadrate für ein Großquadrat und insgesamt vier der 16 Großquadrate für jede Probe betrachtet. Abhängig von Zellzahl, Substratart und -konzentration war es teilweise nötig, die Proben um einen Faktor von bis zu 1/20 mit Wasser zu verdünnen. Die Zellzahl pro ml berechnet sich dann mit dem bekannten Volumen je Kleinquadrat gemäß der Formel 3.1.

$$Z = \frac{Z_s * 2 * 10^7}{f_{Verd.} * 64} \quad (3.1)$$

mit: Z = Zellzahl pro ml
 Z_S = Summe der Zellen in 4 Großquadraten
 f_{Verd.} = Verdünnungsfaktor

3.5 Analytische Methoden

3.5.1 Analytik der Gasphase

Die erfasste Gasproduktion im jeweiligen Testsystem wurde unter Berücksichtigung von Temperatur, Luft- und Wasserdampfdruck auf ein Gasvolumen V_N unter Normbedingungen (0 °C, 1013 mbar) umgerechnet (Gleichung 3.2).

$$V_N = \frac{V \times T_N \times (p_L - p_W)}{T \times p_N} \quad (3.2)$$

mit: V_N = Normvolumen bei T_N und p_N [NI oder NmI]
 V = Volumen [l oder ml]

T_N = Normtemperatur [273,15 K = 0 °C]

T = Umgebungstemperatur [K]

p_L = Umgebungs-/Luftdruck [mbar]

p_W = Wasserdampfdruck [mbar]

p_N = Normdruck [1013,25 mbar]

Die Gaszusammensetzung wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen (HP 5890 Series II, Agilent, Waldbronn) mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert. Es wurden die Permanentgase Wasserstoff, Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickstoff und Methan bestimmt. Eine Analyse der Gasphase auf Spurenstoffe (wie z.B. H_2S , CO) wurde nicht durchgeführt. Die Entnahme der Gasproben erfolgte durch das Septum der Versuchsgefäße mit einer gasdichten 1 ml- bzw. 5 ml-Glasspritze (Hamilton, Bonaduz).

Für das Versuchssystem Bioreaktor wurde eine Online-Gasanalyse der Firma Sick Maihak verwendet, dessen Messelemente Wasserstoff (THERMOR), Kohlendioxid (FINOR), Methan (FINOR) und Sauerstoff (OXOR) erfassen können. Die Gasanalyse ist mit dem Bioreaktor verbunden, so dass kontinuierlich Gasdaten über eine LabView-Steuerung ausgelesen und aufgezeichnet werden.

Die spezifische Gasproduktion pro Gramm organische Trockensubstanz (oTS) wurde auf die Substratmasse und den oTS- Gehalt des Substrates bezogen [Nml/g oTS].

Bei der gewählten Versuchstemperatur von 60 °C sollte die erhöhte Kohlendioxidlöslichkeit (0,7 g CO_2 /l H_2O bzw. 1,38 l CO_2 /l H_2O) beachtet werden. Die Löslichkeiten von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff liegt dagegen im Milligrammbereich pro Liter Wasser und können somit vernachlässigt werden. Die gemessenen CO_2 -Konzentrationen im produzierten Biogas sind somit kleiner als die tatsächlich gebildeten CO_2 -Mengen, da sich ein Teil des Kohlendioxids in der Flüssigphase löst. Dementsprechend sind die prozentual bestimmten H_2 -Anteile höher als die tatsächlichen. Das stöchiometrisch maximal mögliche H_2 - zu CO_2 -Verhältnis bei der Vergärung von Glukose beträgt 2 mol zu 1 mol (s. Gl. 2.5, Kapitel 2.3.2), so dass mit Berücksichtigung der CO_2 -Löslichkeit Wasserstoffkonzentrationen über 67 % theoretisch nicht möglich sind.

3.5.2 Analytik der Flüssigphase

Eine Übersicht der durchgeführten Analysen der Flüssigphase der Testsysteme zeigt Tabelle 3.4. Die Bestimmung des pH-Wertes in der flüssigen Phase der Versuchsgefäße erfolgte täglich sowie zu Beginn und am Ende jeder Versuchsreihe. Im Sensomat System musste auf die Verwendung eines pH-Meters verzichtet werden, da es sich um ein geschlossenes System handelt. So wurden täglich mittels einer Spritze wenige Tropfen der Kulturlösung entnommen und der pH-Wert mittels Indikator-pH-Papier (Sigma-Aldrich, Schleicher & Schuell, Dassel) bestimmt.

Tabelle 3.4: Durchgeführte Analysen der Flüssigphase

Analyse	Verfahren/Geräte
pH (Sensomat System)	Indikator-pH-Papier (Sigma-Aldrich, Schleicher & Schuell, Dassel)
pH (ATS und Bioreaktor)	DIN 38 404-C5
Redoxpotential	DIN 38 404-C6
CSB	DIN 38 404 H4 1- 2
DOC	DIN EN 1484
HCO ₃	DIN 38 409 – H21
Leitfähigkeit	DIN 38 404 – C8 (LF 539, WTW, Weilheim)
NH ₄ -N	Ammoniumelektrode (pX 2000, WTW, Weilheim)
TOC	DIN EN 1484
VFA (total)	DIN 38 409 – H 21
Zusammensetzung der VFA	HPLC (High Performance Liquid Chromatography, HP Serie 1100)

Im Versuchssystem ATS, dem Bioreaktor sowie vor Beginn und nach Beendigung der Versuchsreihen im Sensomat System wurde der pH-Wert nach DIN 38 404-C5 mit einem pH-Meter gemessen.

Die Flüssigphase der Testsysteme wurde ungefähr einmal pro Woche sowie nach dem Versuchsende auf flüchtige kurzkettige Fettsäuren (Volatile Fatty Acids VFA) analysiert. Die Messung erfolgte mittels HPLC (High Performance Liquid Chromatography, HP Serie 1100) mit einem UV-Detektor. Es wurden die Parameter Citronensäure, Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, i-Buttersäure, n-Buttersäure, i-Valeriansäure, n-Valeriansäure, Hexansäure bestimmt.

Am Ende jeder Versuchsreihe wurden die Parameter TOC, DOC, Leitfähigkeit, Redoxpotential und Ammonium bestimmt.

3.5.3 Analytik der Feststoffphase

Die eingesetzten Substrate sowie der als Inokulum eingesetzte Klärschlamm wurden auf die in Tabelle 3.5 aufgeführten Parameter untersucht.

Tabelle 3.5: Durchgeführte Analysen der Feststoffphase

Analyse	Verfahren/Geräte
Trockensubstanz TS	DIN 38 414 - S2
Glühverlust GV	DIN 38 409
Gehalt an C, N, S	CNS-2000 Analyzer, Leco, USA
Gehalt an ges. N im Glycerin	Büchi N-Analyser, Schweiz
Gehalt an H	DIN 51900

3.6 Verfahrenstechnische Betriebsgrößen

Im Folgenden werden wichtige Parameter einer Anaerobanlage definiert. Diese Betriebsgrößen sollen eine ökonomische Auslegung einer Vergärungsanlage ermöglichen. Dabei wird in der Regel nicht ein vollständiger biologischer Abbau und somit eine maximale Biogasausbeute angestrebt, sondern ein wirtschaftlich angemessener Organikabbau (d.h. möglichst kurze Verweilzeiten, hoher Substratumsatz, geringer Bedarf an Zusätzen). Innerhalb ökonomisch vorgegebener, individueller Grenzen sollte eine Anlage also dahingehend ausgelegt werden, dass durch die Wahl geeigneter Betriebsbedingungen eine mit vertretbarem Aufwand maximale Biogasbildung erreicht wird.

Hydraulische Verweilzeit (HRT)

Die wichtigsten charakteristischen Parameter kontinuierlicher Versuche sind in erster Linie die Verweilzeit und die Raumbelastung. Die mittlere Verweilzeit HRT (hydraulic retention time) gibt an, wie lange ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen in einem Reaktor "verweilt". Sie wird berechnet aus dem Quotienten des aktiven Reaktorvolumens V_R zum zugeführten Volumenstrom Q_{zu} (s. Gleichung 3.3).

Die optimale Verweilzeit muss so gewählt werden, dass nicht mehr Bakterien aus dem Fermenter abgeführt werden, als dem Fermenter zugeführt werden oder im Fermenter nachwachsen können. Die nachwachsende Bakterienkonzentration ist dabei abhängig vom Reaktorvolumen, von den vorhandenen und zugeführten Bakterienkonzentrationen und deren Wachstumsfaktoren.

$$HRT = \frac{V_R}{Q_{zu}} \quad (3.3)$$

mit: HRT = mittlere/hydraulische Verweilzeit (hydraulic retention time) [d]
 V_R = aktives Reaktorvolumen [m^3] oder [l]
 Q_{zu} = zugeführter Volumenstrom [m^3/d] oder [l/d]

Organische Raumbelastung (B_R)

Die Raumbelastung B_R ist der Quotient aus organischer Fracht und dem Rauminhalt (Volumen) des Reaktors (s. Gleichung 3.4). Sie ist daher eine frachtbezogene Bemessungsgröße und dient als Auslegungs- und Vergleichsgröße. Sie beschreibt die "Belastung" des Anlagenvolumens (Raum). Vereinfacht ausgedrückt ist die Raumbelastung die Zulaufkonzentration c_{zu} bezogen auf die Verweilzeit HRT der Flüssigkeit im Reaktor. Zu geringe Raumbelastung führt zu einer ungenügenden Anlagenauslastung, und zu hohe Raumbelastung gefährdet den Gärprozess.

$$B_R = \frac{Q_{zu} \times c_{zu}}{V_R} = \frac{c_{zu}}{HRT} \quad (3.4)$$

mit: B_R = Raumbelastung [kg/(m³*d)] oder [g/(l³*d)]
 Q_{zu} = zugeführter Volumenstrom [m³/d] oder [l/d]
 c_{zu} = Konzentration der organischen Fracht im Zulauf [kg/m³] oder [g/l]
 V_R = aktives Reaktorvolumen [m³] oder [l]
HRT = mittlere Verweilzeit (hydraulic retention time) [d]

Spezifische Wasserstoffausbeute (Y_{H_2})

Die spezifische Wasserstoff- bzw. Biogasausbeute wird in Beziehung zur zugeführten organischen Trockensubstanz gesetzt und in [l/kg oTS] angegeben. Sie ist in erster Linie von den Betriebsparametern, der Substratart, Reaktortemperatur und hydraulischen Verweilzeit abhängig. Die spezifische Wasserstoffausbeute wird berechnet aus dem Quotienten des produzierten Wasserstoffstroms in Normlitern (s. Gl. 3.2, Kapitel 3.5.1) zum zugeführten organischen Trockensubstanzstrom im Reaktorzulauf (s. Gleichung 3.5).

$$Y_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2}}{\dot{m}_{oTS, zu}} \quad (3.5)$$

mit: Y_{H_2} = spezifische Wasserstoffausbeute [NI H₂/kg oTS]
 \dot{V}_{H_2} = produzierten Normliter-Wasserstoffstrom [NI H₂/d]
 $\dot{m}_{oTS, zu}$ = organischen Trockensubstanzstrom im Zulauf [kg oTS/d]

Wasserstoff-Umsatz (X_{H_2})

Zur Beurteilung der Wasserstoffproduktion und Gegenüberstellung verschiedener Betriebsvarianten (vgl. Kapitel 6) ist es sinnvoll, die erzielten Werte der spezifischen Wasserstoffausbeute Y_{H_2} [NI H₂/kg oTS] mit der stöchiometrisch möglichen Ausbeute $Y_{stöch}$ (s. Gl. 3.7-3.9) gegenüberzustellen. Dieser Wert wird als H₂-Umsatz X_{H_2} bezeichnet und in [%] angegeben (s. Gl. 3.6).

$$X_{H_2} = \frac{Y_{H_2}}{Y_{stöch}} \times 100 \quad (3.6)$$

mit: X_{H_2} = Wasserstoff-Umsatz [%]
 Y_{H_2} = spezifische Wasserstoffausbeute [NI H₂/kg oTS]
 $Y_{stöch}$ = stöchiometrisch mögliche Wasserstoffausbeute [NI H₂/kg oTS], s. Gl. 3.7-3.9

Die stöchiometrisch mögliche Wasserstoffausbeute $Y_{stöch}$ ist von dem Fermentationsendprodukt und der Molmasse des Substrats abhängig. Das Molvolumen unter Normalbedingungen beträgt $V_{mn}=22,414$ l/mol. Mit Essigsäure als Fermentationsend-

produkt können maximal 4 mol H₂ pro mol Substrat gebildet werden. In der Regel findet jedoch immer eine gemeinsame Produktion von Essig- und Buttersäure statt, so dass die tatsächlich mögliche maximale H₂-Ausbeute 2,5 mol H₂ pro mol Substrat beträgt (vgl. Kapitel 2.3.2).

Beim Einsatz von Glucose (C₆H₁₂O₆, Molmasse 180 g/mol) entspricht der maximal mögliche Wasserstoffumsatz von 4 mol H₂/mol Glucose einer H₂-Bildung von 498 NI H₂/kg oTS bzw. bei 2,5 mol H₂/mol Glucose 311 NI H₂/kg oTS (s. Gl. 3.7).

$$Y_{\text{stöch., Glucose}} = \frac{22,414 \frac{\text{NI}}{\text{mol}} * 4 (\text{bzw. } 2,5) \frac{\text{molH}_2}{\text{molGlucose}}}{180 \frac{\text{gGlucose}}{\text{molGlucose}}} \times 1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}} = 498 (\text{bzw. } 311) \frac{\text{NIH}_2}{\text{kgGlucose}} \quad (3.7)$$

Die Agrarprodukte Futter-, Zucker-, Steckrübe, Mais und Kartoffel setzen sich aus einer Vielzahl an Verbindungen zusammen (Zucker, Stärke, Proteine, Fett usw., s. Kapitel 3.1), die in ihrer Menge von Frucht zu Frucht variieren. Eine eindeutige Bestimmung der Stöchiometrie des jeweiligen Substrats ist daher nicht möglich. Basierend auf der durchgeführten Charakterisierung der Substrate (Tab. 3.1, Kapitel 3.1.7) wird die maximal mögliche H₂-Bildung von Glucose (498 NI H₂/kg oTS bzw. 311 NI H₂/kg oTS) angenommen.

Für die Substrate Mais- und Kartoffelstärke (Stärke (C₆H₁₀O₅)_n, Molmasse 162 g/mol) wird eine maximal mögliche Bildung von 553 NI H₂/kg oTS (4 mol H₂/mol Substrat) bzw. 346 NI H₂/kg oTS (bei 2,5 mol H₂/mol Substrat, s. Gl. 3.8) angesetzt.

$$Y_{\text{stöch., Stärke}} = \frac{22,414 \frac{\text{NI}}{\text{mol}} * 4 (\text{bzw. } 2,5) \frac{\text{molH}_2}{\text{molStärke}}}{162 \frac{\text{gStärke}}{\text{molStärke}}} \times 1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}} = 553 (\text{bzw. } 346) \frac{\text{NIH}_2}{\text{kgStärke}} \quad (3.8)$$

Beim Einsatz von Glycerin (C₃H₈O₃, Molmasse 92 g/mol) können maximal 975 NI H₂/kg Glycerin (4 mol H₂/mol Glycerin) und tatsächlich 609 NI H₂/kg Glycerin (2,5 mol H₂/mol Glycerin) gebildet werden (Gl. 3.9).

$$Y_{\text{stöch., Glycerin}} = \frac{22,414 \frac{\text{NI}}{\text{mol}} * 4 (\text{bzw. } 2,5) \frac{\text{molH}_2}{\text{molGlycerin}}}{92 \frac{\text{gGlycerin}}{\text{molGlycerin}}} \times 1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}} = 975 (\text{bzw. } 609) \frac{\text{NIH}_2}{\text{kgGlycerin}} \quad (3.9)$$

4 Ergebnisse der Untersuchungen zur H₂-Produktion im Batchbetrieb

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden hinsichtlich ihrer Prozessführungen in Batch- (einmalige Substratzugabe am Versuchsbeginn, keine weitere Substratzugabe und kein Abzug vom Reaktorinhalt während des Betriebs) und kontinuierliche Versuche (semikontinuierliche Substratzugabe und Abzug von verbrauchtem Substrat mit gleich bleibendem Gesamtvolumen) eingeteilt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen im Batchbetrieb dargestellt. Unterschieden werden die Versuche in erster Linie nach dem verwendeten Inokulum. So werden in Kapitel 4.1-4.3 die mit Klärschlamm und in Kapitel 4.5 die mit Reinkulturen angeimpften Versuche dargestellt. Die Prozesstemperatur aller Versuchsreihen betrug grundsätzlich 60 °C. Die Ergebnisse der kontinuierlichen H₂-Erzeugung werden in Kapitel 5 dargestellt und diskutiert.

4.1 Ergebnisse der Batchversuche mit Klärschlamm als Inokulum

4.1.1 Hitzevorbehandlung des Inokulums Klärschlamm

Der als Animpfmaterial eingesetzte Klärschlamm stellt eine natürlich vorkommende Mischkultur an Mikroorganismen dar. Zur Anreicherung H₂-produzierender Stämme wurde der Klärschlamm grundsätzlich vor der Inkubation im Wasserbad hitzebehandelt (80 °C, 30 Min., vgl. Kapitel 3.2.1). Um den Einfluss dieser Hitzevorbehandlung des Inokulums auf die H₂-Produktion zu untersuchen, wurde eine Versuchsreihe mit hitzevorbehandeltem sowie nicht vorbehandeltem Klärschlamm durchgeführt [Zurawski, 2004a].

Die Abbildung 4.1 (oben) zeigt die spezifische H₂- und CO₂-Produktion bei Animpfung mit 25 Vol.-% hitzevorbehandeltem bzw. nicht vorbehandeltem Klärschlamm und 10 g oTS/l Glucose als Substrat. Zusätzlich werden die Konzentrationen gebildeter organischer Säuren VFA (Abbildung 4.1 unten) mit aufgeführt, da vor allem die Zusammensetzung der VFA wichtige Rückschlüsse auf den Prozess der fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff ermöglicht. Die hauptsächlich anfallenden Säuren im Rahmen der heterotrophen Produktion von Biowasserstoff sind Essig-, Butter- und Propionsäure (vgl. Kapitel 2.3.2). Eine maximale H₂-Ausbeute von 4 mol H₂ pro mol Glucose kann mit Essigsäure als Fermentationsendprodukt erreicht werden. Bei Animpfung des Prozesses mit einer Mischkultur, wie in diesen Versuchen, erfolgt jedoch in der Regel eine gemeinsame Produktion von Essig- und Buttersäure [Hallenbeck, 2004], so dass die maximale H₂-Ausbeute 2,5 mol H₂ pro mol Glucose beträgt (s. Gleichung 2.5, Kapitel 2.3.2). Beim anaeroben Abbau von Glucose kann es auch zur Bildung von Milchsäure kommen. Da dabei kein Wasserstoff freigesetzt wird (s. Gleichung 2.6, Kapitel 2.3.2), ist Milchsäure bei der Erzeugung von Bio-H₂ unerwünscht.

Die Werte der spezifischen Gasproduktion (Abbildung 4.1 oben) zeigen, dass der hitzebehandelte Klärschlamm eine deutlich höhere H₂-Produktion (113 Nml H₂/gTS) als das nicht vorbehandelte Inokulum (52 Nml H₂/gTS) liefert. Dieser positive Einfluss der Hitzevorbehandlung wird auch durch die Betrachtung der gebildeten organischen Säuren VFA bestätigt (s. Abbildung 4.1 unten). So weist der hitzebehandelte Klärschlamm deutlich höhere Konzentrationen an Essigsäure (782 mg/l gegenüber 566 mg/l) und Buttersäure (1157 mg/l gegenüber 616 mg/l) auf, was eine höhere H₂-Produktion zur Folge hat. Die in beiden Versuchen auffallend hohe Milchsäurekonzentration von rund 2500 mg/l scheint substratbedingt zu sein, da beim Einsatz anderer Substrate als Glucose (wie z.B. Stärke, Futterrübe, vgl. Kapitel 4.1.3.3) keine bzw. sehr geringe Produktion an Milchsäure (< 100 mg/l) gemessen wurde.

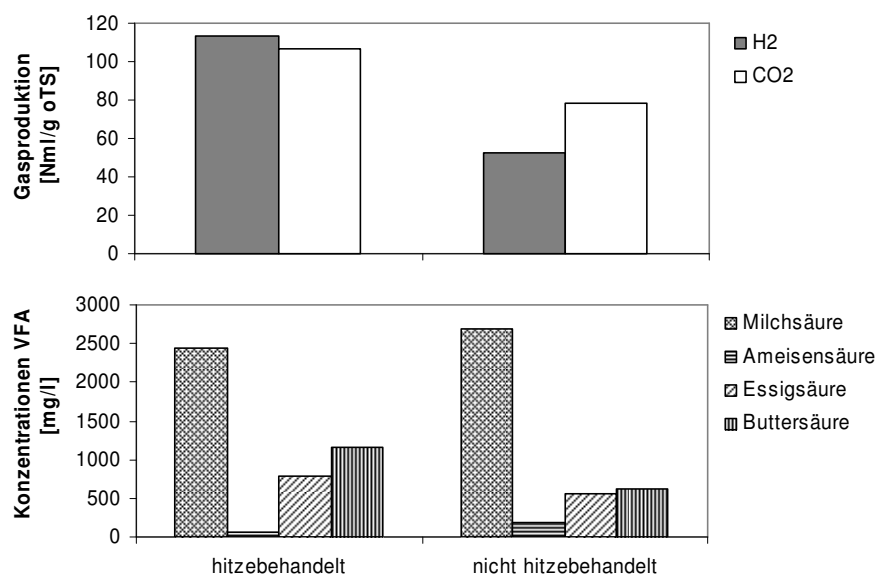


Abbildung 4.1: Spezifische Produktion an H₂ und CO₂ sowie Bildung organischer Säuren VFA für hitzebehandelten (links) und nicht hitzebehandelten (rechts) Klärschlamm (25 Vol.-%) als Inokulum mit dem Substrat Glucose (10 g oTS/l)

Basierend auf den Werten der Gasproduktion sowie der Konzentrationen an VFA kann somit gefolgert werden, dass die Hitzevorbehandlung der Mischkultur Klärschlamm eine effektive Methode zur Anreicherung H₂-produzierender Mikroorganismen darstellt. Die nicht sporenformenden Bakterienstämme wie die H₂-verbrauchenden Methanogenen werden durch die hohe Temperatur inhibiert oder abgetötet [Ginkel et al., 2001], während H₂-produzierende Mikroorganismen aufgrund ihrer Fähigkeit zur Sporenbildung angereichert werden.

4.1.2 Optimale Klärschlammkonzentration beim Einsatz von Glucose und Mais

Für die Substrate Glucose und Maiskörner wurde in zwei Versuchsreihen im Sensomat System die optimale Konzentration des Inokulums Klärschlamm bestimmt. Es wurde hitzevorbehandelter Klärschlamm eingesetzt, da dieser höhere H₂-

Produktionen liefert als nicht vorbehandelter Klärschlamm (vgl. Kapitel 4.1.1). Für beide Substrate wurden die Klärschlammkonzentrationen 25 Vol.-% und 50 Vol.-% untersucht (entspricht 25 ml pro 100 ml bzw. 50 ml pro 100 ml Gesamtvolumen), der Trockensubstanzgehalt TS des Klärschlammes betrug 2 % (vgl. Kapitel 3.2.1).

4.1.2.1 Optimale Klärschlammkonzentration beim Einsatz von Glucose

Beim Einsatz von Glucose wurden die Substratkonzentration von 1 bzw. 2 Gew.-% (entspricht 10 bzw. 20 g oTS/l) bei Animpfung mit 25 Vol.-% bzw. 50 Vol.-% Klärschlamm untersucht. Die akkumulierte spezifische H_2 -Produktion wird in Abbildung 4.2 gezeigt. Beim Einsatz einer Glucosekonzentration von 10 g oTS/l ist der Einfluss der Animpfmenge deutlich zu erkennen. So wurden bei Animpfung mit 25 Vol.-% Klärschlamm 120 Nml H_2 /g oTS gebildet, während bei der höheren Klärschlammkonzentration von 50 Vol.-% nur 83 Nml H_2 /g oTS produziert wurden. Beim Einsatz der höheren Glucosekonzentration von 20 g oTS/l ist ein Einfluss der Animpfmenge nicht eindeutig zu erkennen. So wurde bei Animpfung mit 25 Vol.-% Klärschlamm mit 73 Nml H_2 /g oTS eine nur leicht höhere H_2 -Produktion gegenüber der Animpfung mit 50 Vol.-% Klärschlamm (72 Nml H_2 /g oTS) erreicht.

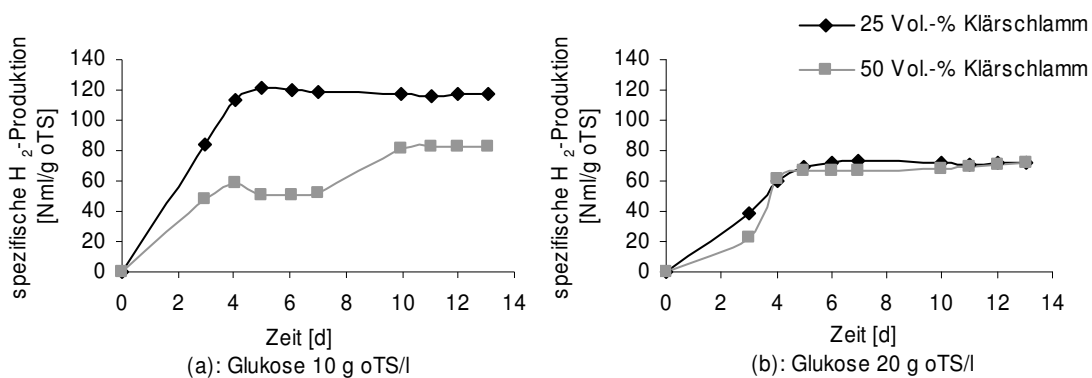


Abbildung 4.2: Spezifische H_2 -Produktion aus 10 g oTS/l (a) bzw. 20 g oTS/l (b) Glucose bei Animpfung mit 25 bzw. 50 Vol.-% Klärschlamm

Abbildung 4.3 zeigt die Gaszusammensetzung bei einer Glucosekonzentration von 10 g oTS/l und 25 Vol.-% (a) bzw. 50 Vol.-% (b) Klärschlamm als Inokulum. In beiden Versuchsreihen (wie auch bei einer Glucosekonzentration von 20 g oTS/l) setzt sich das produzierte Biogas nur aus den Gasen Wasserstoff (H_2) und Kohlendioxid (CO_2) zusammen, wobei die Gasphase nicht auf Spurengase analysiert wurde. Die absoluten Werte für den Volumenanteil von Methan (CH_4) lagen konstant unter der Nachweisgrenze von 0,1 Vol.-%. Bei dem optimalen Inokulum/Substrat-Verhältnis (25 Vol.-% Inokulum und 10 g oTS/l Glucose, vgl. Abbildung 4.2) liegt das gebildete H_2 -Volumen mit einem Wert von ca. 60 % über dem des CO_2 . So bestätigt auch die Betrachtung der Gaszusammensetzung das für die H_2 -Bildung optimale Verhältnis von Glucose/Klärschlamm zu (10 g oTS/l Glucose) / (25 Vol.-% Klärschlamm).

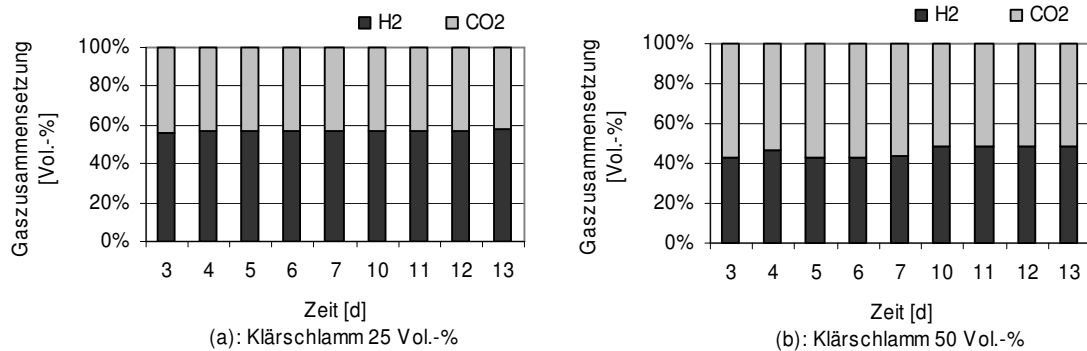


Abbildung 4.3: Gaszusammensetzung bei einer Substratkonzentration von 10 g oTS/l Glucose und 25 Vol.-% (a) bzw. 50 Vol.-% (b) Klärschlamm als Inokulum

Der Versuch mit 10 g oTS/l Glucose und 25 Vol.-% Klärschlamm wurde mehrmals als Vergleichstest beim Einsatz neuer Klärschlammchargen wiederholt, da in Abhängigkeit von der mikrobiologischen Aktivität der Mischkultur die Biogasbildung variierte. Dabei wurde eine maximale H₂-Produktion von 221 Nml H₂/g oTS Glucose erreicht.

Eine Auswertung hinsichtlich des Substratoptimums beim Einsatz von Glucose erfolgt in Kapitel 4.1.3.1

4.1.2.2 Optimale Klärschlammkonzentration beim Einsatz von Mais

Analog zu der Versuchsreihe mit Glucose (Kapitel 4.1.2.1) wurden die Klärschlammkonzentrationen von 25 Vol.-% und 50 Vol.-% auch für das Substrat Mais Korn untersucht, da das optimale Klärschlammverhältnis für andere Substrate variieren kann. Eingesetzt wurde die optimale Mais Kornkonzentration von 36 g oTS/l (vgl. Kapitel 4.1.3.5). Die akkumulierte spezifische H₂-Produktion wird in Abbildung 4.4 gezeigt. Demnach verlief die H₂-Produktion bis zur manuellen Erhöhung des pH-Wertes (von pH 4,5 auf pH 7,0) am 19. Versuchstag bei beiden Klärschlammkonzentration ähnlich. Nach der pH-Erhöhung ist die Wasserstoffproduktion mit 25 % Klärschlamm jedoch auf einen Maximalwert von 134 Nml H₂/g oTS gestiegen, während bei Animpfung mit der höheren Klärschlammmenge von 50 % nur 64 Nml H₂/g oTS produziert wurden.

Auch das H₂/CO₂-Verhältniss war mit einem Wert von 1,9 beim Einsatz von 25 % Klärschlamm hinsichtlich der Wasserstoffbildung günstiger (gegenüber 1,2 bei 50 % Klärschlamm), wie Abbildung 4.5 zeigt.

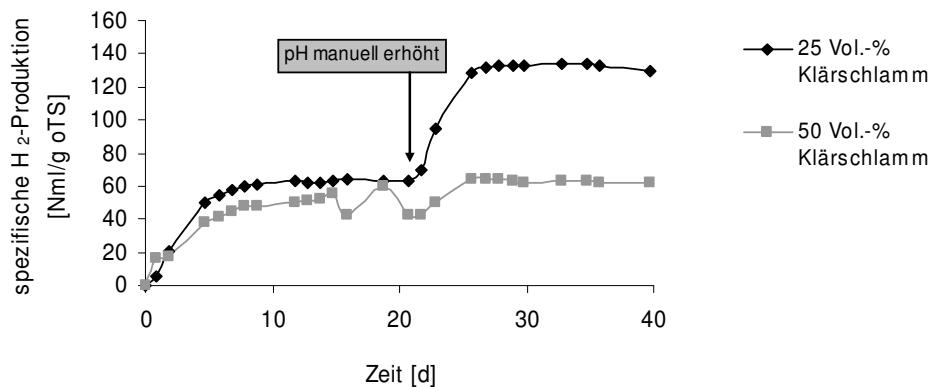


Abbildung 4.4: Spezifische H₂-Produktion von 36 g oTS/l Maiskorn bei Animpfung mit 25 bzw. 50 Vol.-% Klärschlamm

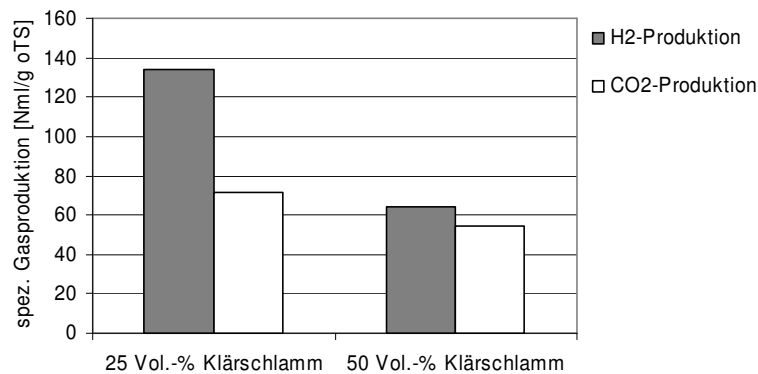


Abbildung 4.5: H₂/CO₂-Verhältnisse von 36 g oTS/l Maiskorn bei Animpfung mit 25 Vol.-% bzw. 50 Vol.-% Klärschlamm

Die Unterschiede der Gasproduktion können anhand der gebildeten Säuren erklärt werden (Abbildung 4.6). Bei einer Maiskornkonzentration von 36 g oTS/l und 25 % Klärschlamm entstehen hauptsächlich Essig- und Buttersäure (53 mg/g oTS und 184 mg/g oTS). Beide Säuren tragen zu einer guten Wasserstoffproduktion bei, da 2,5 bis 4 mol H₂/mol Substrat erzeugt werden (s. Kapitel 2.3.2). Bei der Versuchreihe mit 50 % Inokulum ist zum einen die Konzentration von Essig- und Buttersäure geringer (33 mg/g oTS bzw. 145 mg/g oTS), was ein Grund für die schlechtere Gasproduktion ist. Zum anderen sind 218 mg/g oTS Milchsäure entstanden. Dieser Wert ist größer als die Summe von Essig- und Buttersäure. Da bei der Bildung von Milchsäure kein Wasserstoff entsteht, ist dieser Faktor entscheidend. So wird eine große Menge Substrat zu Milchsäure abgebaut, dieses fehlt dadurch für die H₂-Produktion.

Eine ausführliche Auswertung hinsichtlich des Substratoptimums beim Einsatz von Mais erfolgt in Kapitel 4.1.3.5.

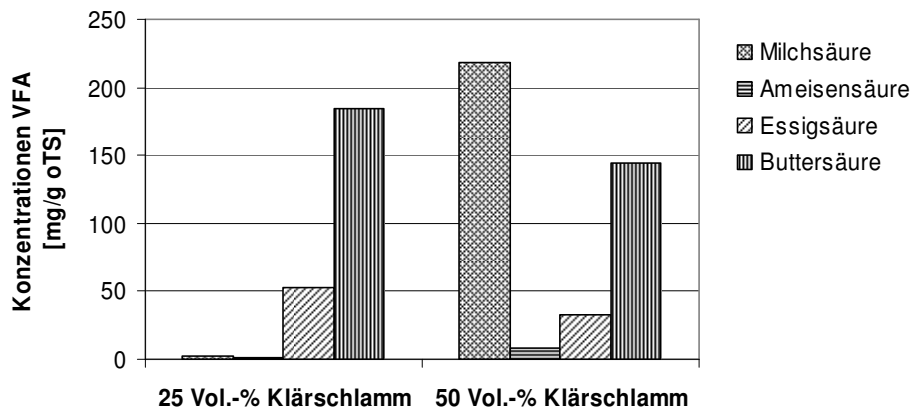


Abbildung 4.6: Produzierte Säuren von 36 g oTS/l Mais Korn bei Animpfung mit 25 bzw. 50 Vol.-% Klärschlamm

Für die beiden untersuchten Substrate Glucose und Mais wurde somit mit einer Animpfmenge von 25 Vol.-% Klärschlamm die höchste Wasserstoffbildung erzeugt. Daher wurde in folgenden Untersuchungen auch beim Einsatz anderer Substrate eine Klärschlammkonzentration von 25 Vol.-% gewählt.

4.1.3 Optimale Konzentrationsverhältnisse verschiedener Substrate bei Animpfung mit Klärschlamm

Die Bestimmung des optimalen Konzentrationsverhältnisses von Substrat und Inokulum hat einen entscheidenden Einfluss auf die Wasserstoffausbeute, so dass für verschiedene Substrate die optimale Konzentration im Batchbetrieb ermittelt wurde. Als Inokulum wurde für alle Versuche hitzevorbehandelter Klärschlamm in einer Konzentration von 25 Vol.-% eingesetzt, da damit höhere H_2 -Produktionen erreicht wurden als mit nicht vorbehandeltem Klärschlamm (vgl. Kapitel 4.1.1) bzw. mit höheren Klärschlammkonzentrationen (vgl. Kapitel 4.1.2).

4.1.3.1 Optimales Konzentrationsverhältnis von Glucose und Klärschlamm

Die Abbildung 4.7 zeigt die akkumulierte spezifische H_2 -Produktion bei einer Glucosekonzentration von 10 bzw. 20 g oTS/l und Animpfung mit 25 Vol.-% Klärschlamm. In weiteren Versuchsreihen wurden auch Glucosekonzentrationen von 1, 3,25, 5,5 und 7,75 g oTS/l untersucht. Diese lieferten jedoch geringere Wasserstoffausbeuten, so dass die Ergebnisse hier nicht dargestellt werden. Die spezifische H_2 -Produktion nahm bei beiden Glucosekonzentrationen zu Versuchsbeginn annähernd linear zu (exponentielles Zellwachstum), danach blieb das spezifische Gasvolumen konstant (stationäre Phase, Abb. 4.7). Die höchste Wasserstoffausbeute (120 Nml H_2 /g oTS) dieser Testreihe wurde bei einer Substratkonzentration von 10 g oTS/l Glucose erreicht. Beim Einsatz einer Substratkonzentration von 20 g oTS/l lag die spezifische H_2 -Produktionsrate mit rund 73 Nml H_2 /g oTS deutlich niedriger. Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine Glucosekonzentration von

20 g oTS/l (d.h. 2 Gew.-%) über dem Optimum für das Batchsystem liegt. Bei einer über dem Optimum liegenden Substratkonzentration kann das System einen sog. „shock load“ erfahren [Ginkel et al., 2001]. Dabei bewirkt der Nahrungsüberfluss für die Mikroorganismen eine hohe H₂-Produktion zu Versuchsbeginn, verbunden mit einem starken Anstieg des Wasserstoffpartialdruckes, der vermehrten Bildung organischer Säuren und einem starken Abfall des pH-Wertes, so dass es zur Hemmung der biologischen Aktivität kommt.

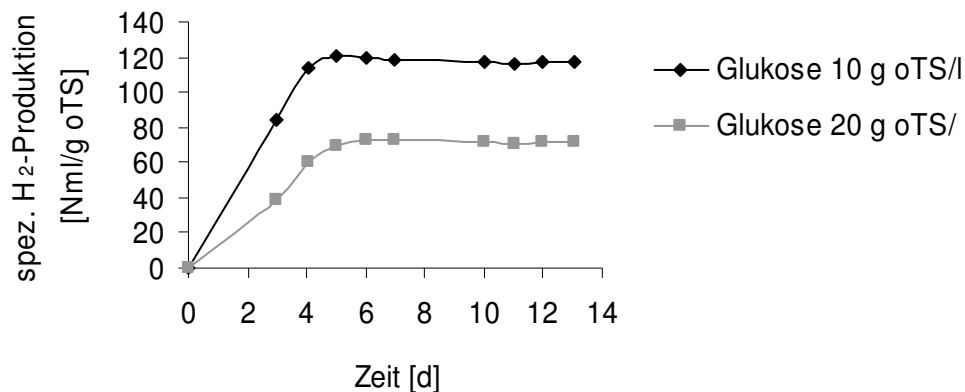


Abbildung 4.7: Spezifische H₂-Produktion beim Einsatz von 10 bzw. 20 g oTS/l Glucose

Der Versuch mit 10 g oTS/l Glucose und 25 Vol.-% Klärschlamm wurde mehrmals als Vergleichstest beim Einsatz neuer Klärschlammchargen wiederholt. Dabei wurde eine maximale H₂-Produktion von **221 Nml H₂/g oTS** Glucose erreicht.

4.1.3.2 Optimales Konzentrationsverhältnis von Stärke und Klärschlamm

Zu Beginn der Forschungsarbeiten wurden zwei Stärkearten auf ihr Potential zur H₂-Erzeugung untersucht (vgl. Kapitel 3.1.2) [Zurawski, 2004a]. Als Inokulum wurde hitzebehandelter Klärschlamm (25 Vol.-%) eingesetzt. Da das Inokulum zu einem anderen Zeitpunkt als bei folgenden Untersuchungen vom Klärwerk entnommen wurde, wurde im Rahmen dieser Testreihe auch der Versuch mit 1 Gew.-% Glucose (entspricht 10 g oTS/l) als Substrat durchgeführt, um die Ergebnisse direkt gegenüberstellen zu können. Die Abbildung 4.8 zeigt die spezifische H₂-Produktion beim Einsatz von Maisstärke (1-3 Gew.-%) und Kartoffelstärke (1-2 Gew.-%) im Vergleich zum Modellsubstrat Glucose (1 Gew.-%) als Kohlenstoffquelle.

Für das Substrat Glucose 1 Gew.-% (10 g oTS/l) wurde in dieser Testreihe eine spezifische H₂-Produktion von 202 Nml H₂/g oTS registriert. Verglichen mit dem Monosaccharid Glucose ist die Produktionsrate für Stärke deutlich langsamer, da Stärke als Polysaccharid von den Bakterien erst in weniger komplexe Moleküle abgebaut werden muss, bevor sie zu H₂ abgebaut werden kann [Zurawski, 2004b]. Die höchste spezifische H₂-Produktion von 190 Nml H₂/g oTS wurde mit 2 Gew.-% (18 g oTS/l) Maisstärke erreicht. Bei einer Substratkonzentration von 1 Gew.-% wurde für beide Stärkearten ab dem vierten Versuchstag eine Abnahme der

spezifischen H₂-Produktion registriert. Die Ursache hierfür liegt darin, dass sich bei dieser geringen Substratkonzentration von 1 Gew.-% trotz der Hitzevorbehandlung des Inokulum bei einem pH-Wert über pH 5,5 methanproduzierende Bakterien wieder gebildet hatten, die den erzeugten Wasserstoff zu Methan abbauten (bis zu 45 Nml CH₄/g oTS). Für das Substrat Kartoffelstärke wurden bei einer Konzentration von 2 Gew.-% (17 g oTS/l) 106 Nml H₂/g oTS gebildet. Aufgrund des stetigen Anstiegs der H₂-Produktion ist jedoch anzunehmen, dass das Substratoptimum über der untersuchten Konzentration von 2 Gew.-% liegt.

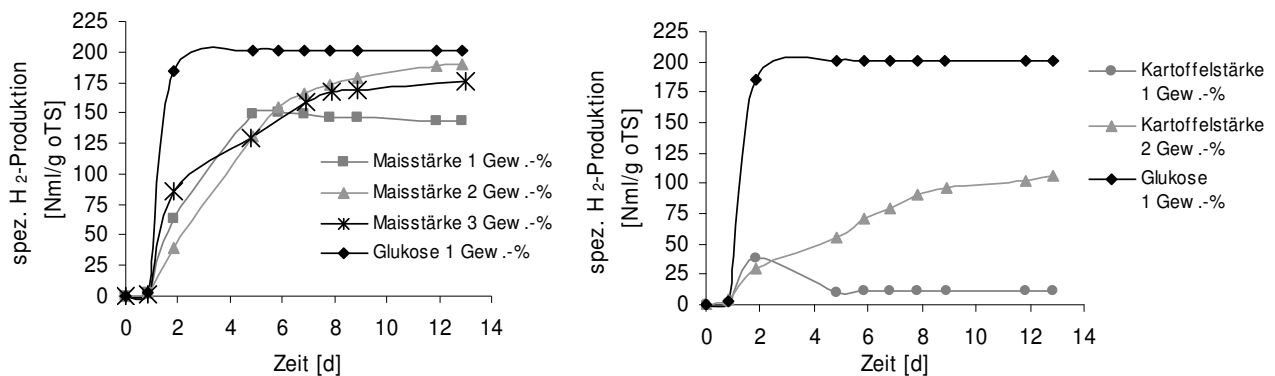


Abbildung 4.8: Spezifische H₂-Produktion beim Einsatz der Substrate Maisstärke, Kartoffelstärke und Glucose bei Animpfung mit Klärschlamm 25 Vol.-%

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen beim Einsatz von Stärke zeigten somit ein eindeutiges Potential des Substrats Stärke für die Erzeugung von Bio-H₂. Da diese Substrate jedoch keine realistischen Substrate für die fermentative Erzeugung von Biowasserstoff darstellen (aufbereitete Substrate für die Lebensmittelindustrie, somit teuer), wurden die Untersuchungen mit Stärke im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt. Stattdessen wurden stärkehaltige Agrarprodukte wie Futterrübe und Kartoffel untersucht.

4.1.3.3 Einsatz von Zucker-, Futter- bzw. Steckrübe und Klärschlamm

Die Hackfrüchte Zucker- und Futterrübe sowie die Steckrübe stellen potentielle Substrate für die biologische Wasserstoffherzeugung dar (vgl. Kapitel 3.1.3) und wurden in Laborversuchen auf ihr H₂-Bildungspotential untersucht. Als Inokulum wurde dabei erneut hitzebehandelter Klärschlamm (25 Vol.-%) eingesetzt. Da das Inokulum zu einem späteren Zeitpunkt als bei früheren Untersuchungen vom Klärwerk entnommen wurde, wurde im Rahmen dieser Testreihe erneut der Versuch mit 1 Gew.-% Glucose als Substrat wiederholt, um die Ergebnisse direkt gegenüberstellen zu können. Abbildung 4.9 zeigt die spezifische H₂- und CO₂-Produktion beim Einsatz der Substrate Zuckerrübe (10 % FM⁷ \triangleq 22 g oTS⁸/l), Futterrübe (10 % FM \triangleq 15 g oTS/l) und Steckrübe (10 % FM \triangleq 9 g oTS/l) im Vergleich zum Modellsubstrat

⁷ FM = Feuchtmasse

⁸ oTS = organische Trockensubstanz, vgl. Kapitel 3.1.7

Glucose (10 g oTS/l) als Kohlenstoffquelle. Zusätzlich werden im unteren Teil der Abbildung die Konzentrationen gebildeter organischer Säuren VFA mit aufgeführt, da vor allem die Zusammensetzung der VFA wichtige Rückschlüsse auf den Prozess der H₂-Produktion ermöglicht (vgl. Kapitel 2.3.2).

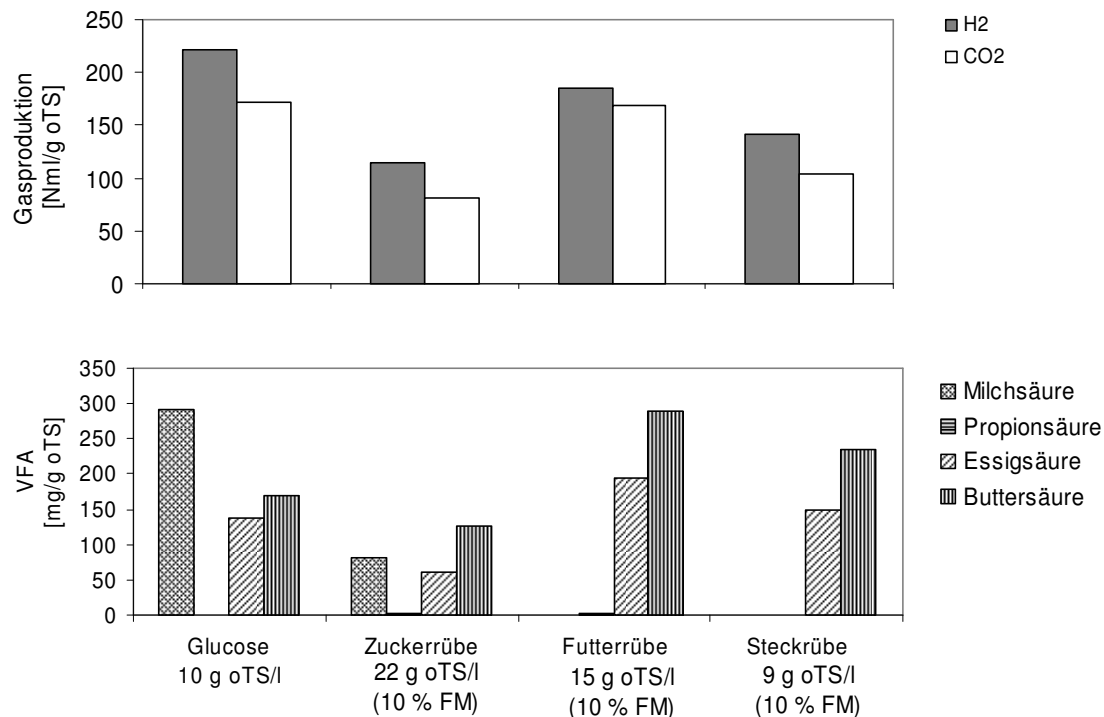


Abbildung 4.9: Spezifische Produktion an H₂ und CO₂ sowie Bildung organischer Säuren VFA für die Substrate Glucose, Zucker-, Futter- und Steckrübe (mit Klärschlamm 25 Vol.-%)

Die höchste Wasserstoffproduktion wurde erwartungsgemäß erneut beim Einsatz des Modellsubstrats Glucose als Kohlenstoffquelle erreicht (221 Nml H₂/g oTS). Für die landwirtschaftlichen Substrate Zucker-, Futter- und Steckrübe wurden ebenfalls hohe Werte von 114 Nml H₂/g oTS, 185 Nml H₂/g oTS und 142 Nml H₂/g oTS erreicht. Die höchste Biogasproduktion aus Rüben liefert demnach die Futterrübe (185 Nml H₂/g oTS und 168 Nml CO₂/g oTS), mit dementsprechend ebenfalls höchsten VFA-Konzentrationen (195 mg Essigsäure/g oTS, 290 mg Buttersäure/g oTS).

Bei der Betrachtung der im Rahmen der Wasserstoffbildung produzierten Säuren (Abbildung 4.9 unten) ist die Bildung von Milchsäure beim Einsatz der Substrate Glucose (290 mg Milchsäure/g oTS) und Zuckerrübe (82 mg Milchsäure/g oTS) auffallend. In den Testreihen mit Futter- und Steckrübe hingegen konnte keine Milchsäure analysiert werden. Die Milchsäurebildung ist bei der Erzeugung von Bio-H₂ unerwünscht, da dabei kein Wasserstoff freigesetzt wird (vgl. Kapitel 2.3.2). Die Ursache der unerwünschten Milchsäurebildung scheint substrat- sowie prozessbedingt zu sein. Substrate mit einem hohen Zuckergehalt, wie Glucose und Zuckerrübe, werden von den Mikroorganismen schnell zu Biogas und organischen

Säuren abgebaut, der pH-Wert fällt dementsprechend schnell auf Werte $< \text{pH } 5$ ab und der Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} des Systems steigt an. Liegt hingegen der Kohlenstoff im Substrat überwiegend in Form von Stärke vor, wie bei der Futter- und Steckrübe, findet der C-Abbau langsamer statt. Dementsprechend werden auch die organischen Säuren VFA langsamer gebildet, der pH-Wert fällt nicht abrupt ab bzw. der Wasserstoffpartialdruck steigt nicht abrupt an.

Infolgedessen kann auf Basis der hier dargestellten Ergebnisse (sowie der Ergebnisse der folgenden Kapitel) angenommen werden, dass Substrate mit einem hohen Zuckergehalt zur unerwünschten Milchsäurebildung neigen und dementsprechend geringere Ausbeuten an H_2 liefern. Eine Steigerung der H_2 -Ausbeute kann bei zuckerhaltigen Substraten mittels einer Pufferung des pH-Wertes erreicht werden (s. Kapitel 4.2).

Andererseits wurde beim Scale-Up der Batchversuche mit Glucose von 100 ml im Sensomat System auf 20 l im Bioreaktor keine unerwünschte Milchsäure und dementsprechend eine höhere Wasserstoffproduktion bis 280 Nml $\text{H}_2/\text{g oTS}$ gemessen (vgl. Kapitel 4.1.4). Der Grund hierfür kann in der konstanten Durchmischung des Bioreaktors und dem kontinuierlichen Abzug des produzierten Biogases vermutet werden. Durch das konstante Rühren (100 U/min) im Bioreaktor und den drucklosen Abzug des Biogases wird im Vergleich zum ungerührten und geschlossenen Sensomat System kontinuierlich der gelöste Wasserstoff stärker aus dem System ausgetrieben und somit der Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} auf einem niedrigeren Niveau gehalten.

4.1.3.4 Optimales Konzentrationsverhältnis von Kartoffel und Klärschlamm

Die Kartoffel zählt zu einem der wichtigsten Agrarprodukte in Europa (vgl. Kapitel 3.1.4), so dass in dieser Testreihe das Potential der Kartoffel sowie des Bioabfalls Kartoffelschale als Substrat für die fermentative Wasserstoffherzeugung untersucht wurde. Zum Animpfen des Prozesses wurde erneut hitzebehandelter Klärschlamm (25 Vol.-%) eingesetzt.

Wie die Tabelle 4.1 zeigt, wurden vier Kartoffel-Konzentrationen von 5 % FM⁹ ($\triangleq 8 \text{ g oTS}^{10}/\text{l}$), 10 % FM ($\triangleq 17 \text{ g oTS}/\text{l}$), 15 % FM ($\triangleq 25 \text{ g oTS}/\text{l}$) und 20 % FM ($\triangleq 33 \text{ g oTS}/\text{l}$) sowie die Kartoffelschale als Substrat (15 % FM $\triangleq 25 \text{ g oTS}/\text{l}$) untersucht. Die höchste Biogasproduktion von 153 Nml $\text{H}_2/\text{g oTS}$ und 120 Nml $\text{CO}_2/\text{g oTS}$ wurde bei einer Kartoffel-Konzentration von 25 g oTS/l ($\triangleq 15 \text{ % FM}$) erzielt.

⁹ FM = Feuchtmasse

¹⁰ oTS = organische Trockensubstanz, vgl. Kapitel 3.1.7

Tabelle 4.1: H₂- und CO₂-Produktion für unterschiedliche Substratkonzentrationen an Kartoffel und Kartoffelschale (mit Klärschlamm 25 Vol.-%)

Art	Substrat		H ₂ [Nml/g oTS]	CO ₂ [Nml/g oTS]
	[Gew.-% FM ⁸]	[g oTS ⁹ /l]		
Kartoffel	5	8	20	158
Kartoffel	10	17	111	157
Kartoffel	15	25	153	120
Kartoffel	20	33	121	73
Kartoffelschale	15	25	85	60

Bei geringeren Substrat-Konzentrationen von 8 bzw. 17 g oTS/l kam es zur unerwünschten Methanbildung (bis 39 Nml CH₄/g oTS), so dass der gebildete Wasserstoff weiter zu CH₄ und CO₂ umgesetzt wurde. Die Kartoffelkonzentration von 33 g oTS/l lag über dem Substratoptimum, so dass die spezifische Wasserstoffbildung mit 121 Nml H₂/g oTS unter dem H₂-Höchstwert lag.

Basierend auf den Ergebnissen mit dem Substrat Kartoffel, wurde für den Bioabfall Kartoffelschale eine Konzentration von 25 g oTS/l (\pm 15 % FM) gewählt und untersucht. Der dabei erreichte Wert von 85 Nml H₂/g oTS liegt zwar im Vergleich zur Kartoffel auf einem niedrigeren Niveau (Tabelle 4.1), zeigt jedoch ein eindeutiges Potential von Bioabfällen wie der Kartoffelschale als potentielle Substrate für die Erzeugung von Bio-H₂. In weiteren Versuchen könnten für den Bioabfall Kartoffelschale höhere Substratkonzentrationen (> 25 g oTS/l) untersucht werden, da der leicht abbaubare Organikanteil der Kartoffelschale in der Regel kleiner ist als der der ganzen Kartoffel.

In Abbildung 4.10 werden die Werte der spezifischen Produktion an H₂ und CO₂ für die Kartoffel und Kartoffelschale (je 25 g oTS/l) mit den Werten für das Modellsubstrat Glucose gegenübergestellt. Zusätzlich werden im unteren Teil der Abbildung die Konzentrationen gebildeter organischer Säuren VFA mit aufgeführt. Die höchste Produktion an H₂ wurde erwartungsgemäß erneut beim Einsatz von Glucose als Kohlenstoffquelle erreicht (221 Nml H₂/g oTS). Die Werte für die Substrate Kartoffel und Kartoffelschale zeigen jedoch auch eine signifikante Wasserstoffproduktion von 153 Nml H₂/g oTS bzw. 85 Nml H₂/g oTS.

Die Betrachtung der gebildeten organischen Säuren VFA zeigt erneut, dass die unerwünschte Milchsäure nur beim Einsatz des Substrats Glucose produziert wurde (vgl. Kapitel 4.1.3.3). Beim anaeroben Abbau der stärkehaltigen Substrate Kartoffel und Kartoffelschale wurden hingegen überwiegend nur Essig- (194 bzw. 187 mg/g oTS) und Buttersäure (184 bzw. 151 mg/g oTS) produziert.

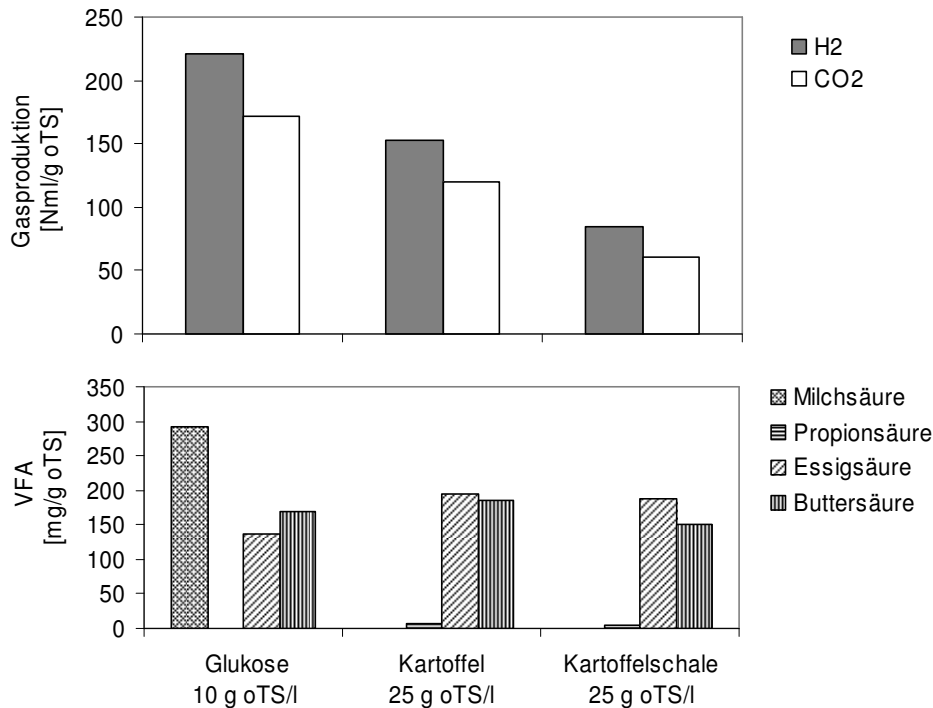


Abbildung 4.10: Spezifische Produktion an H₂ und CO₂ sowie Bildung organischer Säuren VFA für die Substrate Glukose, Kartoffel und Kartoffelschale (mit Klärschlamm 25 Vol.-%)

4.1.3.5 Optimales Konzentrationsverhältnis von Mais und Klärschlamm

Als Inokulum wurde beim Einsatz von Mais erneut hitzevorbehandelter Klärschlamm in einer Konzentration von 25 Vol.-% eingesetzt. Wie in Kapitel 3.1.5 detailliert beschrieben, wurden die drei Maisarten Mais frisch, Maismehl und getrocknete Maiskörner auf das H₂-Bildungspotential untersucht. In einer ersten Versuchsreihe wurde zunächst untersucht, welches der drei Maisarten sich am besten zur Wasserstoffherzeugung eignet. Hierzu wurden die drei Maisarten in einer Konzentration von jeweils 4 g TS pro 100 ml (entspricht 4 Gew.-% TS) eingesetzt.

Wie Tabelle 4.2 zeigt, wurden mit Maiskörnern als Substrat die höchsten Biogaswerte (54 Nml H₂/g oTS und 28 Nml CO₂/g oTS) erreicht. Die Methanwerte lagen in allen Versuchsansätzen unter 1 Nml CH₄/g oTS, so dass beim Einsatz der Maissubstrate die ungewollte Methanbildung effektiv unterbunden werden konnte.

Auffällig bei der H₂-Produktion aus Mais war ein schneller Abfall des pH-Wertes auf Werte zwischen pH 4,1 - 4,3 (Tag 4). Daher wurde am 11. Versuchstag der pH-Wert aller Ansätze mittels Natronlauge auf pH 5 angehoben. Diese pH-Anhebung bewirkte für alle drei Maisarten eine erneute Biogasproduktion auf die in Tabelle 4.2 genannten Maximalwerte.

Tabelle 4.2: H₂- und CO₂-Produktion beim Einsatz von Mais (frisch, Mehl oder Körner, mit Klärschlamm 25 Vol.-%)

Substrat				H ₂	CO ₂
Art	[Gew.-% FM ⁸]	[g TS ⁹ /l]	[g oTS ¹¹ /l]	[Nml/g oTS]	[Nml/g oTS]
1. Versuchsreihe					
Mais frisch	1,4	40	38	26	14
Maismehl	4,7	40	39	26	18
Maiskörner	4,4	40	36	54	28
2. Versuchsreihe					
Maiskörner	4,4	40	36	134	72
Maiskörner	6,6	60	54	102	54
Maiskörner	8,8	80	72	82	50

Basierend auf den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe mit den Maissubstraten wurden für Maiskörner als das Substrat mit der höchsten spezifischen H₂-Produktion weitere Konzentrationen (4, 6 und 8 Gew.-% TS Maiskörner, entspricht 36, 54 und 72 g oTS/l) zur Bestimmung des Substratoptimums untersucht. Die Ergebnisse der Biogasproduktion sind im unteren Teil der Tabelle 4.2 sowie in der Abbildung 4.11 dargestellt. Die optimale Maiskörnerkonzentration lag demnach bei 36 g oTS/l und resultierte in einer Biogasbildung von 134 Nml H₂/g oTS und 72 Nml CO₂/g oTS.

Im Vergleich zur ersten Versuchsreihe lagen die Biogaswerte auf einem deutlich höheren Niveau. Der Grund hierfür kann in der anderen pH-Regelung liegen. Analog zur ersten Versuchsreihe wurde auch in der zweiten ein schneller pH-Abfall von pH 7 auf pH 4,5 am 5. Versuchstag beobachtet. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden bei der optimalen Maiskörnerkonzentration (36 g oTS/l) nur 60 Nml H₂/g oTS gebildet. Anschließend wurde der pH-Wert auf pH 7 (anstatt pH 5 in der ersten Versuchsreihe) angehoben. Daraufhin stieg die Wasserstoffbildung bei der optimalen Maiskörnerkonzentration von 36 g oTS/l auf einen Maximalwert von 134 Nml H₂/g oTS (vgl. Abb. 4.4, Kapitel 4.1.2.2). Durch die erneute Gasproduktion und die damit verbundene Säureproduktion fiel der pH-Wert bis zum Versuchsende langsam bis auf pH 4,5 ab.

Bei der Betrachtung der im Rahmen der H₂-Produktion gebildeten Säuren (Abb. 4.11 unten) fällt auf, dass Buttersäure für alle Substratkonzentrationen das in der höchsten Konzentration (184 - 110 mg/g oTS) aufgetretene Fermentationsprodukt ist. Analog zur höchsten Biogausbeute wurde bei der Maiskörnerkonzentration von

⁸ FM = Feuchtmasse, vgl. Kapitel 3.1.7

⁹ TS = Trockensubstanz, vgl. Kapitel 3.1.7

¹¹ oTS = organische Trockensubstanz, vgl. Kapitel 3.1.7

36 g oTS/l auch die höchste spezifische Menge an Butter- und Essigsäure gebildet. Außerdem nahm mit steigender Substratkonzentration die unerwünschte Milchsäurenproduktion zu (von 2 mg/g oTS bei 36 g oTS/l auf 57 mg/g oTS bei 72 g oTS/l), was die Abnahme der spezifischen Biogaswerte mit zunehmender Mais Kornkonzentration erklärt.

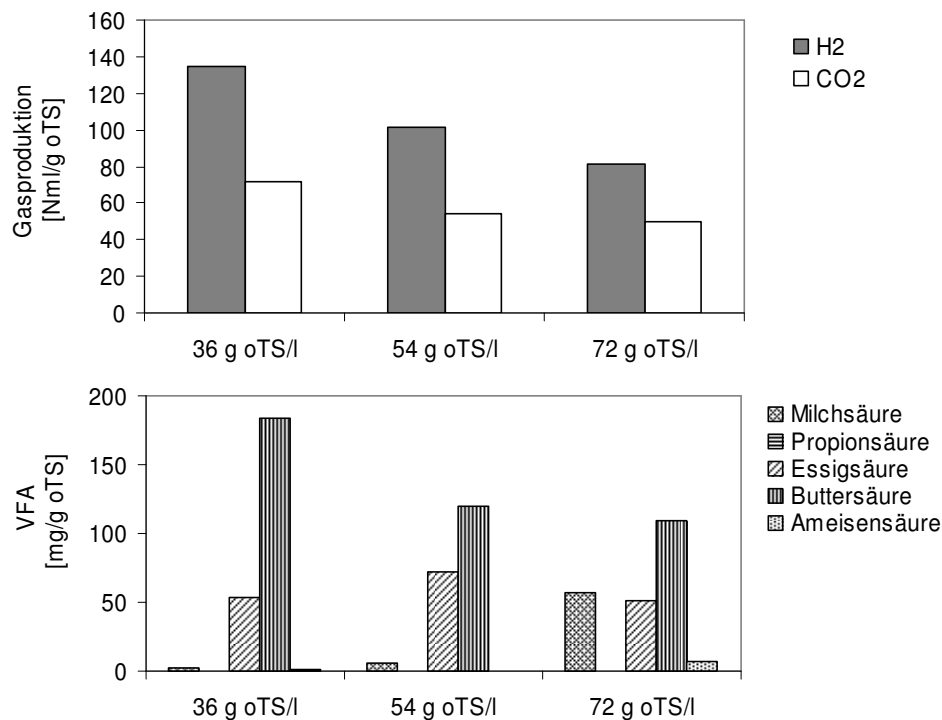


Abbildung 4.11: Spezifische Produktion an H₂ und CO₂ sowie Bildung organischer Säuren VFA aus Maiskörnern in drei Konzentrationen (mit Klärschlamm 25 Vol.-%)

4.1.3.6 Optimales Konzentrationsverhältnis von Glycerin und Klärschlamm

Glycerin als Nebenprodukt der Biodieselherstellung stellt ein weiteres potentielles Substrat für die alternative Energieerzeugung (vgl. Kapitel 3.1.6) dar, so dass sein Potential zur biologischen Wasserstoffherzeugung im Sensomat System untersucht wurde. In der ersten Testreihe wurden Roh- und Reinglycerin von dem Biodieselhersteller Ölmühle Hamburg (vgl. Kapitel 3.1.6) in einer Konzentration von 4 Vol.-% untersucht. Da die spezifische Wasserstoffproduktion beim Einsatz von Reinglycerin höher war als bei Rohglycerin, wurden die weiteren Laborversuche nur mit dem Substrat Reinglycerin fortgesetzt. Dabei wurden Substratkonzentrationen von 4, 6, 8, 10, 12, 15 und 20 Vol.-% (1 Vol.-% \triangleq 10 ml/l \triangleq 12,6 g/l \triangleq 2,3 g C/l, vgl. Kapitel 3.1.7) untersucht. Da Glycerin eine viskose Flüssigkeit ohne einen Feststoffgehalt ist, werden die Gaswerte nicht wie gewohnt auf den organischen Trockensubstanzgehalt oTS sondern auf den Kohlenstoffgehalt des Substrats bezogen.

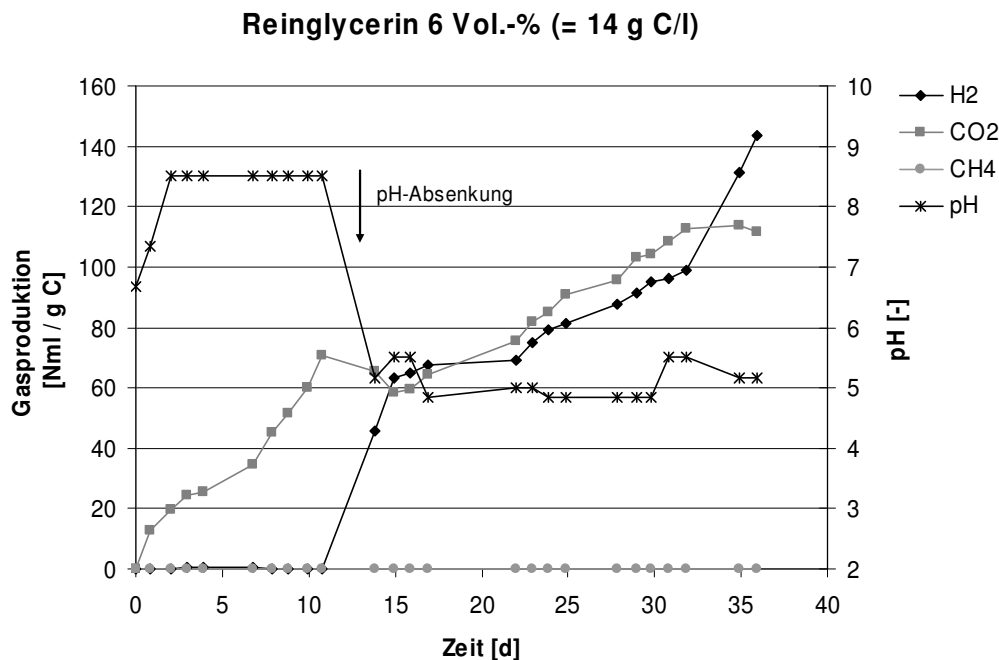


Abbildung 4.12: Kohlenstoffspezifische Biogasproduktion und pH-Verlauf für Reinglycerin (6 Vol.-%) mit Klärschlamm (25 Vol.-%) als Inokulum

Die höchste spezifische Biogasproduktion (pro g C) lieferte der Ansatz mit 6 % Reinglycerin, so dass Abbildung 4.12 die kohlenstoffspezifischen Werte der Biogasproduktion sowie den pH-Verlauf exemplarisch für diesen Versuchsansatz zeigt.

Die Laborversuche mit dem Substrat Glycerin wurden bei einem neutralen pH-Wert (~ pH 7) gestartet. Im Gegensatz zu allen bislang durchgeführten Testreihen mit anderen Substraten (wie z.B. Rüben, Mais, Kartoffel) wurde beim Einsatz von Glycerin anschließend ein pH-Anstieg auf Werte bis pH 8,5 beobachtet. Zeitgleich wurden geringe Mengen an CO₂ gebildet (bis 71 Nml CO₂/g C), Wasserstoff wurde jedoch nicht produziert. Da sich ein derart hoher pH-Wert nachteilig auf die Wasserstoffproduktion auswirken kann, wurde am 11. Versuchstag der pH-Wert mittels Zugabe von Salzsäure (HCl) auf einen Wert von pH 5,5 gesenkt. Unmittelbar nach dieser pH-Absenkung setzte die Wasserstoffproduktion ein und erreichte am Versuchsende einen Maximalwert von 143 Nml H₂/g C (entspricht 12,5 Nml H₂/g Glycerin). Da diese Wasserstoffausbeute im Vergleich zu anderen Substraten nur ca. 5 % beträgt (vgl. Kapitel 6), wurde diese Versuchsreihe trotz der tendentiell steigenden H₂-Produktion am Versuchsende beendet. Zur deutlichen Steigerung der Wasserstoffproduktion beim Einsatz des Substrats Glycerin wurde in folgenden Laborversuchen versucht, Glycerin als Co-Substrat (Kapitel 4.1.5) einzusetzen bzw. es in einer semikontinuierlichen Betriebsweise zu betreiben (Kapitel 5.1).

4.1.4 Wasserstoffproduktion aus Glucose im Bioreaktor

Nach dem Aufbau, der Inbetriebnahme sowie ersten Vorversuchen wurden im Testsystem Bioreaktor (vgl. Kapitel 3.3.3) zwei Batchversuche mit Glucose (10 g/l) als Substrat und hitzevorbehandeltem Klärschlamm (25 Vol.-%) als Inokulum durchgeführt.

Im ersten Batchversuch im Bioreaktor mit dem Substrat Glucose wurde keine pH-Regelung eingesetzt. Die Abbildung 4.13 zeigt die spezifische Biogasproduktion sowie den pH-Wert. Die höchste spezifische Wasserstoffproduktion konnte am ersten und zweiten Tag mit 87 bzw. 85 NI H₂/kg oTS nachgewiesen werden (Abb. 4.13 links). Akkumuliert ergibt sich für den Versuch eine Wasserstoffproduktion von 185 NI H₂/kg oTS (Abb. 4.13 rechts). Der pH-Wert sank am zweiten Tag bis auf pH 4 und wurde manuell auf pH 5,5 angehoben, um die Wasserstoffproduktion erneut anzukurbeln. Dies ergab nur einen kurzfristigen Erfolg um ca. 10 NI H₂/kg oTS. Der pH-Wert blieb aber bis kurz vor dem Versuchsende bei 5,5 und stieg noch mal auf pH 6 an. Ab dem sechsten Versuchstag entstand das unerwünschte Methan, bei dessen Produktion Wasserstoff konsumiert wird.

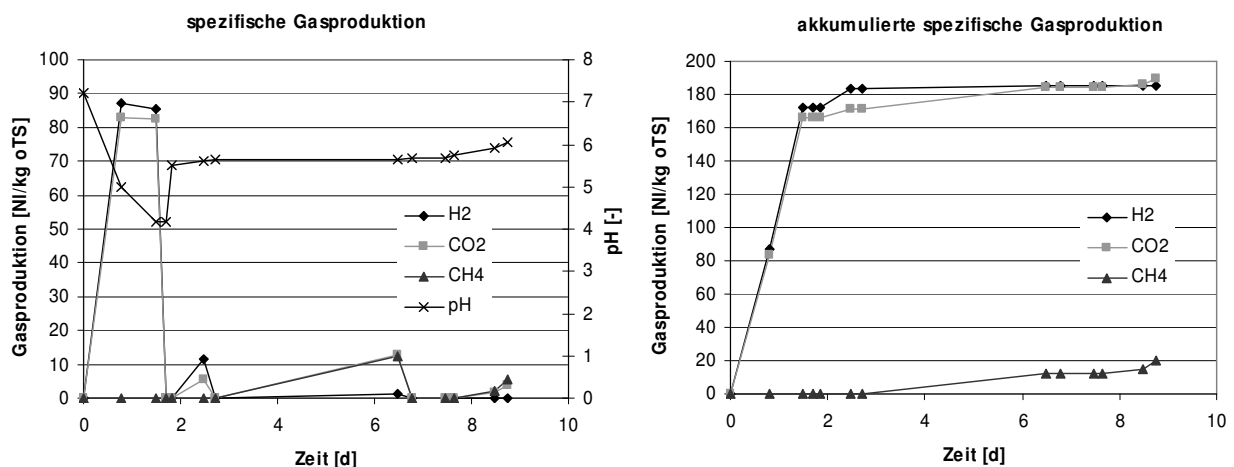


Abbildung 4.13: Tägliche (links) und akkumulierte (rechts) Gasproduktion im Bioreaktor aus Glucose ohne pH-Regelung (Versuch Batch CSTR 1)

Da der optimale pH-Wert der Wasserstoffherzeugung zwischen pH 5-5,5 liegt (s. Kapitel 4.1.3.2 und 4.1.3.3) und der Reaktor über eine automatische pH-Regelung verfügt, wurde der zweite Versuch bei einem konstanten pH-Wert von pH 5,5 durchgeführt. Die Startkonzentration von Glucose lag erneut bei 10 g/l. Wie Abbildung 4.14 zeigt, setzte die Gasproduktion sofort nach dem Versuchsbeginn ein und erreichte nach knapp einem Tag 132 NI H₂/kg oTS und 73 NI CO₂/kg oTS. In den folgenden neun Stunden konnte das Produktionsniveau in etwa gehalten werden. Anschließend war das beim Batchbetrieb einmalig zugegebene Substrat größtenteils abgebaut, so dass die Biogasbildung stark abnahm (Abb. 4.14 rechts).

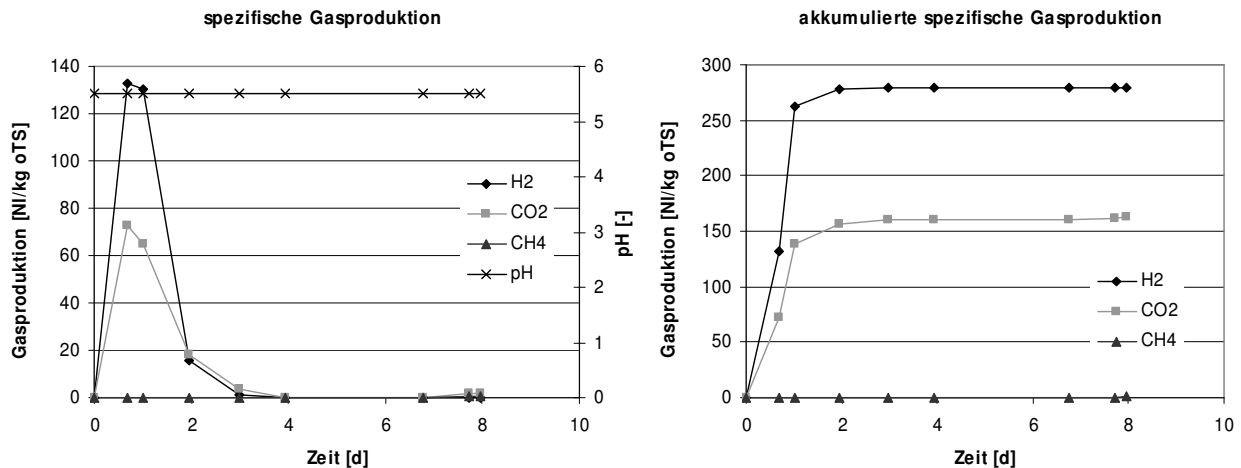


Abbildung 4.14: Tägliche (links) und akkumulierte (rechts) Gasproduktion im Bioreaktor aus Glucose mit pH-Regelung auf pH 5,5 (Versuch Batch CSTR 2)

Insgesamt wurden 280 NI H₂/kg oTS und 164 NI CO₂/kg oTS produziert, wobei die Biogasbildung hauptsächlich in den ersten zwei Tagen stattgefunden hat. Somit konnte im Vergleich zum ersten Batchversuch ohne pH-Regelung (185 NI H₂/kg oTS, vgl. Abb. 4.13) die Biogasbildung in Versuch 2 mit einem konstanten Wert von pH 5,5 um ca. 95 NI H₂/kg oTS bzw. 50 % gesteigert werden. Des Weiteren wurde im Gegensatz zum ersten Batchversuch ohne eine pH-Regelung aufgrund des konstanten pH-Wertes von pH 5,5 im zweiten Batchversuch kein unerwünschtes Methan gebildet (vgl. Abb. 4.14).

Abbildung 4.15 zeigt die Konzentrationen der gebildeten organischen Säuren der Versuche Batch CSTR 1 und 2. In beiden Reaktorversuchen wurden nur Butter- und Essigsäure sowie geringe Mengen an Propionsäure (8 g/kg oTS) nachgewiesen. Entsprechend der höheren Biogasproduktion wurde jedoch in Versuch Batch CSTR 2 mit pH-Regelung eine höhere Menge an Essig- (232 g/kg oTS) und Buttersäure (251 g/kg oTS) gebildet.

Vergleicht man die Werte der gebildeten Essig- und Buttersäure mit Batchversuchen im Sensomat System (Kapitel 4.1.1 bis 4.1.3), so liegen sie auf einem ähnlichen Niveau. Auffällig ist hingegen, dass in beiden Batchversuchen im Bioreaktor keine unerwünschte Milchsäure entstanden ist. In früheren Versuchen im Sensomat System (s. z.B. Kapitel 4.1.3.3) sind beim Einsatz zuckerhaltiger Substrate (in erster Linie Glucose) bis 290 g Milchsäure/kg oTS entstanden. Substrate mit einem hohen Zuckergehalt, wie Glucose und Zuckerrübe, werden von den Mikroorganismen schnell zu Biogas und organischen Säuren abgebaut, der pH-Wert fällt dementsprechend schnell auf Werte < pH 5 ab und der Wasserstoffpartialdruck p_{H₂} des Systems steigt an. Durch das konstante Rühren (100 U/min) im Bioreaktor sowie den kontinuierlichen Abzug des produzierten Biogases wird im Vergleich zum ungerührten und geschlossenen Sensomat System kontinuierlich der gelöste Wasserstoff

stärker aus dem System ausgetrieben und somit der Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} auf einem niedrigeren Niveau gehalten.

Da bei der unerwünschten Milchsäurebildung kein Wasserstoff freigesetzt wird (vgl. Kapitel 2.3.2), lagen dementsprechend die H_2 -Ausbeuten im Sensomat System bei maximal 220 NI/kg oTS. Im Bioreaktor mit pH-Regelung konnte dieser Wert auf 280 NI H_2 /kg oTS gesteigert werden und entspricht der höchsten H_2 -Ausbeute der vorliegenden Arbeit.

Es lässt sich somit festhalten, dass die Wasserstoffproduktion im Batchbetrieb bei einer pH-Regelung auf pH 5,5 im Rührreaktor die höchste Biogasbildung von **280 NI H_2 /kg oTS** und 164 NI CO_2 /kg oTS liefert.

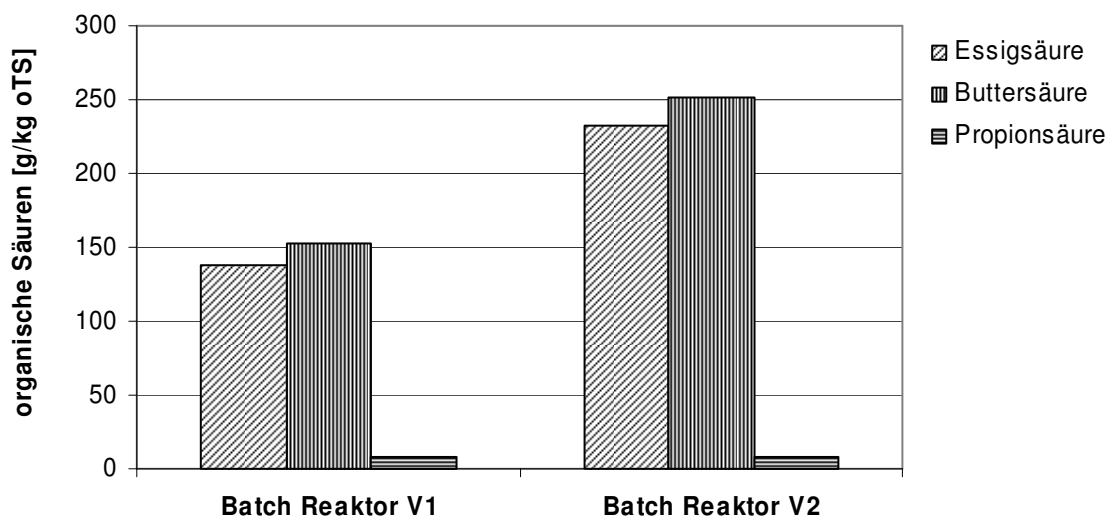


Abbildung 4.15: Konzentration der organischen Säuren nach Versuchsende in den Batchversuchen ohne (V1) und mit (V2) pH-Regelung

4.1.5 Cofermentation von Glycerin und Glucose

Die Laboruntersuchungen mit Glycerin als Reinsubstrat und Klärschlamm als Inokulum (vgl. Kapitel 4.1.3.6) zeigen, dass der pH-Wert ohne Regelung auf einem für die Erzeugung von Biowasserstoff zu hohen Niveau über pH 6 liegt. Beim Einsatz zuckerhaltiger Substrate (wie z.B. Glucose oder Zuckerrübe) wird hingegen der umgekehrte Effekt beobachtet, und zwar dass der pH-Wert schnell auf zu saure Werte unter pH 5 abfällt (vgl. Kapitel 4.1.3.1 und 4.1.3.3). So sollte im Rahmen dieser Versuchsreihe (im Sensomat System, 60 °C, Inokulum hitzevorbehandelter Klärschlamm 25 Vol.-%) die Möglichkeit einer Cofermentation von Glycerin und Glucose untersucht werden. Es wurde Reinglycerin (Ölmühle Hamburg AG, s. Kapitel 3.1.6) in einer Konzentration von 6 Vol.-% eingesetzt, die Glucosekonzentration betrug 0,5 Gew.-% bzw. 1 Gew.-%. Parallel zu den Versuchen mit Glycerin als Co-Substrat wurden Versuchsreihen mit den Reinsubstraten 6 % Glycerin sowie 0,5 % bzw. 1 % Glucose durchgeführt, um die Ergebnisse direkt gegenüberstellen zu können. Da

Glycerin eine viskose Flüssigkeit ohne einen Feststoffgehalt ist, werden die Gaswerte nicht wie gewohnt auf den organischen Trockensubstanzgehalt oTS sondern auf den Kohlenstoffgehalt des Substrats bezogen.

Die Auswertung der Laborversuche zur Cofermentation ergab die höchste spezifische Wasserstoffproduktion von 188 Nml H₂/g C beim Einsatz von 6 % Glycerin mit 0,5 % Glucose (s. Abbildung 4.16 und 4.17). Beim Einsatz von 6 % Glycerin und 1 % Glucose wurde hingegen nur eine Produktion von 91 Nml H₂/g C (hier nicht dargestellt) erreicht, da wahrscheinlich aufgrund der höheren Substratkonzentration ein Überangebot an Substrat vorlag (sog. shock load).

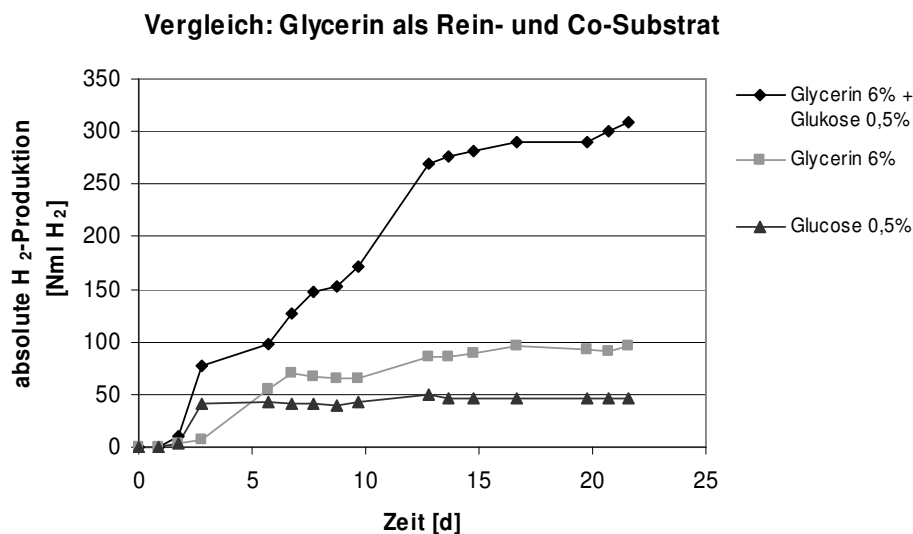


Abbildung 4.16: Absolute H₂-Produktion beim Einsatz von Reinglycerin (6 Vol.-%) und Glucose (0,5 %) mit Klärschlamm (25 Vol.-%) als Inokulum

Abbildung 4.16 zeigt den Verlauf der absoluten H₂-Produktion für die Cofermentation von 6 % Glycerin und 0,5 % Glucose. Demnach steigt die H₂-Produktion kontinuierlich an und erreicht am Versuchsende ein Maximum von 310 Nml H₂. Demgegenüber liefern die Versuchsreihen mit den Reinsubstraten deutlich geringere H₂-Produktionswerte von 95 Nml H₂ (6 % Glycerin) und 50 Nml H₂ (0,5 % Glucose). Setzt man einen konstanten Glucoseumsatz von 50 Nml H₂ voraus, wurden bei der Cofermentation von 6 % Glycerin 260 Nml H₂ gegenüber 95 Nml H₂ (mit Glycerin als Reinsubstrat, s. Abb. 6.17) freigesetzt, das etwa einer 2,7-fachen Zunahme entspricht.

Die untersuchte Glycerinkonzentration von 6 % besitzt einen Kohlenstoffgehalt von 14,1 g C/l, so dass die absolute H₂-Produktion von 260 Nml H₂ aus 6 % Glycerin als Co-Substrat einer kohlenstoffspezifischen Produktion von 185 Nml H₂/g C entspricht. Verglichen zu Kapitel 4.1.3.6 mit einer höheren H₂-Produktion von 143 Nml H₂/g C aus dem Reinsubstrat 6 % Glycerin als in dieser Versuchsreihe (67 Nml H₂/g C), beträgt die Steigerung des Glycerinumsatzes zu Bio-H₂ durch die Cofermentation immer noch vielversprechende 30 %.

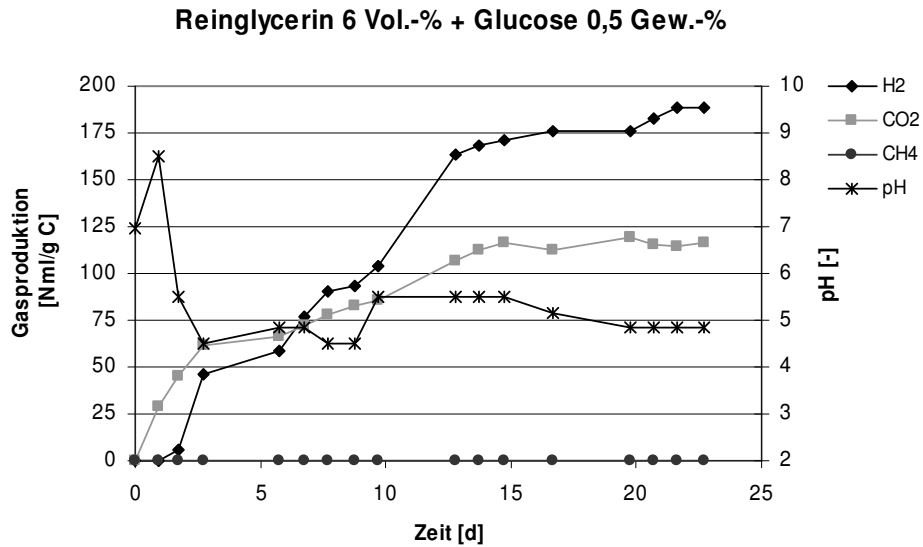


Abbildung 4.17: Kohlenstoffspezifische Biogasproduktion und pH-Verlauf für Cofermentation von Reinglycerin (6 Vol.-%) und Glucose (0,5 Gew.-%) mit Klärschlamm (25 Vol.-%)

Abbildung 4.17 zeigt die kohlenstoffspezifische Produktion an H₂, CO₂ und CH₄ für die erfolgreichste Cofermentation von 6 % Glycerin und 0,5 % Glucose (gesamter Kohlenstoffgehalt 16,5 g C/l). Die gemeinsame Vergärung von Glycerin und Glucose ergibt demnach eine maximale Biogasproduktion von 188 Nml H₂/g C und 119 Nml CO₂/g C. Das im Rahmen der H₂-Produktion unerwünschte Methan wurde während der gesamten Versuchsdauer nicht gebildet.

Zusätzlich wird in der Abbildung 4.17 der Verlauf des pH-Wertes während des Laborversuchs dargestellt. Im Gegensatz zu dem Versuch mit Glycerin als Reinsubstrat (s. Kapitel 4.1.3.6) ist der pH-Wert nach einem kurzfristigen Anstieg von pH 7 auf pH 8,5 am zweiten Versuchstag ohne die Zugabe einer Säure auf pH 5,5 gefallen, was dem optimalen pH-Bereich für die Biowasserstoffherzeugung entspricht. Bis zum Versuchsende bewegte sich der pH-Wert im optimalen Bereich zwischen pH 4,5 bis 5,5, so dass die Cofermentation mit dem leicht abbaubaren Monosaccharid Glucose einen positiven Einfluss auf die Einstellung optimaler pH-Werte beim Einsatz von Glycerin besitzt.

So kann basierend auf den oben vorgestellten Laborversuchen gefolgert werden, dass durch den Einsatz von Glycerin als Co-Substrat gegenüber dem Einsatz als Reinsubstrat eine signifikante Steigerung der Wasserstoffproduktion von mindestens 30 % erzielt wird. Nichtsdestotrotz liegen die erzielten Wasserstoffausbeuten auf einem niedrigen Niveau, so dass Glycerin nicht als ein optimales Substrat für die fermentative Erzeugung von Bio-H₂ eingestuft wird. Eventuell ist ein weiterer Aufschluss von Glycerin durch höhere Temperaturen oder eine enzymatische Vorbehandlung möglich.

4.2 Einsatz von Puffersubstanzen zur pH-Regelung

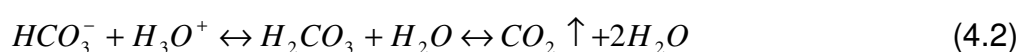
Wie die vorangehenden Kapitel zeigen, hat der pH-Wert bei der biologischen Wasserstoffproduktion einen entscheidenden Einfluss auf die H₂-Ausbeute. Basierend auf den durchgeführten Versuchen kann das Optimum mit pH 5 bis 5,5 festgelegt werden. Bei einer Animpfung mit Klärschlamm kann es bei Werten über pH 5,5 zu einer verstärkten Methanbildung kommen (vgl. Kapitel 4.1.3). Der gebildete Wasserstoff wird dann zu Methan umgewandelt, wodurch die Wasserstoffausbeute sinkt. Liegt im Versuchssystem ein sehr saurer Wert kleiner pH 4,5 vor, werden die wasserstoffproduzierenden Bakterien gehemmt und die H₂-Produktion stagniert [Maurer, 1982].

Eine Möglichkeit, den pH-Wert länger bzw. konstant im optimalen Bereich zu halten, ist die Zugabe von Puffersubstanzen. Es wurden daher Substanzen untersucht, die zum einen ein starkes Absinken des pH-Wertes verhindern und sich zum anderen bezüglich der Stoffwechselprozesse inert verhalten. Aus diesen Gründen schieden organische Pufferlösungen aus. Zwei mögliche und oft angewandte Puffer sind Carbonat und Phosphat. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden pH-Puffer untersucht, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt werden.

1. Carbonatpuffer Jura Perlen CaCO₃ (100 g/l)
2. Natriumhydrogenphosphat Na₂HPO₄ (500, 1000 bzw. 2000 mg/l; Gruppe D, G bzw. J)
3. Kaliumhydrogenphosphat KH₂PO₄ (500 bzw. 1000 mg/l; Gruppe E bzw. H)
4. Ammoniumhydrogenphosphat (NH₄)₂HPO₄ (500 bzw. 1000 mg/l, Gruppe F bzw. I)
5. Pufferlösung A: Kaliumhydrogenphthalat C₈H₅KO₄ (10,2 g/l) + Natronlauge NaOH (391 ml/l)
6. Pufferlösung B: Kaliumdihydrogenphosphat KH₂PO₄ (8,7 g/l) + di-Natriumhydrogenphosphat Na₂HPO₄·2H₂O (0,5 g/l)
7. Pufferlösung C: Citronensäure-Monohydrat C₆H₈O₇ (8,9 g/l) + di-Natriumhydrogenphosphat Na₂HPO₄·2H₂O (20,6 g/l)

4.2.1 Einfluss des Carbonatpuffers Jura Perlen auf die H₂-Produktion

Carbonate (Salze der Kohlenstoffsäure) puffern Säuren entsprechend der folgenden Gleichungen (4.1 - 4.2) unter der Bildung von Kohlendioxid CO₂. Wichtige Carbonate sind beispielsweise Calciumcarbonat (sog. Kalk CaCO₃), Natriumcarbonat (Na₂CO₃) und Magnesiumcarbonat (MgCO₃).



Als Carbonatpuffer wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit EVERZIT® Carbonat (sog. Jura Perlen, gemäß EN 1018, DIN 2000) der Firma Evers in einer Konzentration von ca. 100 g/l eingesetzt. Jura Perle ist ein natürliches Filtermaterial aus ca. 99,1 % Calciumcarbonat (CaCO₃) mit einer Körnung von ca. 2 mm (s. Abb. 4.18). Weitere Bestandteile sind Magnesiumcarbonat (MgCO₃, ca. 0,40 %), Kieselsäure (SiO₂, ca. 0,25 %), Aluminiumoxid (Al₂O₃, ca. 0,15 %) und Eisenoxid (Fe₂O₃, ca. 0,04 %). Jura Perlen werden überwiegend für Entsäuerungs- und Aufhärtungsprozesse in der Wasseraufbereitung eingesetzt und puffern Säuren entsprechend der Gleichung (4.3) unter der Bildung von Kohlendioxid (CO₂).

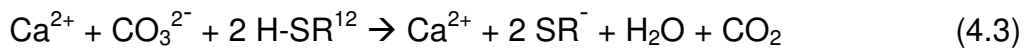


Abbildung 4.18: Eingesetzte Jura Perlen als Puffersubstanz

Der Einfluss der Zugabe des Puffers Jura Perlen auf die Produktion von Biowasserstoff wurde im Batchbetrieb im Sensomat System für die Substrate Glucose, Zucker-, Futter- und Steckrübe untersucht und wird im Folgenden dargestellt. Da das Inokulum Klärschlamm zu einem späteren Zeitpunkt als bei früheren Untersuchungen vom Klärwerk entnommen wurde, wurden im Rahmen dieser Testreihe auch die ungepufferten Versuche mit dem jeweiligen Substrat wiederholt, um die Ergebnisse direkt gegenüberstellen zu können. Tabelle 4.3 zeigt die Gegenüberstellung der Produktion an H₂ und CO₂ sowie die pH-Werte bei ungepufferten bzw. mit Jura Perlen gepufferten Testsystemen.

Zusätzlich wurden Jura Perlen auch im anaeroben Testsystem ATS eingesetzt und zwar sowohl im Batch- wie auch im semikontinuierlichen Betrieb (vgl. Kapitel 5.1).

Für Glucose zeigt die Zugabe des pH-Puffers Jura Perlen eine deutliche Steigerung der Biogasproduktion um ca. 44 % (214 Nml H₂/g oTS gegenüber 149 Nml H₂/g oTS, s. Tab. 4.3 und Abb. 4.19). Während im ungepufferten System ein pH-Wert von 4,5 analysiert wurde, zeigt der Abbau von Glucose unter Einsatz von Jura Perlen einen im optimalen pH-Wert zwischen 5,5 und 6,0.

¹² SR = Säurerest

Tabelle 4.3: Einfluss der Zugabe von Jura Perlen für die Substrate Glucose, Zucker-, Futter- und Steckrübe (Sensomat System, 60 °C, Klärschlamm 25 Vol.-%)

Art	Substrat		H ₂ [Nml/g oTS]	CO ₂ [Nml/g oTS]	pH [-]
	[g oTS/l]	Jura Perlen als pH-Puffer			
Glucose	10	nein	149	126	4,5
		ja	214	191	5,5 - 6,0
Zuckerrübe	22	nein	38	39	4,5
		ja	184	121	5,0
Futterrübe	15	nein	84	88	5,0
		ja	117	133	5,5 - 6,0
Steckrübe	9	nein	127	81	5,0
		ja	55	87	6,0 - 7,0

Der Carbonatpuffer Jura Perle hatte auch einen positiven Einfluss auf die Zusammensetzung produzierter organischer Säuren VFA. Während beim Abbau von Glucose ohne Pufferung neben Essig- und Buttersäure auch die ungewünschte Milchsäure produziert wird, entstehen bei dem gepufferten System überwiegend nur Essig- und Buttersäure (Abb. 4.19) und bewirken damit eine höhere H₂-Freisetzung (vgl. Kapitel 2.3.2).

Noch signifikanter ist der Anstieg der H₂-Produktion beim Einsatz des Substrats Zuckerrübe, da die Zuckerrübe aufgrund des hohen Zuckergehalts stark zur Versäuerung auf pH-Werte ≤ 4,5 neigt (s. Tab. 4.3 und Kapitel 4.1.3.3). Das gepufferte System liefert eine fast fünffach höhere Wasserstoffausbeute (184 Nml H₂/g oTS) als der ungepufferte Versuchsansatz (38 Nml H₂/g oTS). Der pH-Wert liegt trotz der Pufferung bei pH 5,0 (untere Grenze des pH-Optimums), so dass für das Substrat Zuckerrübe gegebenenfalls auch höhere Konzentrationen der Puffersubstanz untersucht werden sollten. Ebenso wie bei dem Versuch mit Glucose nimmt aufgrund der pH-Pufferung auch für die Zuckerrübe die unerwünschte Milchsäureproduktion zugunsten der Bildung von Essig- und Buttersäure signifikant ab (Abb. 4.19).

Auch bei der Futterrübe konnte eine Zunahme der H₂-Produktion beim Einsatz der Jura Perlen beobachtet werden (117 Nml H₂/g oTS gegenüber 84 Nml H₂/g oTS), die jedoch mit +39 % auf einem niedrigeren Niveau liegt als beim Einsatz von Glucose oder Zuckerrübe. Für das Substrat Futterrübe (wie auch Steckrübe) wurde sowohl im ungepufferten wie auch gepufferten System keine Milchsäureproduktion beobachtet (vgl. Kapitel 4.1.3.3), so dass an dieser Stelle keine Gegenüberstellung der Biogasproduktion mit der Zusammensetzung der VFA erfolgt.

Für das Substrat Steckrübe zeigt die Tabelle 4.3 bei Pufferung des Systems eine signifikante Abnahme der H₂-Produktion um 43 % (55 Nml H₂/g oTS gegenüber 127 Nml H₂/g oTS). Bedingt durch die geringe Substratkonzentration (0,9 g oTS) bei dem Steckrüben-Versuch, erfolgt durch die Zugabe der Jura Perlen eine zu starke pH-Pufferung auf Werte zwischen pH 6-7. Infolgedessen wurde ein Teil des produzierten Wasserstoffs zu Methan umgewandelt (2 Nml CH₄/g oTS).

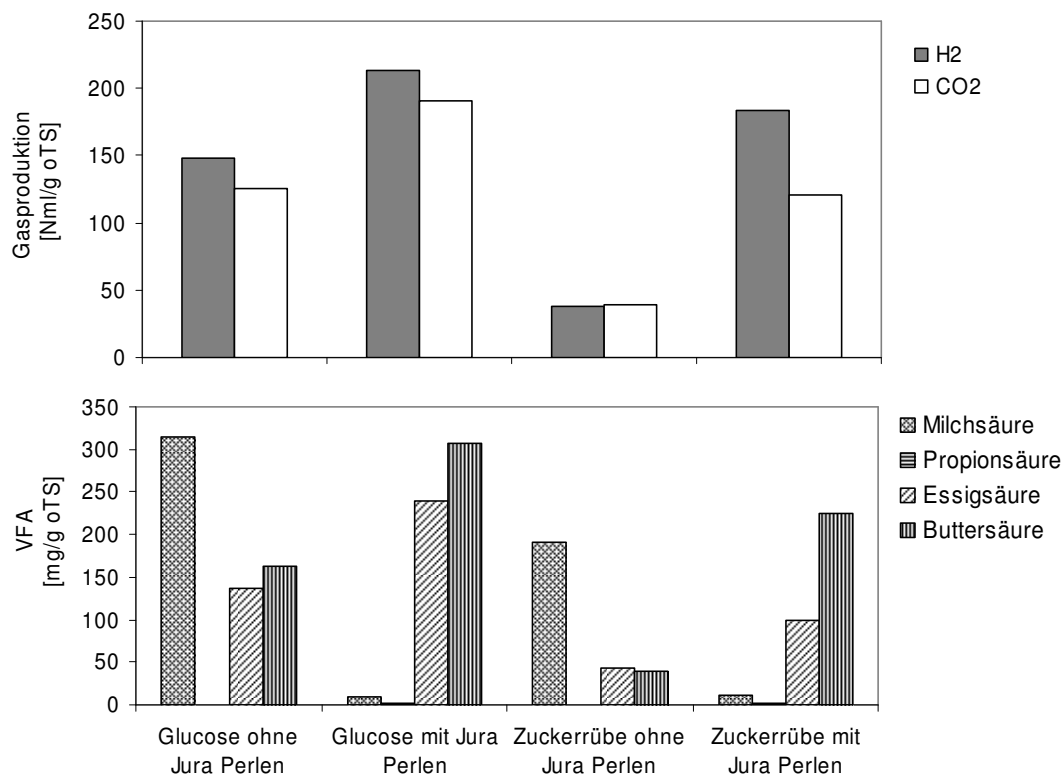


Abbildung 4.19: Spezifische Produktion an H₂ und CO₂ sowie Bildung organischer Säuren VFA für die Substrate Glucose und Zuckerrübe ohne bzw. mit Jura Perlen als pH-Puffer

Basierend auf den oben genannten Ergebnissen kann gefolgert werden, dass mittels der Pufferung des pH-Wertes vor allem bei Substraten mit einem hohen Zuckergehalt (wie Zuckerrübe oder Glucose) sowie bei höheren Substratkonzentrationen (> 10 g oTS/l) eine deutliche Steigerung der Wasserstoffproduktion erzielt werden kann. Die Pufferung bewirkt zum einen pH-Werte im optimalen Bereich (pH 5-6), zum anderen wird die unerwünschte Milchsäureproduktion zugunsten der gewünschten Bildung von Essig- und Buttersäure unterbunden.

Liegt der Kohlenstoff des Substrats hingegen in Form von Stärke vor (wie bei Futter- und Steckrübe), werden die Polysaccharide von den Mikroorganismen langsamer verstoffwechselt. Dementsprechend fällt der pH-Wert langsamer ab, so dass eine geringere bzw. sogar keine Pufferung des Systems erforderlich ist. Ebenso ist bei geringen Substratkonzentrationen (< 10 g oTS/l) eine geringere bzw. keine Pufferung erforderlich. Bei einer zu starken Pufferung mit pH-Werten > 6,0 wird hingegen ein negativer Effekt auf die H₂-Erzeugung bewirkt und die Gasausbeute nimmt ab.

4.2.2 Einfluss verschiedener Phosphatpuffer auf die H₂-Produktion

Wie bereits oben beschrieben, puffern Carbonate Säuren unter der Bildung von Kohlendioxid. Da jedoch bei der fermentativen H₂-Erzeugung auch CO₂ produziert wird, kann bedingt durch den Carbonatpuffer vermehrt CO₂ freigesetzt werden und die H₂-Produktion beeinträchtigen [Lin et al., 2004b]. Daher wurden auch Phosphatpuffer untersucht, die keine CO₂-Freisetzung bewirken. Phosphate (Salze der Phosphorsäure) puffern Säuren entsprechend der folgenden Gleichungen (4.4-4.6). Durch die teilweise Neutralisation von Phosphat erhält man Hydrogenphosphat HPO₄²⁻ (sehr schwache Säure), Dihydrogenphosphat H₂PO₄⁻ (schwache Säure) oder Trihydrogenphosphat (H₃PO₄) (mittelstarke Säure). Diese können sowohl mit Säuren als auch mit Laugen reagieren. Wegen dieser Eigenschaft enthalten viele Pufferlösungen Hydrogenphosphate.



So wurden neben dem Carbonatpuffer Jura Perlen (vgl. Kapitel 4.2.1) sechs weitere Puffersubstanzen in zum Teil unterschiedlichen Konzentrationen untersucht, die in Tabelle 4.4 aufgelistet werden. Die Pufferlösungen A bis C sind dem Tabellenbuch „Tabellen für das Labor“, Merck entnommen. Die Hydrogenphosphate (D-J) sind für den Einsatz als Puffer bekannt, ihre Konzentrationen wurden in Anlehnung an Lin et al. (2004b) und Shin et al. (2004) frei gewählt. Die Versuche wurden bei 60 °C im Sensomat System im Batchbetrieb mit Glucose (10 g oTS/l) und hitzevorbehandeltem Klärschlamm (25 Vol.-%) durchgeführt.

Abbildung 4.20 (oberer Teil) zeigt für die jeweiligen Puffersubstanzen A bis J bzw. den pufferfreien Referenzansatz K die am Versuchsende erreichte Wasserstoff- und Kohlendioxidproduktion sowie die pH-Werte am Versuchsende. Bei allen Versuchsreihen stellte sich am Versuchsbeginn ein pH-Wert von 7 ein (hier nicht dargestellt). Bei den Puffersubstanzen D bis J sowie der Vergleichstestreihe K ohne Puffer sank der pH-Wert nach zwei bis drei Tagen auf den Endwert von pH 4,5 und blieb bis zum Versuchsende konstant. Somit konnte mit diesen Puffersubstanzen (B, D-J) keine Pufferung um pH 5 erreicht werden.

Eine Pufferwirkung konnte nur bei den Substanzen A und C nachgewiesen werden. So sank der pH-Wert bei Puffer A nach zwei Tagen auf pH 5,5 und bei Puffer C auf pH 5,3. Beide pH-Werte blieben bis zum Versuchsende konstant.

Tabelle 4.4: Überblick der eingesetzten Puffersubstanzen (Substrat 10 g oTS/l Glucose, 25 % Klärschlamm als Inokulum, Versuchsvolumen 100 ml)

Gruppe	Puffersubstanz	
A	$C_8H_5KO_4$ 1,021 g	NaOH 39,1 ml
B	KH_2PO_4 0,8664715 g	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 0,053415 g
C	Citronensäure $C_6H_8O_7$ 0,882588 g	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 2,05768 g
D	Na_2HPO_4 0,05 g (500 mg/l)	
E	KH_2PO_4 0,05 g (500 mg/l)	
F	$(NH_4)_2HPO_4$ 0,05 g (500 mg/l)	
G	Na_2HPO_4 0,10 g (1000 mg/l)	
H	KH_2PO_4 0,1 g (1000 mg/l)	
I	$(NH_4)_2HPO_4$ 0,1 g (1000mg/l)	
J	Na_2HPO_4 0,20 g (2000 mg/l)	
K	Referenz ohne Puffer	

Die Wasserstoffproduktion des pufferfreien Referenzansatzes K lieferte einen Wert von 194 Nml H_2 /g oTS. Nur mit dem Puffer Natriumhydrogenphosphat Na_2HPO_4 in den Konzentrationen 500 mg/l (Puffer D) bzw. 1000 mg/l (Puffer G) konnte eine höhere Wasserstoffbildung von 195 bzw. 220 Nml H_2 /g oTS erreicht werden, obwohl der pH-Wert in beiden Fällen nicht wie gewünscht \geq pH 5 gepuffert werden konnte (End-pH von 4,5 analog zum Referenzansatz). Die anderen gepufferten Versuchsansätze zeigten alle eine niedrigere H_2 -Produktion zwischen 172 und 35 Nml H_2 /g oTS. Auch die beiden Puffersubstanzen A und C, die mit einem im optimalen Bereich liegenden pH-Wert um pH 5,5 eine Pufferwirkung zeigten, lieferten eine deutlich niedrigere Wasserstoffproduktion von 171 bzw. 91 Nml H_2 /g oTS. Eine Methanproduktion konnte bei keiner der Versuchsreihen nachgewiesen werden.

Bei der Betrachtung der gebildeten organischen Säuren (Abb. 4.20 unten) fällt auf, dass beim Einsatz aller Pufferlösungen (mit Ausnahme von Puffer C) sowie dem Referenzansatz K überwiegend Milchsäure entstanden ist. Milchsäure ist unerwünscht, da bei deren Bildung kein Wasserstoff freigesetzt wird (vgl. Kapitel 2.3.2). Die Puffer B sowie D bis J zeigen ein ähnliches Säurespektrum wie der Referenzansatz K. Demnach sind hauptsächlich Milchsäure (226-642 mg/g oTS), Buttersäure (98-181 mg/g oTS) und Essigsäure (87-144 mg/g oTS) im Rahmen der Fermentation von Glucose gebildet worden. In der Testreihe G wurde die geringste Menge an der unerwünschten Milchsäure (226 mg/g oTS) gebildet, was ein Grund für die beste Wasserstoffproduktion dieses Versuchsansatzes sein kann.

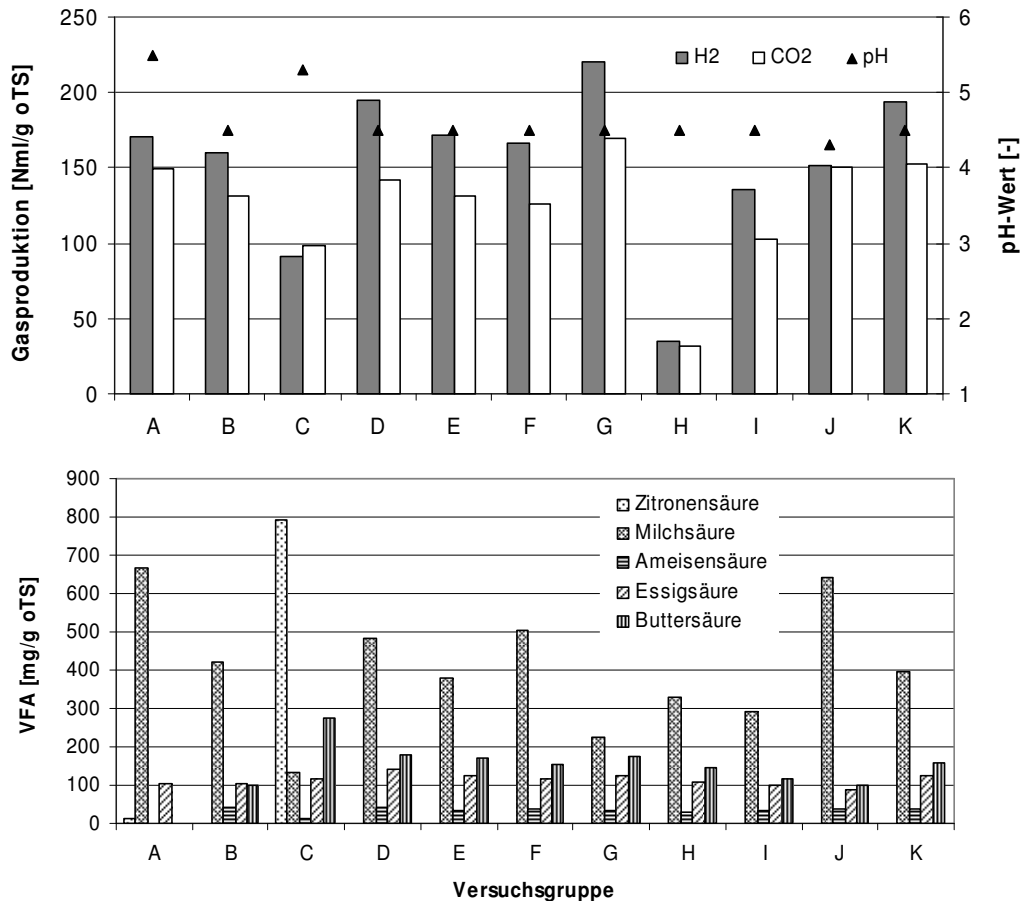


Abbildung 4.20: Produktion an H₂ und CO₂ sowie pH-Werte am Versuchsende (oben) und produzierte organische Säuren (unten) bei unterschiedlichen Puffersubstanzen A bis J sowie dem pufferfreien Referenzansatz K

In Testreihe A konnten neben der Milchsäure nur Essigsäure und geringe Mengen an Zitronensäure nachgewiesen werden. Der alleinige Abbau zu Essigsäure ist gegenüber dem gemeinsamen Abbau zu Essig- und Buttersäure vorteilhafter, da dabei 4 mol (anstatt 2,5 mol) H₂ pro mol Substrat entstehen (vgl. Kapitel 2.3.2). Aufgrund der starken Milchsäureproduktion (667 mg/g oTS) resultierte dies jedoch nicht in einer höheren Wasserstoffproduktion im Vergleich zu den anderen Testreihen. Beim Einsatz des Citronensäure-Puffers C wurden auch am Versuchsende hohe Mengen an Citronensäure (790 mg/g oTS) analysiert. Da die Wasserstoffproduktion dieser Versuchsreihe mit 91 Nml H₂/g oTS trotz eines optimalen pH-Wertes von 5,3 auf einem niedrigen Niveau liegt, scheint der Citronensäure-Puffer C die Wasserstoffbildner zu hemmen und wird trotz guter Pufferwirkung als ungeeignet für die fermentative H₂-Erzeugung eingestuft.

Abschließend kann festgehalten werden, dass keiner der untersuchten Phosphatpuffer eindeutig für weitere Untersuchungen empfohlen werden kann. Eine Pufferwirkung konnte lediglich beim Einsatz der Puffersubstanzen A und C nachgewiesen werden, die H₂-Ausbeute dieser Ansätze lag jedoch unter dem pufferfreien Referenz-

ansatz. Natriumhydrogenphosphat Na_2HPO_4 als Puffer (500 mg/l Puffer D bzw. 1000 mg/l Puffer G) lieferte zwar eine leicht höhere Wasserstoffbildung als der Referenzansatz, der pH-Wert konnte jedoch in beiden Fällen nicht wie gewünscht auf $\geq \text{pH } 5$ gepuffert werden. Außerdem nahm die Wasserstoffbildung bei der Untersuchung einer höheren Konzentration an Na_2HPO_4 (2000 mg/l Puffer J) wieder ab, so dass der positive Einfluss des Puffers nicht eindeutig ist und gegebenenfalls weiter untersucht werden sollte.

Der Carbonatpuffer Jura Perlen (Kapitel 4.2.1) zeigte hingegen für stark zuckerhaltige Substrate (wie Zuckerrübe oder Glucose) sowie höhere Substratkonzentrationen ($> 15 \text{ g oTS/l}$) eine deutliche Steigerung der Wasserstoffproduktion. Die Pufferung bewirkte zum einen pH-Werte im optimalen Bereich von pH 5-6, zum anderen wurde die unerwünschte Milchsäureproduktion zugunsten der gewünschten Bildung von Essig- und Buttersäure unterbunden. Daher können für die Erzeugung von Biowasserstoff aus zuckerhaltigen Substraten Carbonatpuffer empfohlen werden.

Handelt es sich hingegen um stärkehaltige Substrate (wie Futter-, Steckrüben oder Kartoffeln), ist in der Regel eine geringere bzw. keine Pufferung des Systems erforderlich. Die Polysaccharide werden von den Mikroorganismen langsamer verstoffwechselt und der pH-Wert fällt dementsprechend langsamer ab. Eine zusätzliche Pufferung dieser Systeme kann pH-Werte über pH 6,0 bewirken und somit einen negativen Effekt auf die Wasserstofferzeugung mit abnehmenden H_2 -Ausbeuten bewirken.

4.3 Gegenüberstellung der Batchergebnisse mit Klärschlamm als Inokulum

In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der Batchversuche mit Klärschlamm als Inokulum gegenübergestellt. Bei mehrfach durchgeführten Versuchen (z.B. mit 10 g/l Glucose) wird die maximal erreichte H_2 -Bildung angegeben, und der Eindeutigkeit wegen werden die Ergebnisse der Vergleichsversuche auf diesen Maximalwert bezogen. Beim Einsatz von Glycerin als Nebenprodukt der Biodieselherstellung wurde keine zufriedenstellende H_2 -Produktion erreicht, so dass diese Werte hier nicht dargestellt werden.

Da die Versuchsergebnisse eine etwa doppelt so hohe H_2 -Bildung beim Einsatz von hitzevorbehandeltem gegenüber unbehandeltem Klärschlamm lieferten, wurde das Inokulum grundsätzlich vor der Inkubation bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ hitzebehandelt. Hinsichtlich der Animpfmenge lieferten die Versuche mit 25 Vol.-% (gegenüber 50 Vol.-%, s. Glucose und Maiskörner) die besten Ergebnisse, so dass diese Klärschlammkonzentration für folgende Versuchsreihen gewählt wurde.

Tabelle 4.5: Spezifische H₂-Produktion [Nml H₂/g oTS] beim Einsatz von Klärschlamm aus unterschiedlichen Substratarten und -konzentrationen

Substrat		Inokulum Klärschlamm		pH-Puffer/ Regelung	Spezifische H ₂ -Produktion [Nml H ₂ /g oTS]
Art	Konzentration	[Vol.-%]	hitzebehandelt		
Glucose	10 g oTS/l	25	ja	-	221
	10 g oTS/l	25	nein	-	102
	10 g oTS/l	50	ja	-	153
	10 g oTS/l	25	ja	Carbonat	266
	20 g oTS/l	25	ja	-	134
	20 g oTS/l	50	ja	-	133
	10 g oTS/l, (20 l Bioreaktor)	25	ja	pH=5	280
Maisstärke	9 g oTS/l	25	ja	-	148
	18 g oTS/l	25	ja	-	190
	27 g oTS/l	25	ja	-	176
Kartoffelstärke	8,6 g oTS/l	25	ja	-	38
	17 g oTS/l	25	ja	-	106
Zuckerrübe	22 g oTS/l	25	ja	-	114
	22 g oTS/l	25	ja	Carbonat	184
Futterrübe	15 g oTS/l	25	ja	-	185
	15 g oTS/l	25	ja	Carbonat	188
Steckrübe	9 g oTS/l	25	ja	-	142
	9 g oTS/l	25	ja	Carbonat	61
Kartoffel	8 g oTS/l	25	ja	-	20
	17 g oTS/l	25	ja	-	111
	25 g oTS/l	25	ja	-	153
	33 g oTS/l	25	ja	-	121
Kartoffelschale	25 g oTS/l	25	ja	-	85
Maiskörner	36 g oTS/l	25	ja	1x NaOH ¹⁾	134
	36 g oTS/l	50	ja	1x NaOH ¹⁾	64
	36 g oTS/l	25	ja	1x NaOH ¹⁾	134
	54 g oTS/l	25	ja	1x NaOH ¹⁾	102
	72 g oTS/l	25	ja	1x NaOH ¹⁾	82

¹⁾ Einmalige Anhebung des pH-Werts durch Zugabe von NaOH auf pH=7

Der Vergleich der H₂-Produktionswerte von Tabelle 4.5 zeigt, dass in Abhängigkeit von der verwendeten Substratart und -konzentration sowie den Randbedingungen die gebildete Menge an Wasserstoff zwischen 20-280 Nml H₂/g oTS stark variiert. Die höchsten spezifischen Wasserstoffproduktionen pro g oTS wurden erwartungsgemäß mit Glucose erreicht, da das Monosaccharid einfach von den Mikroorganismen abgebaut werden kann. So wurden beim Einsatz der optimalen Glucosekonzentration von 10 g oTS/l und Animpfung mit 25 Vol.-% hitzevorbehandeltem Klärschlamm 221 Nml H₂/g oTS gebildet. Eine weitere Steigerung der Werte wurde durch den Einsatz des Carbonatpuffers Jura Perlen (266 Nml H₂/g oTS) bzw. eine pH-Regelung auf pH 5 (**280 Nml H₂/g oTS**) erreicht.

Für die untersuchten Polysaccharide Mais- und Kartoffelstärke lag das Substratoptimum bei rund 18 g oTS/l und lieferte eine H₂-Produktion von 190 Nml H₂/g oTS (Maisstärke) bzw. 106 Nml H₂/g oTS (Kartoffelstärke).

Eine besonders hohe Wasserstoffbildung wurde beim Einsatz der Agrarprodukte Zucker- und Futterrübe erreicht, die durch die pH-Pufferung mit Carbonat (Jura Perlen) auf bis zu **188 Nml H₂/g oTS** gesteigert werden konnte. Auch beim fermentativen Abbau von Steckrübe und Kartoffel wurde eine zufriedenstellende Wasserstoffproduktion von rund 150 Nml H₂/g oTS erzielt. Der Bioabfall Kartoffelschale stellt mit 85 Nml H₂/g oTS ebenfalls ein geeignetes Substrat für die Wasserstofferzeugung dar. Beim Einsatz von Mais lag das Substratoptimum bei 36 g oTS/l und lieferte eine H₂-Bildung von 134 Nml H₂/g oTS. Dabei wurde der pH-Wert einmalig durch Zugabe von Natronlauge (NaOH) auf pH 7 angehoben.

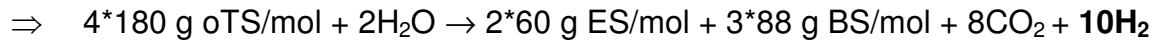
Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse hinsichtlich erzielter H₂-Ausbeuten sowie im Vergleich mit den Reinkultur- sowie kontinuierlichen Versuchen erfolgt in Kapitel 6.

4.4 Abschätzung der H₂-Produktion aus der Bildung an Essig- und Buttersäure

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen zur H₂-Produktion im Batchbetrieb und bei Animpfung mit Klärschlamm (Kapitel 4.1-4.3) haben gezeigt, dass neben den Biogasen Wasserstoff und Kohlendioxid auch immer die organischen Säuren Essig- und Buttersäure gebildet werden. Bei Animpfung des Prozesses mit der Mischkultur Klärschlamm erfolgt somit eine gemeinsame Produktion von Essig- und Buttersäure, so dass maximal 2,5 mol H₂ pro mol Glucose gebildet werden können (Gl. 4.1, s.a. Kapitel 2.3.2).



Mit den Molmassen¹³ den einzelnen Komponenten der Gleichung 4.7 lässt sich neben der maximal möglichen H₂-Produktion (311 NI H₂/kg oTS, s. Kapitel 3.6, Gl. 3.7) auch die theoretische Bildung an Essig- (ES) und Buttersäure (BS) für das Modellsubstrat Glucose (oTS-Gehalt = 100 %, d.h. 1 g Glucose = 1 g oTS) bestimmen:



$$\Rightarrow Y_{ES, \text{stöch}} = \frac{2 \cdot 60 \text{ gES/mol}}{4 \cdot 180 \text{ goTS/mol}} * 1000 \frac{\text{goTS}}{\text{kgoTS}} = 167 \frac{\text{gES}}{\text{kgoTS}} \quad (4.8)$$

$$\Rightarrow Y_{BS, \text{stöch}} = \frac{3 \cdot 88 \text{ gBS/mol}}{4 \cdot 180 \text{ goTS/mol}} * 1000 \frac{\text{goTS}}{\text{kgoTS}} = 367 \frac{\text{gBS}}{\text{kgoTS}} \quad (4.9)$$

$$\Rightarrow Y_{ES+BS, \text{stöch}} = 167 \frac{\text{gES}}{\text{kgoTS}} + 367 \frac{\text{gBS}}{\text{kgoTS}} = 534 \frac{\text{gES} + \text{BS}}{\text{kgoTS}} \quad (4.10)$$

mit: $Y_{ES, \text{stöch}}$ = stöchiometrisch mögliche Ausbeute an Essigsäure [g ES/kg oTS]
 $Y_{BS, \text{stöch}}$ = stöchiometrisch mögliche Ausbeute an Buttersäure [g BS/kg oTS]
 $Y_{ES+BS, \text{stöch}}$ = stöchiometrisch mögliche Ausbeute an Essig- und Buttersäure [g ES+BS/kg oTS]

Somit können bei der gemeinsamen Bildung von Essig- und Buttersäure neben der Wasserstoffausbeute von 2,5 mol H₂ pro mol Glucose (bzw. 311 NI H₂/kg oTS) maximal 167 g Essigsäure/kg oTS (Gl. 4.8) und 367 g Buttersäure/kg oTS (Gl. 4.9) fermentativ produziert werden. Summiert man die beiden Säuren auf, ergibt sich eine stöchiometrisch maximal mögliche Säureausbeute $Y_{ES+BS, \text{stöch}}$ von 534 g/kg oTS (Gl. 4.10). Basierend auf diesem Wert lässt sich aus der analysierten Summe an Essig- und Buttersäure $Y_{ES+BS, \text{gemessen}}$ [g ES+BS/kg oTS] die potentielle Wasserstoffproduktion Y_{H_2} abschätzen (Gl. 4.11).

$$\begin{aligned} Y_{H_2} &= \frac{Y_{ES+BS, \text{gemessen}}}{Y_{ES+BS, \text{stöch}}} * Y_{H_2, \text{stöch}} \\ &= \frac{Y_{ES+BS, \text{gemessen}}}{534 \text{ gES} + \text{BS} / \text{kgoTS}} * 311 \frac{\text{NIH}_2}{\text{kgoTS}} = Y_{ES+BS, \text{gemessen}} * 0,58 \frac{\text{NIH}_2}{\text{gES} + \text{BS}} \end{aligned} \quad (4.11)$$

mit: Y_{H_2} = potentielle Wasserstoffausbeute [NI H₂/kg oTS]
 $Y_{H_2, \text{stöch}}$ = stöchiometrisch mögliche Wasserstoffausbeute [NI H₂/kg oTS], s. Gl. 3.7
 $Y_{ES+BS, \text{gemessen}}$ = gemessene Ausbeute an Essig- und Buttersäure [g ES+BS/kg oTS]
 $Y_{ES+BS, \text{stöch}}$ = stöchiometrisch mögliche Ausbeute an Essig- und Buttersäure [g ES+BS/kg oTS]

¹³ Molmassen: Glucose 180 g/mol, Essigsäure 60 g/mol, Buttersäure 88 g/mol

Eine Überprüfung der Gleichung 4.11 mit Ergebnissen der Laboruntersuchungen (Kapitel 4.1-4.3) ergab beim Einsatz des Substrats Glucose eine annähernd 100 %-ige Übereinstimmung der potentiellen H₂-Ausbeute mit der tatsächlich gemessenen Wasserstoffproduktion. Als Beispiel soll der Versuch Batch CSTR 2 angeführt werden, bei dem die Summe aus Essig- und Buttersäure $Y_{ES+BS, gemessen}$ 483 g ES+BS/kg oTS beträgt (s. Kapitel 4.1.4). Demnach kann die folgende H₂-Ausbeute erwartet werden (s.a. Gl. 4.11):

$$Y_{H_2} = Y_{ES+BS, gemessen} * 0,58 \frac{NI_{H_2}}{gES + BS} = 483 \frac{gES + BS}{kg oTS} * 0,58 \frac{NI_{H_2}}{gES + BS} = 280 \frac{NI_{H_2}}{kg oTS}$$

Tatsächlich wurden 280 NI H₂/kg oTS gebildet (s. Kapitel 4.1.4), so dass der auf Basis der Säurenbildung berechnete H₂-Produktionswert genau mit der gemessenen H₂-Ausbeute übereinstimmt. Somit kann mittels der Gleichung 4.11 und den Analysewerten an Essig- und Buttersäure die H₂-Produktion abgeschätzt werden, auch wenn eine Gaserfassung und gaschromatographische Analyse der Gasphase nicht möglich ist.

Beim Einsatz anderer Substrate als Glucose (wie Zucker-, Futterrübe, Mais oder Kartoffel) liefert die Abschätzung der H₂-Produktion nach Gleichung 4.11 tendenziell 10-30 % zu hohe Werte. Der Grund hierfür liegt darin, dass die oben genannten Agrarprodukte aus einer Vielzahl an Verbindungen bestehen (Zucker, Stärke, Proteine, Fett usw., s. Kapitel 3.1), so dass die Stöchiometrie des fermentativen Abbaus am Beispiel der Glucose (Gl. 4.7) nur bedingt stimmt. Entsprechend der Abnahme des Zuckergehaltes der jeweiligen Substrate nimmt die Abweichung zwischen der tatsächlich gemessenen und nach Gleichung 4.11 berechneten H₂-Ausbeute zu. So liegen beim Einsatz von Zuckerrübe und Mais (hoher Zuckergehalt) die gemessenen H₂-Ausbeuten rund 10 % niedriger als die berechneten H₂-Produktionswerte. Beim Einsatz von Futterrübe und Kartoffel (mehr Stärke als Zucker) sind die berechneten H₂-Ausbeuten rund 30 % höher als die tatsächliche H₂-Produktion.

Für die fermentative Wasserstofferzeugung im kontinuierlichen Betrieb (s. Kapitel 5) liefert die Gleichung 4.11 keine zufriedenstellende Abschätzung der H₂-Ausbeute auf Basis der Säurenproduktion. Der Grund hierfür liegt zum einen darin, dass im Gegensatz zum Batchbetrieb bei der kontinuierlichen H₂-Produktion täglich bzw. mehrmals täglich neues Substrat zugeführt wird und kein vollständiger Substratabbau angestrebt wird. Zum anderen wird die Säurenkonzentration im System nicht nur von dem Organikabbau zu H₂, CO₂ und VFA beeinflusst, sondern auch von Prozessparametern wie der hydraulischen Verweilzeit HRT (s. Kapitel 3.6). So werden bei einer hohen Verweilzeit die organischen Säuren im System akkumuliert, auch wenn die organische Belastung der H₂-Stufe gering ist. Eine Abschätzung der H₂-Ausbeute auf Basis der Säurenproduktion nach Gleichung 4.11 ist für den kontinuierlichen Betrieb somit nicht sinnvoll.

4.5 Ergebnisse der Batchversuche mit Reinkulturen als Inokulum

Neben der Mischkultur Klärschlamm wurden in Voruntersuchungen am Institut für Technische Mikrobiologie der TUHH auch verschiedene anaerobe, thermophile Bakterienstämme auf ihre Fähigkeit zur Produktion von biologischem Wasserstoff getestet. Aufgrund eines guten Zellwachstums und nachgewiesener H₂-Produktion wurden die folgenden sechs Reinkulturen ausgewählt, auf verschiedenen Substraten kultiviert (vgl. Kapitel 3.1) und im Sensomat System auf ihr Potential zur H₂-Bildung am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der TUHH untersucht:

- *Thermoanaerobacter keratinophilus* (DSMZ 14007),
- *Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricus* (DSMZ 568),
- *Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricum* (DSMZ 7021),
- *Clostridium stercorarium* subsp. *thermolacticum* (DSMZ 2910),
- *Thermoanaerobacter hydrogenicum* (A61G) und
- *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (DSMZ 571).

Der Stamm *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (DSMZ 571) wurde darüber hinaus zusätzlich zum Sensomat System auch bereits im Bioreaktor untersucht (s. Kapitel 4.2.8). Alle Versuchsreihen mit Reinkulturen wurden unter sterilen Bedingungen durchgeführt, um Kontaminationen zu vermeiden. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt und in Kapitel 4.2.9 gegenübergestellt. Eine Übersicht der mit Reinkulturen durchgeführten Versuche mit den jeweils eingesetzten Substratarten und -konzentrationen zeigt Tabelle 4.6.

Tabelle 4.6: Übersicht der durchgeführten Versuche mit ausgewählten Reinkulturen als Inokulum und unterschiedlichen Substratarten und -konzentrationen

Substrat-Konzentration [g oTS/l]	DSMZ 14007 ¹⁾	DSMZ 568 ¹⁾	DSMZ 7021 ¹⁾	DSMZ 2910 ¹⁾	Isolat A61G ¹⁾	DSMZ 571 ¹⁾	DSMZ 571 ²⁾
Glucose	10		10	10	10	10	
Maiskörner (getrocknet)	20			20	20	20	20
	30			30	30	30	
	40			40	40	40	
					45		
Zuckerrübe	20	20	20			20	20
		30	30			30	
		40	40			40	
Kartoffel					20	20	20
					30	30	
					40	40	
Glycerin	50 ³⁾					50	

¹⁾ Versuchsreihe im Sensomat System

²⁾ Versuchsreihe im Bioreaktor

³⁾ Annahme: 1 g oTS entspricht 1 g Originalsubstanz OS

4.5.1 Wasserstoffproduktion aus dem Nährmedium

Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, wurden die Versuche mit Reinkulturen immer unter Zugabe eines Nährmediums durchgeführt. Die verwendeten Nährmedien enthielten neben anorganischen auch organische Bestandteile (Pepton, Cystein, Trypton, Saccharose), die den Mikroorganismen neben dem eigentlichen Substrat auch als Kohlenstoffquelle zur Verfügung standen. Die folgende Tabelle 4.7 zeigt die in den jeweiligen Nährmedien enthaltene Organik.

Exemplarisch wurde für die Reinkultur *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (im Folgenden DSMZ 571 genannt) eine Testreihe zur Untersuchung des Einflusses der organischen Bestandteile im Nährmedium auf die biologische Wasserstoff- und Kohlendioxidproduktion durchgeführt.

Hierzu wurden im Sensomat System die mit 100 ml des Nährmediums „DSMZ 61 modifiziert“ (vgl. Tab. 4.7) befüllten Versuchsgefäße mit dem Stamm DSMZ 571 angeimpft, und es wurde kein zusätzliches Substrat hinzugefügt. Abbildung 4.21 zeigt die Wasserstoff- und Kohlendioxidproduktion aus dem Nährmedium. Demnach sind allein aus der Organik des Nährmediums 93 Nml H₂ und 65 Nml CO₂ gebildet worden.

Zu Vergleichszwecken wurde in derselben Testreihe auch ein Versuch mit dem Stamm DSMZ 571, dem Nährmedium 61 und Kartoffel als Substrat (in der optimalen Konzentration von 20 g oTS/l) durchgeführt. Diese Testreihe lieferte eine absolute Biogasproduktion von 401 Nml H₂ und 201 Nml CO₂. Da diese Gasausbeute jedoch aus dem Substrat Kartoffel und der Organik des Nährmediums resultiert, muss der Gasertrag allein aus der Kartoffel um den Anteil aus dem Nährmedium (93 Nml H₂, entspricht 23 % und 65 Nml CO₂, entspricht 32 %) reduziert werden und resultiert in 307 Nml H₂ (bzw. 154 Nml H₂/goTS) und 136 Nml CO₂ (bzw. 68 Nml CO₂/goTS).

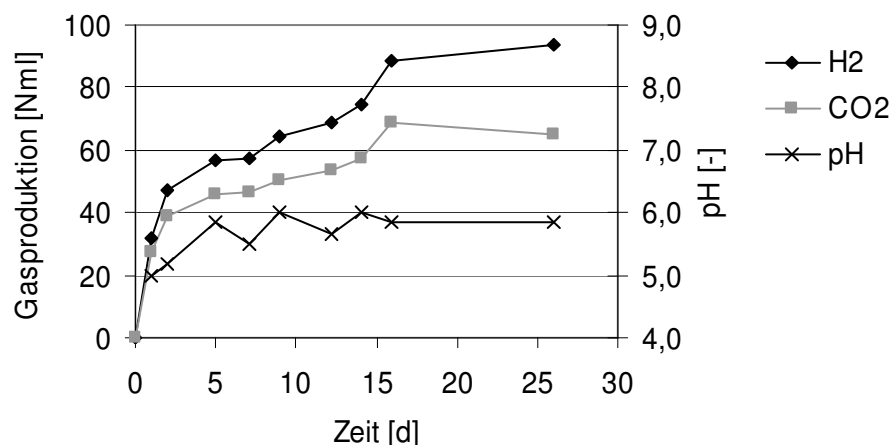


Abbildung 4.21: Spezifische Biogasproduktion für DSMZ aus dem Nährmedium

Tabelle 4.7: Organische Bestandteile in den verwendeten Nährmedien

Inokulum	DSMZ 14007 DSMZ 568	DSMZ 2910	DSMZ 7021 DSMZ 571 Isolat A61G
Nährmedium	KM ³⁾	326	modif. 61 ⁴⁾
Peptone	1,0 g/l	-	-
Cystein	0,3 g/l	0,3 g/l	-
Trypton	-	-	2,0 g/l
Saccharose	-	-	2,0 g/l
Summe Organik	1,3 g/l	0,3 g/l	4,0 g/l

³⁾ KM=Komplexmedium

⁴⁾ Modifiziertes Medium 61

Tabelle 4.8: Biogasbildung aus dem Nährmedium und daraus resultierende Korrekturfaktoren

Inokulum	DSMZ 14007 DSMZ 568	DSMZ 2910	DSMZ 7021 DSMZ 571 Isolat A61G
Nährmedium	KM ³⁾	326	modif. 61 ⁴⁾
Summe Organik im Nährmedium	1,3 g/l	0,3 g/l	4,0 g/l
H ₂ -Bildung aus 100 ml Medium	31 Nml	7 Nml	94 Nml
CO ₂ -Bildung aus 100 ml Medium	21 Nml	5 Nml	65 Nml
Prozent an der Gesamt-H ₂ -Bildung	7 %	2 %	23 %
Prozent an der Gesamt-CO ₂ -Bildung	10 %	2 %	32 %
H₂-Korrekturfaktor	93 %	98 %	77 %
CO₂- Korrekturfaktor	90 %	98 %	68 %

³⁾ KM=Komplexmedium

⁴⁾ Modifiziertes Medium 61

Ausgehend von dem Organikanteil des jeweiligen Nährmediums ergeben sich beim Einsatz der Reinkulturen die in Tabelle 4.8 zusammengefassten Korrekturfaktoren des Biogasertrags aus dem eigentlichen Substrat. Bei den im Folgenden genannten Biogasproduktionswerten handelt es sich immer um bereits reduzierte Werte, bei denen die Biogasproduktion aus dem Nährmedium subtrahiert wurde.

4.5.2 Einsatz der Reinkultur *Thermoanaerobacter keratinophilus* (DSMZ 14007)

Die Versuchsreihe mit der Reinkultur DSMZ 14007 stellte den ersten Versuch zur Wasserstoffherzeugung unter sterilen Bedingungen im Rahmen des Forschungsvorhabens dar und konnte aufgrund von Kontaminationsproblemen der Proben nur bedingt ausgewertet werden. Es wurden die Substrate Glycerin, Maisgrieß, Zuckerrübe und Futterrübe untersucht. In Abbildung 4.22 ist die höchste Kontamination der Versuchsreihe dargestellt. Links ist die Gasproduktion der angeimpften Probe zu sehen (5 Nml H₂/g oTS) und rechts die Gasbildung in der Negativkontrolle (111 Nml H₂/g oTS), in der keine Bakterien enthalten sein sollten. Die Gasproduktion der Negativkontrolle war aber um das Zehnfache höher als in der eigentlichen Animpfung. Der Verlauf der Gasbildung in der Negativkontrolle ähnelt den durchgeführten Versuchen mit Klärschlamm als Inokulum (vgl. Kapitel 4.1). Aus diesem Grund wird vermutet, dass trotz durchgeführter Sterilisation Klärschlammsporen an den Flaschenbauteilen anhafteten und somit zur Kontamination der Negativkontrollen geführt haben. Die geringe Gasproduktion der angeimpften Probe könnte auf eine negative Wechselwirkung zwischen Klärschlamm Bakterien und dem Stamm DSMZ 14007 hinweisen.

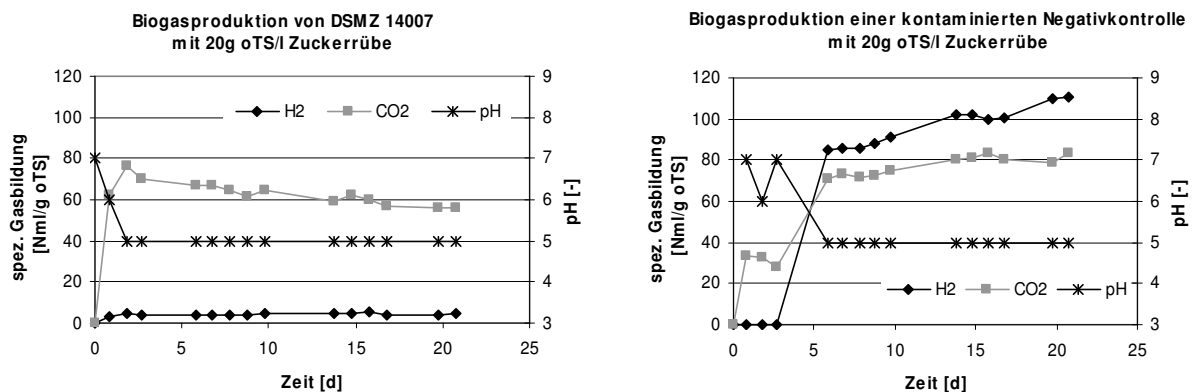


Abbildung 4.22: Spezifische Biogasproduktion für den Stamm DSMZ 14007 in der Animpfung (links) und der kontaminierten Negativkontrolle (rechts)

Für die nachfolgenden Versuche mit Reinkulturen wurden die Sterilisationsmaßnahmen verbessert, indem nicht nur die Flaschen und Verschlüsse, sondern auch die zum Sensomatkopf gehörenden Einhängeteile autoklaviert wurden. Eine Kontamination im oben gezeigten Ausmaß trat nicht mehr auf. Der Sensorkopf ist nicht autoklavierbar und wurde mit 70 %-igem Ethanol vorsichtig gereinigt, da in ihn keine Flüssigkeit eindringen darf (vgl. Kapitel 3.3.1).

In einem Wiederholungsversuch mit dem Stamm DSMZ 14007 wurden die Substrate Glucose, Glycerin und Maiskörner in verschiedenen Konzentrationen untersucht. Die erzielten Werte der Gasproduktion zeigt die Abbildung 4.23. Erwartungsgemäß wurde die höchste Biogasproduktion von 136 Nml H₂/g oTS und 183 Nml CO₂/g oTS mit Glucose (10 g oTS/l) als Modellsubstrat erreicht.

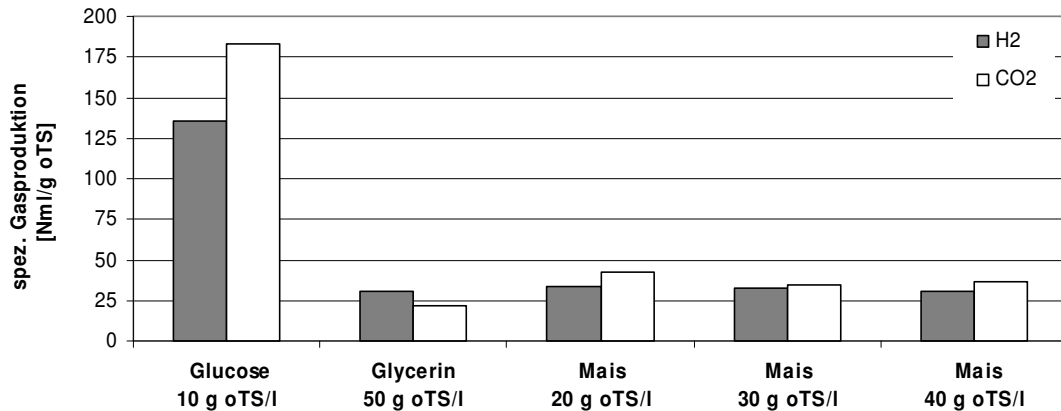


Abbildung 4.23: Spezifische Biogasproduktion für den Stamm DSMZ 14007 aus den Substraten Glucose, Glycerin und Mais

Beim Einsatz der Substrate Glycerin und Maiskörner wurde mit 31 Nml H₂/g oTS bis 33 Nml H₂/g oTS eine deutlich geringere Wasserstoffbildung erzielt. Für das Substrat Mais konnte trotz variiertener Konzentrationen kein Substratoptimum bestimmt werden, da die H₂-Produktionswerte unabhängig von der Konzentration auf einem niedrigen Niveau von 31 bis 33 Nml H₂/g oTS lagen. Die Gegenüberstellung der im Rahmen dieser Versuchsreihe produzierten organischen Säuren lieferte keine weiteren Erkenntnisse, so dass auf diese hier verzichtet wird.

4.5.3 Einsatz der Reinkultur *Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricus* (DSMZ 568)

Der Bakterienstamm *Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricus* (im Folgenden DSMZ 568 genannt) wurde aufgrund von Voruntersuchungen auf dem Substrat Zuckerrübe in den Konzentrationen 20, 30 und 40 g o TS/l auf das Wasserstoffbildungspotential getestet. Versucht wurde auch eine Untersuchung mit Glucose, doch erstaunlicherweise konnte der Stamm DSMZ 568 nicht ausreichend gut an Glucose in der Konzentration 10 g/l adaptiert werden (geringes Zellwachstum). Wie die Abbildung 4.24 zeigt, wurde die höchste spezifische Biogasproduktion von 84 Nml H₂/g oTS und 85 Nml CO₂/g oTS mit 20 g o TS/l Zuckerrübe erreicht.

Bei einer Steigerung der Substratkonzentration auf 30 bzw. 40 g o TS/l nahm die spezifische Wasserstoffbildung deutlich ab (38 Nml H₂/g oTS bzw. 21 Nml H₂/g oTS). Es kann somit angenommen werden, dass das Substratoptimum für die Reinkultur DSMZ 568 unter Verwendung von Zuckerrübe als Substrat bei 20 g oTS/l liegt und höhere Konzentrationen zu einer Hemmung der Bakterien führen.

Die parallel durchgeführte Bestimmung der Zellzahl in allen Teilversuchen (hier nicht dargestellt) zeigte analog zu der Biogasbildung eine starke Zunahme in den ersten zwei Tagen (bis ca. 5*10⁸/ml an Tag 2) und nahm anschließend kontinuierlich ab (ca. 0,5*10⁸/ml an Tag 8).

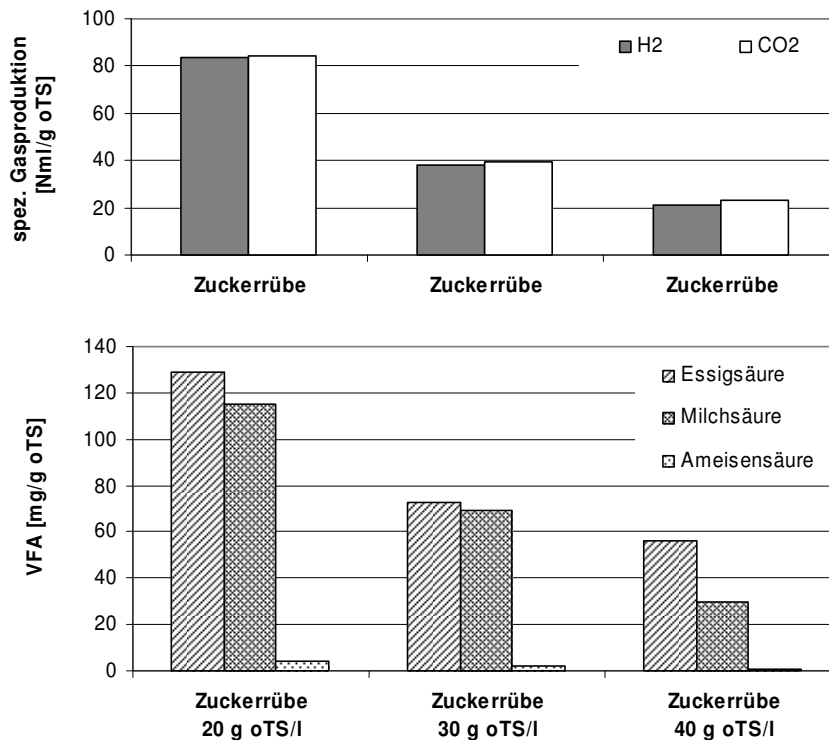


Abbildung 4.24: Spezifische Produktion an H₂, CO₂ (oben) und VFA (unten) für den Stamm DSMZ 568

Die Analyse der produzierten organischen Säuren VFA ergab, dass im Rahmen der H₂-Bildung hauptsächlich Essigsäure und Milchsäure sowie geringe Mengen an Ameisensäure (< 4 mg/g oTS) gebildet wurden (Abb. 4.24 unten). Das Fehlen von Buttersäure weist auf einen vorteilhaften Stoffwechselweg des Stammes DSMZ 568 hinsichtlich der Wasserstoffbildung hin, da mit Essigsäure als Endprodukt die maximale H₂-Ausbeute von 4 mol Wasserstoff pro mol Substrat erreicht werden kann. Die gebildete Milchsäure wirkt sich hingegen nachteilig auf die H₂-Ausbeute aus, da dabei kein Wasserstoff freigesetzt wird (vgl. Kapitel 2.3.2).

Analog zu der höchsten Biogasbildung wurden mit 129 mg Essigsäure/g oTS und 115 mg Milchsäure/g oTS auch die höchsten spezifischen VFA-Werte beim Einsatz der optimalen Zuckerrüben-Konzentration von 20 g oTS/l gemessen. Die bei der Wasserstoffbildung unerwünschte Milchsäureproduktion ist auf das zuckerhaltige Substrat zurückzuführen (vgl. Kapitel 4.1.3.3).

4.5.4 Einsatz der Reinkultur *Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricum* (DSMZ 7021)

Der Bakterienstamm *Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricum* (im Folgenden DSMZ 7021 genannt) wurde auf den Substraten Glucose und Zuckerrübe auf das H₂-Bildungspotential untersucht. Wie die Abbildung 4.25 zeigt, wurde die höchste Wasserstoffproduktion von 76 Nml H₂/g oTS erneut mit dem Modellsubstrat Glucose

erreicht. Bei der Verwendung von Zuckerrübe zeigten die Teilversuche mit den Konzentrationen von 20 und 30 g oTS/l eine nahezu gleiche Gasproduktion von rund 42 Nml H₂/g oTS. Im Teilversuch mit Zuckerrübe in der Konzentration von 40 g oTS/l wurde die geringste spezifische Produktion von 25 Nml H₂/g oTS gemessen. Somit kann angenommen werden, dass das Substratoptimum für die Reinkultur DSMZ 7021 (wie auch für DSMZ 568, vgl. Kapitel 4.5.3 und 4.5.9) unter Verwendung von Zuckerrübe als Substrat bei 20 g oTS/l liegt.

Auffällig bei der Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Gasproduktion (hier nicht dargestellt) ist, dass bereits knapp 42 Stunden nach Versuchsbeginn 77 % an H₂ und 91 % an CO₂ des jeweiligen Endwertes erreicht wurden. Die bei Reinkulturversuchen immer vorgenommene Bestimmung der Zellzahl bestätigte das Ergebnis und zeigte das stärkste Zellwachstum an Tag 1 und 2 (Spitzenwert 7,16*10⁸ Zellen je ml). In den folgenden Tagen sanken die Zellzahlen auf den Bereich von rund 1,2 bis 1,7*10⁸ und die Gasproduktion stagnierte.

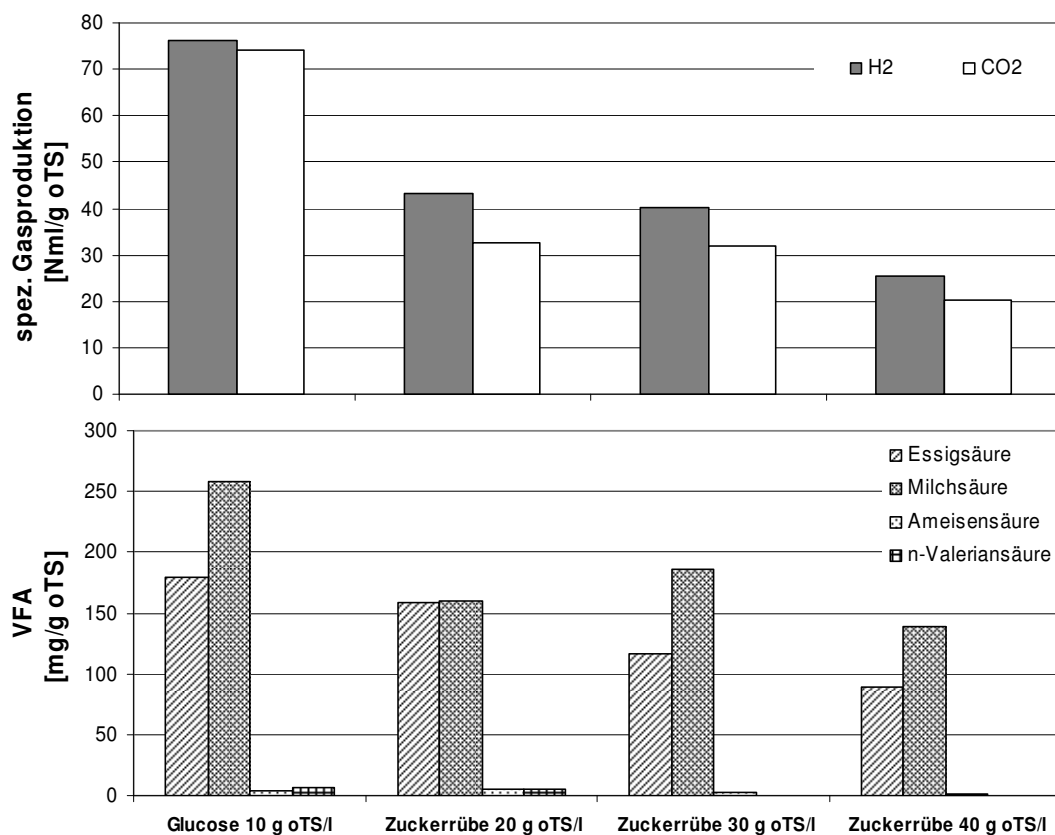


Abbildung 4.25: Spezifische Produktion an H₂, CO₂ (oben) und VFA (unten) für den Stamm DSMZ 7021

In allen Teilversuchen wurden überwiegend Milch- und Essigsäure sowie geringe Mengen an Ameisen- und Valeriansäure produziert (Abb. 4.25 unten). Das Fehlen von Buttersäure weist auch wie schon beim Einsatz vom Stamm DSMZ 568 (Kapitel 4.5.3) auf einen vorteilhaften Stoffwechselweg des Stammes DSMZ 7021 hinsichtlich

der Wasserstoffbildung hin, da mit Essigsäure als Endprodukt die maximale H₂-Ausbeute von 4 mol Wasserstoff pro mol Substrat erreicht werden kann. Die gebildete Milchsäure wirkt sich hingegen nachteilig auf die H₂-Ausbeute aus, da dabei kein Wasserstoff freigesetzt wird (vgl. Kapitel 2.3.2). Mit 257 mg Milchsäure/g oTS und 179 mg Essigsäure/g oTS wurden auch hier die höchsten Werte bei der Verwendung des Substrates Glucose gemessen. Auffällig ist das hohe Verhältnis von Essigsäure zu Milchsäure im Teilversuch mit der Substratkonzentration von 20 g oTS/l. Es liegt mit 0,99 deutlich über dem der anderen Teilversuche, wo es weniger als 0,7 beträgt.

Ein hoher Gehalt an Essigsäure lässt dementsprechend einen hohen Wasserstofftrag erwarten. Dieser Zusammenhang findet sich im oberen Teil der Abbildung 4.25 wieder, wobei sich allerdings die gewonnene Wasserstoffmenge nicht proportional zur enthaltenen Menge an Essigsäure verhält. Milchsäureproduktion hingegen trägt nicht zur H₂-Erzeugung bei und ist im Rahmen der Wasserstoffversuche daher unerwünscht.

4.5.5 Einsatz der Reinkultur *Clostridium stercorarium* subsp. *thermolacticum* (DSMZ 2910)

Der Bakterienstamm *Clostridium stercorarium* subsp. *thermolacticum* (im Folgenden DSMZ 2910 genannt) wurde auf den Substraten Glucose und Mais (getrocknete Körner) auf das H₂-Bildungspotential untersucht. Insgesamt konnte mit beiden Substratarten eine relativ geringe Biogasproduktion von maximal 17 Nml H₂/g oTS und 19 Nml CO₂/g oTS erzielt werden (Abb. 4.26). Die Höchstwerte wurden erwartungsgemäß erneut mit Glucose erreicht. Bei der Verwendung von Mais zeigte der Teilversuch mit 20 g oTS/l die höchste Wasserstoffbildung von 6 Nml H₂/g oTS.

Die Betrachtung der gebildeten Säuren (Abb. 4.26 unten) zeigt analog zu der geringen Biogasproduktion eine geringe Bildung organischer Säuren. Höhere Werte bis 57 mg/g oTS wurden nur für Milchsäure gemessen, deren Bildung keine H₂-Produktion nicht sich bringt (vgl. Kapitel 2.3.2).

Es kann somit festgehalten werden, dass der Stamm DSMZ 2910 die Substrate Glucose und Mais unter den gegebenen Versuchsbedingungen in nur geringen Maßen zu H₂ und CO₂ verwerten kann. Eine nicht ausreichende Adaption der Kulturen kann ausgeschlossen werden, da in allen Reaktoren eine ausgeprägte Phase exponentiellen Zellwachstums gemessen wurde. Auch ein negativer Einfluss tiefer pH-Werte auf die Reinkultur kann ausgeschlossen werden, da in einzelnen Reaktoren auch bei pH-Werten um pH 7,0 kaum Biogas produziert wurde, während in anderen Reaktoren bei pH-Werten von pH 6,0 Gasproduktion und somit deutliche Zellaktivität beobachtet werden konnte.

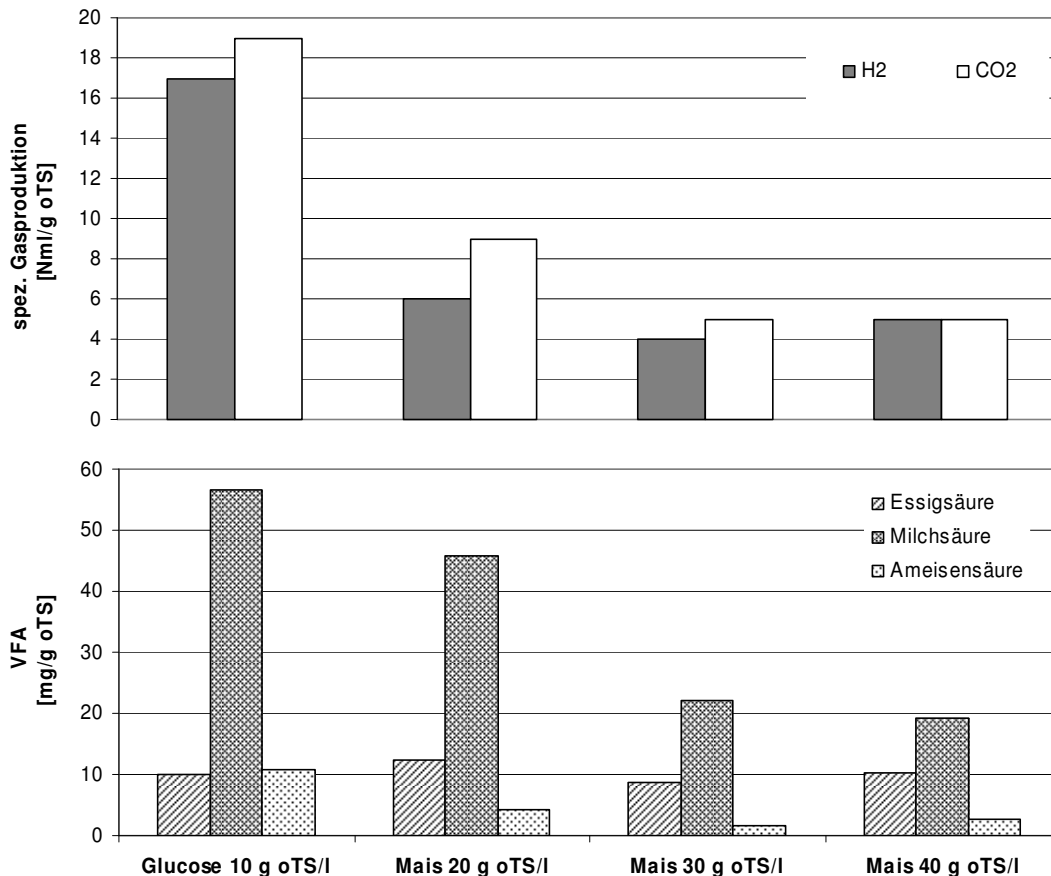


Abbildung 4.26: Spezifische Produktion an H₂, CO₂ (oben) und VFA (unten) für den Stamm DSMZ 2910

Ein Grund für die geringe Biogasbildung ist im Stoffwechsel des verwendeten Stammes DSMZ 2910 zu finden. Nach Rogers et al. (1993) produziert DSMZ 2910 Milchsäure in einem derart hohen Verhältnis von Milchsäure zu Substrat, wie es sonst nur für homofermentative Milchsäurebakterien üblich ist. Insgesamt wird das biotechnologische Potential dieses Stammes als eher gering eingeschätzt [Rogers et al., 1993]. Der Stamm DSMZ 2910 wird somit für die biologische H₂-Produktion als wenig geeignet eingestuft.

4.5.6 Einsatz des Isolats *Thermoanaerobacterium hydrogenicum* (A61G)

Das Isolat *Thermoanaerobacterium hydrogenicum* (im Folgenden A61G genannt) wurde auf den Substraten Glucose, Mais (getrocknete Körner) und Kartoffel auf das H₂-Bildungspotential untersucht (s. Abb. 4.27). Entgegen der Erwartung wurde bei dieser Versuchsreihe die höchste Biogasbildung von 96 Nml H₂/g oTS und 62 Nml CO₂/g oTS mit 20 g oTS/l Kartoffel und nicht mit Glucose erreicht. Unter Verwendung von Glucose wurden 82 Nml/g oTS an H₂ und 37 Nml/g oTS an CO₂ produziert. Beim Einsatz von Mais als Substrat nahm die Biogasbildung mit steigender Substratkonzentration zu und erreichte bei 40 g oTS/l einen Maximalwert von 74 Nml H₂/g oTS. In weiteren Versuchen wäre die Untersuchung höherer Maiskonzentrationen interessant.

Die höchste Wasserstoffproduktion (96 Nml H₂/g oTS) aus dem Substrat Kartoffel sowie der gesamten Versuchsreihe wurde bei der niedrigsten der untersuchten Konzentrationen an Kartoffel von 20 g oTS/l erzielt.

Generell lieferte das Isolat A61G für alle drei Substrate hohe spezifische Wasserstoffproduktionswerte. Auffallend ist das hinsichtlich der H₂-Bildung besonders günstige H₂/CO₂-Verhältnis, das in allen Teilversuchen über die gesamte Versuchsdauer > 1 war (Ausnahme 20 g oTS/l Mais). Ein auffällig hohes Verhältnis von 1,9 von H₂ zu CO₂ zeigte sich im Teilversuch mit dem Substrat Glucose. Für die Substrate Mais und Kartoffel betrug es durchschnittlich 1,4.

Die Betrachtung der gebildeten Säuren (Abb. 4.27 unten) zeigt, dass in der gesamten Versuchsreihe hauptsächlich Essig- und Milchsäure in unterschiedlichen Mengen und Verhältnissen erzeugt wurden. Buttersäure wurde nicht gebildet. Das Verhältnis von Essig- zu Milchsäure lag im Teilversuch mit dem Substrat Glucose etwa bei eins. Beim Einsatz von Mais bzw. Kartoffel wurde jeweils deutlich mehr Essig- als Milchsäure produziert, das Verhältnis lag zwischen 2,6-7,4. Da bei der Bildung von Essigsäure die höchsten H₂-Mengen freigesetzt werden, bestätigen die VFA-Analysenergebnisse somit das vorteilhafte Wasserstoffbildungspotential des Isolats A61G.

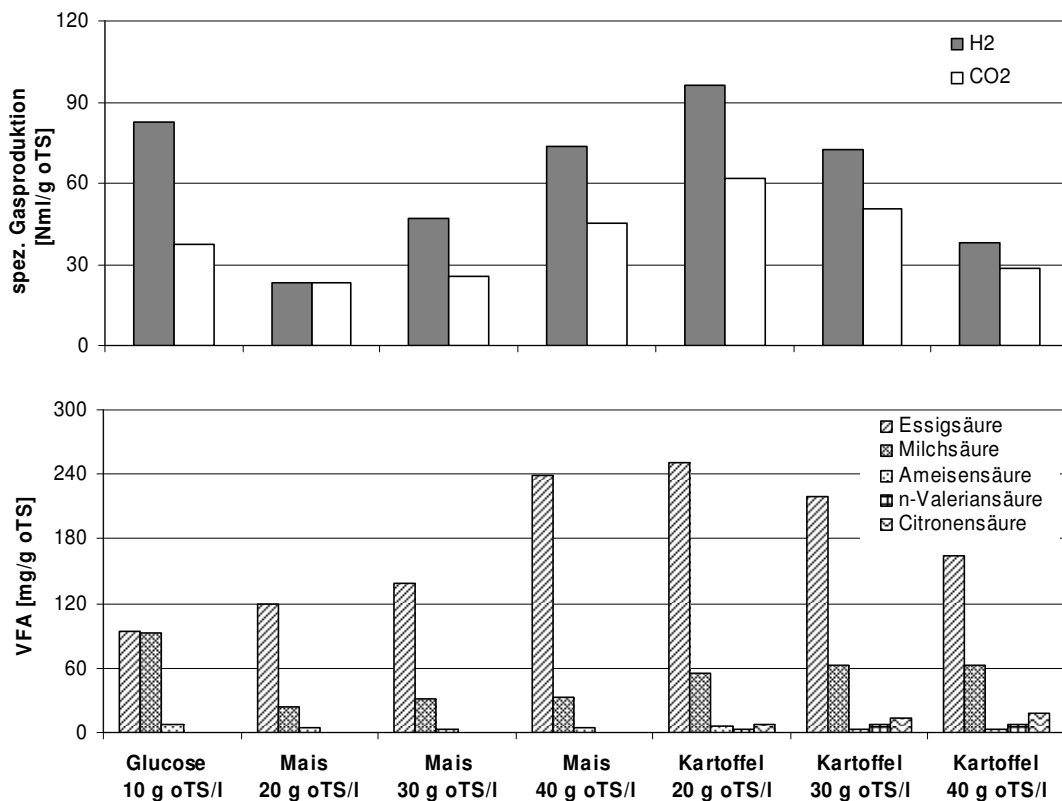


Abbildung 4.27: Spezifische Produktion an H₂, CO₂ (oben) und VFA (unten) für das Isolat A61G

4.5.7 Einsatz der Reinkultur *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (DSMZ 571)

Der Bakterienstamm *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (im Folgenden DSMZ 571 genannt) wurde auf den Substraten Glucose, Kartoffel, Mais, Zuckerrübe und Reinglycerin auf das H₂-Bildungspotential untersucht. Wie Abbildung 4.28 zeigt, wurde die höchste Biogasproduktion von 244 Nml H₂/g oTS und 137 Nml CO₂/g oTS mit Glucose (10 g oTS/l) als Modellsubstrat erreicht. Die zweithöchste Wasserstoffproduktion von 184 Nml H₂/g oTS wurde mit dem Substrat Zuckerrübe in einer Konzentration von 20 g oTS/l erzielt. Auch beim Einsatz der Substrate Mais und Kartoffel wurde mit der niedrigsten untersuchten Konzentration von 20 g oTS/l jeweils die höchste H₂-Ausbeute von 177 Nml H₂/g oTS bzw. 154 Nml H₂/g oTS erreicht. Bei höheren Konzentrationen an Zuckerrübe, Mais und Kartoffel von 30 bzw. 40 g oTS/l nahm die spezifische Biogasproduktion ab. Somit wurde der vorhandene Kohlenstoff aus den Agrar-Substraten am besten bei der geringsten Konzentration von 20 g oTS/l genutzt.

Beim Einsatz von Glycerin als Substrat konnte nur eine geringe H₂-Produktion von 42 Nml H₂/g oTS gemessen werden. Im Vergleich mit den Ergebnissen der anderen Versuche kann somit festgestellt werden, dass der Stamm DSMZ 571 unter den gegebenen Versuchsbedingungen Reinglycerin nur unzureichend zu H₂ vergären kann.

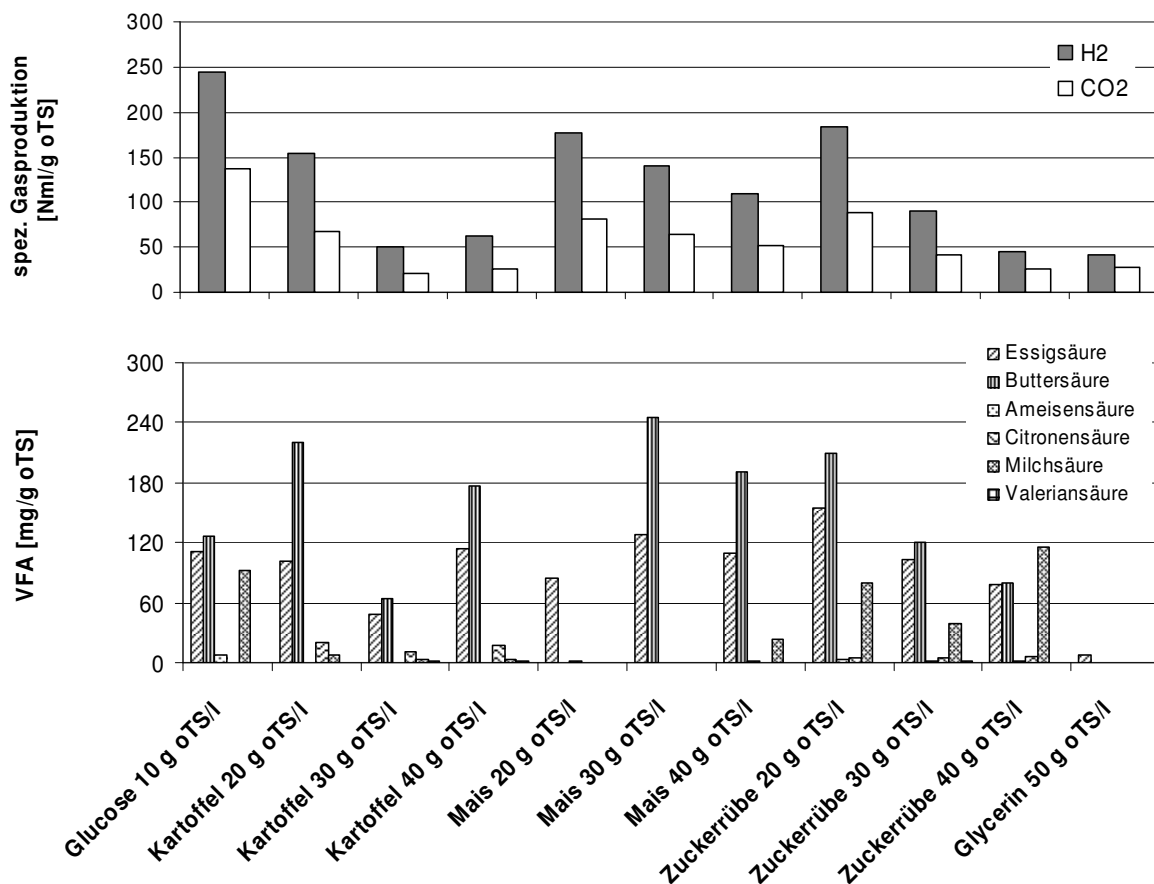


Abbildung 4.28: Spezifische Produktion an H₂, CO₂ (oben) und VFA (unten) für den Stamm DSMZ 571

Wie die Abbildung 4.28 (unten) zeigt, wurden bei der Versuchsreihe mit dem Stamm DSMZ 571 in der Flüssigphase hauptsächlich Butter- und Essigsäure produziert. Bei der Vergärung der zuckerhaltigen Substrate Glucose und Zuckerrübe konnten außerdem signifikante Mengen an der im Rahmen der H₂-Produktion unerwünschten Milchsäure gemessen werden. Generell kann für die Versuchsreihe mit dem Stamm DSMZ 571 festgehalten werden, dass die Werte der Biogasproduktion zum Teil nicht mit der zu erwartenden VFA-Bildung übereinstimmen. Die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen theoretischen Abbauwege scheinen komplexer und substratspezifisch zu sein. So zeigt sich für das Substrat Glucose trotz der höchsten Biogasbildung eine nur im Mittelfeld liegende spezifische Bildung an Essigsäure (110 mg /g oTS) und Buttersäure (126 mg/g oTS).

Die höchste Produktion an Essigsäure von 155 mg/g oTS konnte beim Einsatz von Zuckerrübe (20 g oTS/l) analysiert werden. Innerhalb der Testreihe mit dem Substrat Zuckerrübe kann eine gute Korrelation zwischen der Biogas- und Säurenbildung beobachtet werden. So stimmt die höchste Biogasproduktion bei einer Substratkonzentration von 20 g oTS/l mit der höchsten summierten Konzentration von Essig- und Buttersäure (364 mg/g oTS) überein und nimmt bei zunehmender Substratkonzentration für beide Parameter ab.

4.5.8 Einsatz der Reinkultur *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (DSMZ 571) im Bioreaktor

Da die Reinkultur *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (DSMZ 571) im Sensomat-System die besten Wasserstoffproduktionen von allen untersuchten Reinkulturen erzielt hatte (vgl. Kapitel 4.5.7 und 4.5.9), wurde dieser Stamm im Scale-Up im sterilisierten Bioreaktor eingesetzt. Dazu wurden die Substrate Zuckerrübe, Kartoffel und Mais in der optimalen Konzentration von 20 g oTS/l nacheinander eingesetzt. Vor jedem Teilversuch wurde der Stamm DSMZ 571 an das jeweilige Substrat adaptiert. Der pH-Wert wurde dabei im Rahmen aller Teilversuchsreihen auf pH 6 geregelt und schwankte zwischen pH 5,9 und pH 6,1.

Abbildung 4.29 zeigt die Ergebnisse der drei Bioreaktor-Versuche mit dem Stamm DSMZ 571. Die H₂-Produktion ist beim Einsatz aller drei Substrate ähnlich und liegt zwischen 128 Nml/g oTS (Mais) und 132 Nml/g oTS (Zuckerrübe und Kartoffel). Bei dem Substrat Kartoffel ist die CO₂-Produktion mit 150 Nml/g oTS deutlich höher als die Wasserstoffproduktion. Für die Substrate Zuckerrübe und Mais liegt die CO₂-Produktion mit rund 110 Nml/g oTS unter der H₂-Bildung.

Die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Gasproduktion (hier nicht dargestellt) zeigte, dass in allen Versuchen am zweiten bis dritten Tag die akkumulierte Gasbildung ihr Maximum erreicht hatte. Die bei Reinkulturversuchen immer vorgenommene Bestimmung der Zellzahl bestätigte das Ergebnis und zeigte das stärkste Zellwachstum an Tag 2 und 3 (2 bis 3*10⁹ Zellen je ml). In den folgenden Tagen sanken die Zellzahlen, die Absterbephase begann und die Gasproduktion stagnierte.

Die im unteren Teil der Abbildung 4.29 dargestellten organischen Säuren zeigen analog zu der Biogasbildung eine ähnliche Zusammensetzung für die drei Substrate. Demnach wurden Buttersäure (203-336 mg/g oTS) und Essigsäure (78-159 mg/g oTS) gebildet. Auffällig beim Einsatz von Zuckerrübe und Kartoffel ist der hohe Anteil an der im Rahmen der H₂-Bildung ungewollten Milchsäure (272 bzw. 281 mg/g oTS). Da diese Substrate mit 132 Nml H₂/g oTS gegenüber der Versuchsreihe mit Mais (128 Nml H₂/g oTS) aber sogar eine leicht höhere Wasserstoffbildung aufweisen, scheint sich die Milchsäurebildung dieser Versuchsreihe nicht nachteilig auf die Biogasbildung auszuwirken.

Ein Vergleich der im Bioreaktor erzielten H₂-Werte mit dem Sensomatversuch mit DSMZ 571 erfolgt im folgenden Kapitel 4.5.9.

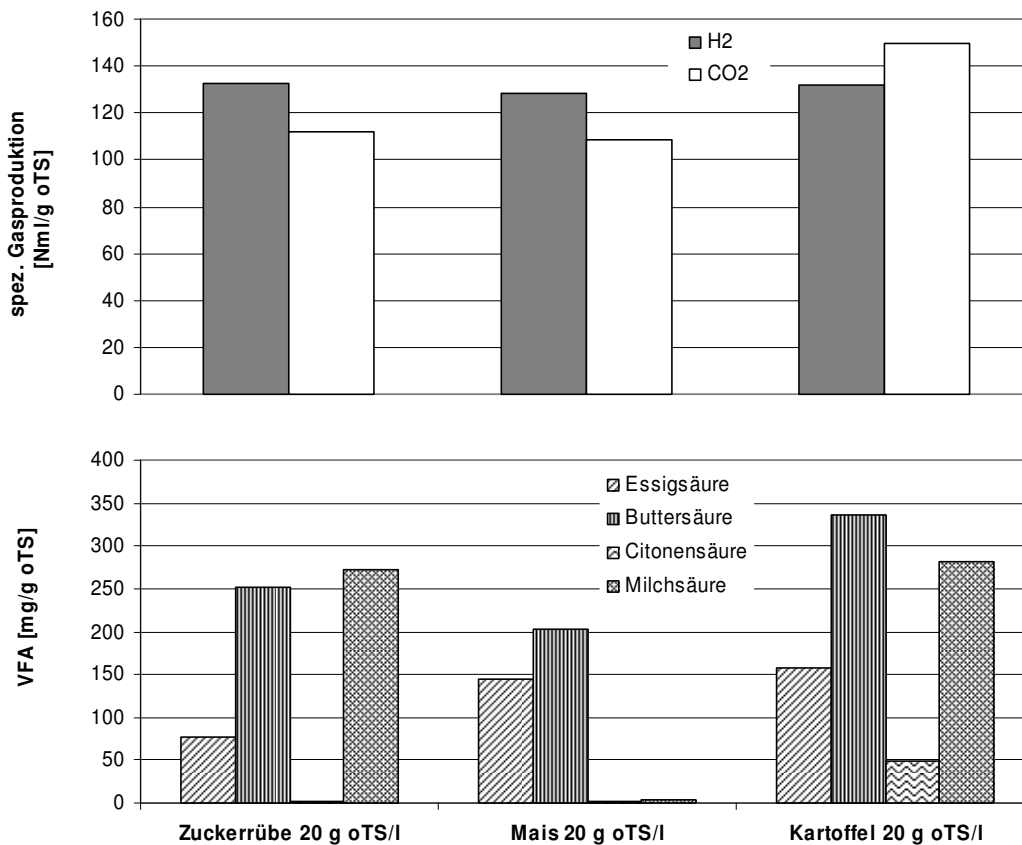


Abbildung 4.29: Spezifische Produktion an H₂, CO₂ (oben) und VFA (unten) für den Stamm DSMZ 571 aus den Substraten Zuckerrübe, Mais und Kartoffel im 20 l-Bioreaktor

4.5.9 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit Reinkulturen als Inokulum

In Tabelle 4.9 sind die Ergebnisse der durchgeführten Versuche mit Reinkulturen gegenübergestellt. Dabei wurden alle H₂-Produktionswerte um den Gasanteil aus dem Nährmedium reduziert (vgl. Kapitel 4.5.1), so dass es sich bei den angegebenen Werten um die reine Wasserstoffbildung aus dem jeweiligen Substrat handelt.

Tabelle 4.9: Spezifische H₂-Produktion [Nml H₂/g oTS] beim Einsatz verschiedener Reinkulturen aus unterschiedlichen Substratarten und -konzentrationen

Spezifische H ₂ -Produktion [Nml H ₂ /g oTS]		DSMZ 14007 ¹⁾	DSMZ 568 ¹⁾	DSMZ 7021 ¹⁾	DSMZ 2910 ¹⁾	Isolat A61G ¹⁾	DSMZ 571 ¹⁾	DSMZ 571 ²⁾
Glucose	10 g oTS/l	136	g.Z. ³⁾	76	17	82	244	
Mais-körner (ge-trocknet)	20 g oTS/l	33			6	23	177	128
	30 g oTS/l	33			4	47	140	
	40 g oTS/l	31			5	74	110	
Zucker-rübe	20 g oTS/l		84	43			184	132
	30 g oTS/l		38	40			90	
	40 g oTS/l		21	25			45	
Kartoffel	20 g oTS/l					96	154	132
	30 g oTS/l					72	51	
	40 g oTS/l					38	63	
Glycerin	50 g oTS/l ⁴⁾	31					42	

¹⁾ Versuchsreihe im Sensomat System (500 ml) ohne pH-Regelung

²⁾ Versuchsreihe im Bioreaktor (30 l) mit pH-Regelung auf pH 6

³⁾ zu geringer Zellwachstum

⁴⁾ Annahme: 1 g oTS entspricht 1 g Originalsubstanz OS

Der Vergleich der H₂-Produktionswerte zeigt, dass in Abhängigkeit von den verwendeten Reinkulturen und Substratarten sowie -konzentrationen die gebildete Menge an Wasserstoff zwischen 4 und 244 Nml H₂/g oTS stark variiert (Tab. 4.9).

Als am besten für die Wasserstoffproduktion geeignet erwies sich die Reinkultur *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (DSMZ 571). Dabei wurden neben dem Modellsubstrat Glucose (244 Nml H₂/g oTS) auch mit Zuckerrübe und Mais hohe H₂-Produktionswerte von 184 Nml H₂/g oTS bzw. 177 Nml H₂/g oTS erzielt. Die optimale Substratkonzentration betrug dabei für alle drei untersuchten Agrarsubstrate (Mais, Zuckerrübe, Kartoffel) 20 g oTS/l, bei höheren Substratkonzentrationen nahmen die spezifischen Erträge ab.

Unerwarteter Weise wurden beim Einsatz der Reinkultur DSMZ 571 mit den Substraten Mais, Zuckerrübe und Kartoffel in optimaler Konzentration von 20 g oTS/l im Bioreaktor eine rund 26 % geringere Wasserstoffbildung erzielt. Zur Gewährleistung einer guten Substratdurchmischung wurde der Bioreaktor kontinuierlich mit

100 rpm gerührt. Es ist möglich, dass die dadurch verursachten Scherkräfte im Vergleich zum undurchmischtem Sensomat-System negative Auswirkungen auf das Bakterium hatten. Ein weiterer möglicher Grund könnte in der Regelung des pH-Wertes auf pH 6 im Bioreaktor liegen. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da das pH-Optimum des Stamms DSMZ 571 bei pH 6,7 liegt (vgl. Kapitel 3.2.7), so dass die pH-Regelung im Vergleich zum unregulierten Sensomat-System mit pH-Werten bis pH 4 vorteilhafte Auswirkungen auf die H₂-Produktion haben müsste.

Beim Einsatz der Reinkulturen DSMZ 14007, DSMZ 568, DSMZ 7021, DSMZ 2910 sowie des Isolats A61G wurde im Vergleich zum Stamm DSMZ 571 deutlich weniger Wasserstoff produziert (< 136 Nml H₂/g oTS), so dass eine Animpfung mit diesen Stämmen für den Prozess der fermentativen Biowasserstoffherzeugung nicht empfohlen wird.

Beim Einsatz von Glycerin als Substrat konnte bei beiden untersuchten Stämmen (DSMZ 14007 und DSMZ 571) nur eine geringe Wasserstoffproduktion von 31 bzw. 42 Nml H₂/g oTS gemessen werden, so dass beide Reinkulturen unter den gegebenen Versuchsbedingungen Reinglycerin nur unzureichend zu H₂ vergären können. Ein Einsatz von Glycerin als Substrat zur H₂-Erzeugung wird daher nicht empfohlen. Eventuell ist ein weiterer Aufschluss von Glycerin durch höhere Temperaturen oder eine enzymatische Vorbehandlung möglich.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse hinsichtlich erzielter Wasserstoffumsatzraten sowie im Vergleich mit den Mischkultur- sowie kontinuierlichen Versuchen erfolgt in Kapitel 6.

5 Ergebnisse der Untersuchungen zur kontinuierlichen H₂-Produktion

Neben den im Kapitel 4 dargestellten Batchuntersuchungen wurden semikontinuierliche Versuche im Anaeroben Testsystem ATS (Kapitel 5.1) und im Bioreaktor (Kapitel 5.2) durchgeführt, denn viele Fragestellungen und Prozessparameter können nur mit einer kontinuierlichen Prozessführung (d.h. einer kontinuierlichen Substratzugabe) ermittelt werden. Die Zielstellungen der kontinuierlichen Versuche waren die folgenden:

- Ermittlung der optimalen mittleren Verweilzeit HRT,
- Ermittlung der optimalen organischen Raumbelastung B_R ,
- Untersuchung potentieller Gärsubstrate auf ihre Eignung zur kontinuierlichen H₂-Produktion,
- Untersuchungen zur optimierten Substratzufuhr, zu Steuer- und Regelungsstrategien, zum Anfahrregime etc.,
- Untersuchungen hinsichtlich Bildung und Akkumulation von Stoffwechselprodukten und ihrem Einfluss auf die Prozessstabilität bzw. Effizienz,
- Untersuchung möglicher Hemmungen und Limitierungen im Dauerbetrieb,
- Weiterführende Untersuchungen an den Gärprodukten (nachgeschaltete Methanstufe, s. Kapitel 7).

Die wichtigsten charakteristischen Parameter kontinuierlicher Versuche sind in erster Linie die hydraulische Verweilzeit HRT und die Raumbelastung B_R , die in Kapitel 3.6 definiert wurden. Bei der Wahl der optimalen Verweilzeit muss die Generationszeit der im System befindlichen Bakterien beachtet werden (H₂-Bildner 24-84 h, CH₄-Bildner 5-15 d [Schön, 1994]), da es sonst zu Auswaschungen an Bakterienmasse und somit zu einem sinkenden Abbaugrad kommen kann. Grundsätzlich werden niedrige hydraulische Verweilzeiten angestrebt, da bei einer kürzeren Verweilzeit der Durchsatz an Substrat erhöht und somit die Leistung der Biogasanlage gesteigert werden kann.

Bei der Bestimmung der optimalen Raumbelastung spielt die Art des Substrates eine wichtige Rolle. Bei kostenneutralen Substraten (biogenen Reststoffen) wird eine möglichst hohe spezifische H₂-Bildung pro Liter Reaktorinhalt angestrebt. Handelt es sich bei dem Substrat allerdings um einen biogenen Rohstoff (Agrarprodukt), ist aus Kostengründen das Verhältnis von produziertem Wasserstoff zu eingesetzter organischer Trockensubstanz zu optimieren.

Zur Bewertung des Abbauverhaltens und Gasertrags wurden kontinuierliche Versuche bei unterschiedlichen Raumbelastungen bzw. unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten durchgeführt. Laut VDI-Richtlinienentwurf 4630 [VDI 4630, 2004] wird empfohlen, den Versuch mit einer niedrigen Raumbelastung B_R von etwa

0,5 kg oTS/(m³*d) zu beginnen. Sobald die tägliche Produktion an Biogas über mindestens vier Tage (üblich zwei Wochen) konstant ist, kann die Raumbelastung um jeweils 0,5 Einheiten erhöht werden (d.h. auf Werte von 1 kg oTS/(m³*d), 1,5 kg oTS/(m³*d), 2 kg oTS/(m³*d) usw.).

Die Erhöhung der Raumbelastung wird solange fortgeführt, bis die spezifische Gasproduktivität bei Erhöhung der Raumbelastung nicht weiter zunimmt oder abnimmt. Sobald dieser Betriebszustand erreicht ist, liegt eine Überbelastung des Systems vor. Solange die Gasproduktivität linear zur Raumbelastung zunimmt, ist die Abbaukapazität des Systems größer als die zugeführte Fracht, so dass aus den gewonnenen Gasertragsdaten der maximale erzielbare Abbaugrad errechnet werden kann [VDI 4630, 2004].

5.1 Semikontinuierliche H₂-Produktion im ATS

Insgesamt wurden fünf semikontinuierliche Versuchsreihen (V1 bis V5) im Anaeroben Testsystem ATS (s. Kapitel 3.3.2) durchgeführt. Jede Versuchsreihe wurde mit jeweils vier Versuchsreaktoren (aktives Volumen pro Reaktor 5 Liter) betrieben. Um repräsentative Ergebnisse zu erhalten, erfolgten die Versuche überwiegend im Doppelansatz. Alle Versuchsreihen wurden bei einer Prozesstemperatur von 60 °C durchgeführt, und als Animpfmaterial wurde hitzevorbehandelter Klärschlamm (25 Vol.-%) verwendet. Die folgende Tabelle 5.1 gibt einen ersten Überblick über die Parameter der fünf Versuchsreihen, eine detaillierte Versuchsbeschreibung erfolgt in den folgenden Kapiteln 5.1.1 bis 5.1.5 sowie im Anhang 11.2 der Arbeit.

Unter Berücksichtigung einer möglichen lag-Phase bei dem mikrobiellen Abbau, wurden alle Versuchsreihen als Batch-Reaktoren gestartet, um die Biomassekonzentration anzureichern. Bei einem sofortigen Start als semikontinuierlicher Versuch, besteht die Gefahr einer Auswaschung der Mikroorganismen aus dem System. Erst nach dem Erreichen einer konstanten Wasserstoffproduktion (i.d.R. nach 3 Tagen) wurde mit der semikontinuierlichen Substratzugabe begonnen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen im Anaeroben Testsystem ATS dargestellt und diskutiert. Jede Versuchsreihe wurde hinsichtlich der Wasserstoffproduktion pro Liter Reaktorvolumen und Tag [NI H₂/(l_R*d)] und Wasserstoffausbeute pro Gramm organische Trockensubstanz [NI H₂/g oTS], Gaszusammensetzung, des Verlaufs des pH-Werts und der produzierten organischen Säuren ausgewertet. Außerdem wurden den Versuchszielen der einzelnen Untersuchungen entsprechend weitere Schlussfolgerungen gezogen, wie z.B. hinsichtlich einer optimalen Verweilzeit (V1-V2) und Raumbelastung (V1-V5), dem Effekt der Klärschlammzugabe (V3-V4), der Pufferung (V3-V5) oder der Biomasserückhaltung mittels Füllkörpern (V5).

Tabelle 5.1: Übersicht der semikontinuierlichen ATS-Versuche V1 bis V5 ($V_R=5$ l, Inokulum 25 % hitzevorbehandelter Klärschlamm, 60 °C)

Versuch		Substrat	Dauer [d]	B_R [g/(l _R *d)]	HRT [d]	$Q_{zu}=Q_{ab}$ [l/d]	sonstiges
ATS V1	Rk1 + Rk2	Glucose	29	1-4	25-10	0,2-0,5	-
	Rk3 + Rk4	Glycerin		12-14			-
ATS V2	Rk1	Glucose	106	1-2	12,5-3,3	0,4-1,5	-
	Rk2			12-13			JP ¹⁴
	Rk3	Glycerin		-			
	Rk4			JP			
ATS V3	Rk1	Glucose	106	1-2	3,3	1,5	KS ¹⁵
	Rk2		92	1-5			KS, JP
	Rk3		106	1-3			KS, pH manuell ¹⁶
	Rk4		92	1-4			KS, JP
ATS V4	Rk1 + Rk2	Glucose	311	2-10	3,3	1,5	KS, JP
	Rk3 + Rk4						KS, pH manuell
ATS V5	Rk1 + Rk2	Glucose	207	2-5	3,3	1,5	KS, JP, FK ¹⁷
	Rk3 + Rk4						KS, JP

5.1.1 Versuch ATS V1 mit dem Substrat Glucose bzw. Glycerin

Die erste semikontinuierliche Versuchsreihe ATS V1 wurde mit den Substraten Glucose (Reaktor 1 und 2) bzw. Glycerin (Reaktor 3 und 4) durchgeführt, da diese feststofffreien Substrate zum einen gut geeignet für das ATS sind und zum anderen bereits in Batchversuchen erfolgreich untersucht wurden (vgl. Kapitel 4.1). Hauptziel der Versuchsreihe war die Ermittlung der optimalen Verweilzeit HRT sowie der Raumbelastung B_R . So wurde die Versuchsreihe mit einer Verweilzeit HRT von 25 Tagen und einer Raumbelastung von 1 g/(l_R*d) Glucose bzw. 12 ml/(l_R*d) Glycerin begonnen (oTS-Gehalte s. Tab. 3.1). Diese Belastung entspricht für Glucose einem Zehntel bzw. für Glycerin einem Fünftel der im Rahmen von Batchversuchen ermittel-

¹⁴ JP = Jura Perlen als pH-Puffer Calciumcarbonat

¹⁵ KS = Klärschlamm-Zugabe zur Biomasseanreicherung

¹⁶ pH manuell = Manuelle pH-Regelung auf pH 5,0

¹⁷ FK = Füllkörper-Zugabe zur Biomasseanreicherung

ten optimalen Konzentration (s. Kapitel 4.1). Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsparameter erfolgt im Anhang 11.2, Tabelle 11.2.

Die Reaktoren 1 und 2 bzw. 3 und 4 wurden gleich betrieben und lieferten auch sehr ähnliche Ergebnisse. Daher werden im Folgenden stellvertretend nur die Ergebnisse von Reaktor 2 (Glucose) und Reaktor 3 (Glycerin) dargestellt. Die Abbildung 5.1 zeigt die Tagesmittelwerte der Wasserstoffproduktionsrate, Raumbelastung und die Verläufe des pH-Wertes für den Reaktor 2 mit Glucose (oben) und Reaktor 3 mit Glycerin (unten) des Versuchs V1.

Beim Einsatz von Glucose (Abb. 5.1 oben) ist zu erkennen, dass zu Versuchsbeginn die H_2 -Produktionsrate bis zum vierten Tag auf $0,28 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$ anstieg, anschließend jedoch abfiel. Durch die Erhöhung der Raumbelastung von $1 \text{ g TS}/(l_R \cdot d)$ auf $2 \text{ g TS}/(l_R \cdot d)$ stieg die H_2 -Produktionsrate auf das maximal im Versuch erreichte Niveau von $0,48 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$. Nach dem Erreichen des Maximums fiel die Produktionsrate jedoch bis auf Null ab und konnte auch durch eine erneute Erhöhung der Raumbelastung auf $3 \text{ g TS}/(l_R \cdot d)$ nicht wieder angehoben werden.

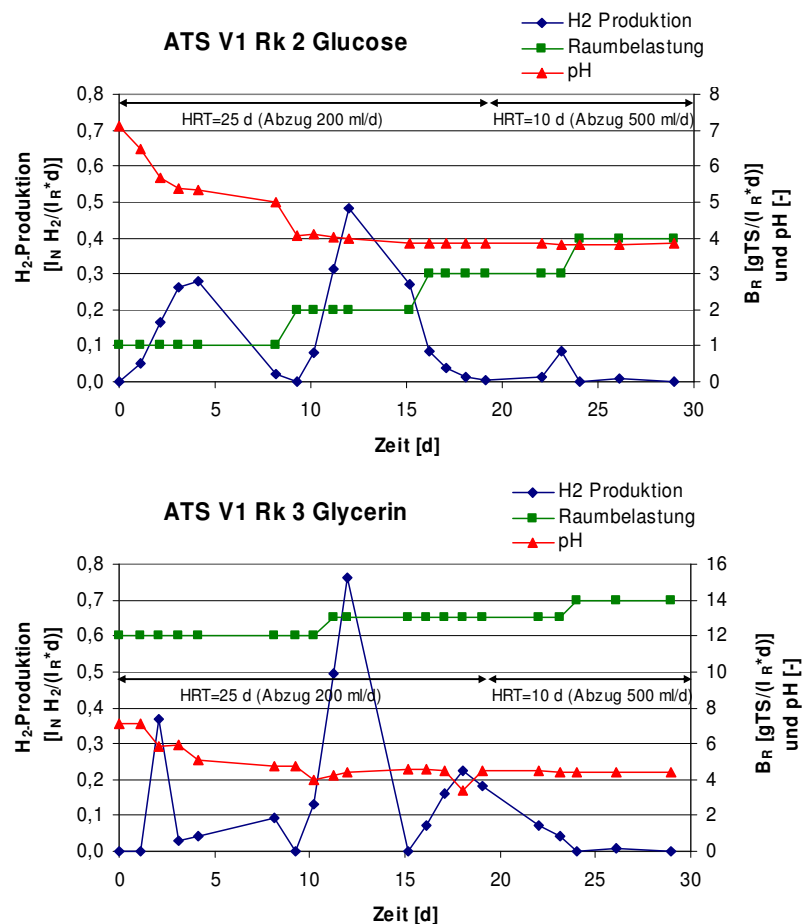


Abbildung 5.1: H₂-Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V1 Reaktor 2 und 3 (Tagesmittelwerte)

Der pH-Wert sank während des Versuches von pH 7 kontinuierlich bis auf Werte kleiner pH 4. Beim Erreichen des Produktionsmaximums lag der pH-Wert bei pH 4. Danach fiel er auf unter pH 4 ab, was den Abfall der Produktionsrate erklärt, da wasserstoffproduzierende Bakterien bei zu hohen Säurekonzentrationen und daraus resultierenden niedrigen pH-Werten ($< \text{pH } 4,5$) gehemmt werden.

Da die zu Beginn gewählte Verweilzeit von 25 d zu hoch bzw. der tägliche Abzug von 250 ml zu niedrig angesetzt wurde, wurde ab dem 19. Versuchstag der tägliche Abzug auf 500 ml verdoppelt, die HRT somit auf 10 d halbiert. Die H_2 -Produktionsrate stieg dadurch noch einmal auf $0,08 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$. Der pH-Wert konnte durch die Senkung der HRT jedoch nicht wieder angehoben werden, obwohl durch die größere Austauschrate mehr organische Säuren abgezogen wurden. Eine weitere Erhöhung der Raumbelastung auf $4 \text{ g TS}/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ brachte die Gasproduktion zum Erliegen und der Versuch wurde am 29. Tag abgebrochen.

Die Wasserstoffproduktions- und pH-Werte beim Einsatz von Glycerin (Abb. 5.1 unten) zeigen einen ähnlichen Verlauf wie beim Einsatz von Glucose. Zu Versuchsbeginn stieg die H_2 -Produktionsrate stark auf $0,37 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ an Tag 2 an und fiel anschließend wieder auf $0,03 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ ab. Durch die Erhöhung der Raumbelastung auf $13 \text{ ml Glycerin}/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ konnte ein Anstieg der Wasserstoffproduktion auf den Maximalwert von $0,76 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ erreicht werden. Auch diese Gasproduktionsrate fiel innerhalb des nächsten Tages auf Null ab, bevor sie bei wieder einsetzender Beschickung erneut zunahm und einen Wert von $0,22 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ erreichte. Die H_2 -Produktionsrate fiel danach trotz Substratzufuhr wieder ab und konnte weder durch eine verkürzte HRT auf 10 Tage noch durch eine weitere Erhöhung der Raumbelastung erneut angehoben werden. Daher wurde auch die Versuchsreihe mit Glycerin am 29. Tag beendet.

Der Verlauf des pH-Wertes (Abb. 5.1 unten) zeigt eine schrittweise Abnahme von pH 7 auf pH 4,5 bzw. minimal pH 3,5. Gut zu erkennen ist die Abhängigkeit zwischen der H_2 -Produktion (und damit auch dem Abbau des Glycerins zu organischen Säuren) und dem pH-Wert. So sank der pH-Wert mit zunehmender Gasproduktion bzw. stieg, wenn die Produktion abnahm. Durch die Änderung der HRT von 25 d auf 10 d am 19. Versuchstag konnte der pH-Wert von 3,5 auf 4,5 angehoben werden und blieb dann trotz abnehmender Gasproduktion konstant.

Die erste Versuchsreihe ATS V1 hat somit gezeigt, dass die tägliche Abzugsmenge des Reaktorinhalts (d.h. die Verweilzeit HRT) entscheidend für die semikontinuierliche H_2 -Produktion ist. Die gewählte Anfangs-HRT von 25 d war deutlich zu hoch, das System versäuerte schnell auf Werte unter pH 4. Daher wurde die zweite Versuchsreihe V2 mit einer kürzeren HRT gestartet und hatte das Ziel der Ermittlung der optimalen Verweilzeit HRT sowie Raumbelastung B_R (Kapitel 5.1.2).

5.1.2 Versuch ATS V2 mit dem Substrat Glucose bzw. Glycerin und pH-Pufferung

Die zweite semikontinuierliche Versuchsreihe ATS V2 stellt im Wesentlichen eine Wiederholung des Versuchs ATS 1 unter optimierten Anfangsbedingungen dar. Erneut wurden die Substrate Glucose (Reaktor 1 und 2) bzw. Glycerin (Reaktor 3 und 4) eingesetzt. Die Versuchsreihe wurde mit einer Verweilzeit HRT von 12,5 Tagen und einer Raumbelastung von $1 \text{ g}/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ Glucose bzw. $12 \text{ ml}/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ Glycerin begonnen, mit dem Ziel der Ermittlung der optimalen HRT sowie der Raumbelastung B_R . Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsparameter erfolgt im Anhang 11.2, Tabelle 11.2.

Im Folgenden werden stellvertretend für die beiden Glucose-Reaktoren nur die Ergebnisse von Reaktor 2 und für die beiden Glycerin-Reaktoren nur die von Reaktor 3 dargestellt, da jeweils ähnliche Ergebnisse geliefert wurden. Die Abbildung 5.2 zeigt die Tagesmittelwerte der H_2 -Produktionsrate, Raumbelastung und die Verläufe des pH-Wertes für den Reaktor 2 mit Glucose (oben) und Reaktor 3 mit Glycerin (unten) des Versuchs V2.

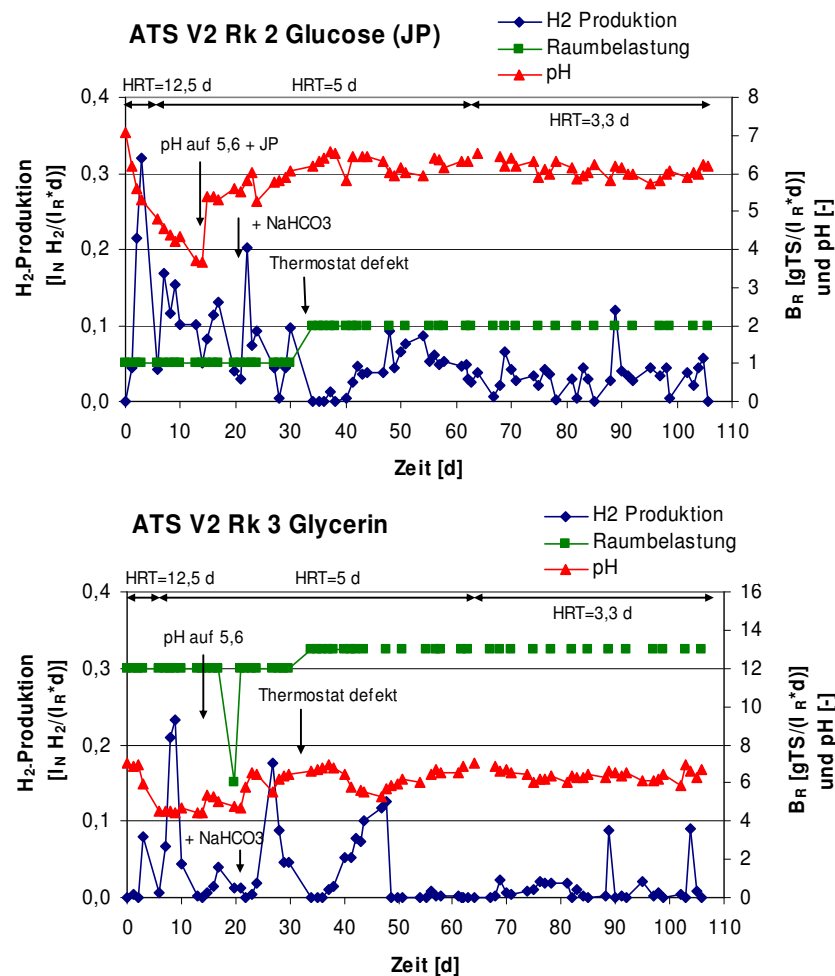


Abbildung 5.2: H_2 -Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V2 Reaktor 2 und 3 (Tagesmittelwerte)

Beim Einsatz von Glucose (Abb. 5.2 oben) stieg die H_2 -Produktionsrate innerhalb der ersten drei Tage bis zum Maximalwert von $0,32 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$ an. Anschließend schwankte die H_2 -Produktion mit Werten von $0,05$ - $0,2 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$ zwischen den Substratzufuhrintervallen.

In den ersten zwei Wochen konnte ein Abfall des pH-Werts von pH 7 auf pH 3,7 beobachtet werden, der auf die Säureproduktion beim Glucoseabbau zurückzuführen ist. Als erste Maßnahme gegen die Versäuerung wurde die HRT ab dem siebten Versuchstag von 12,5 d auf 5 d verkürzt. Der pH-Wert und die Gasproduktion konnten dadurch aber nicht angehoben werden. Daraufhin wurde der pH-Wert am 15. Tag mit Natronlauge (NaOH) auf pH 5,6 angehoben. Außerdem wurden dem Reaktor Jura Perlen als pH-Puffer (s. Kapitel 4.2.1) zugegeben. Die Wasserstoffproduktion stieg dadurch auf $0,13 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$. Obwohl der pH-Wert durch die Pufferung bei pH 5,5 gehalten wurde, fiel die Gasproduktion erneut ab.

Um die Versäuerung auszugleichen, die die Gasproduktion hemmt, wurde dem System am 20. Tag erstmals Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) zugeführt. Die Zugabe von NaHCO_3 soll die Rezirkulation aus einer nachgeschalteten Methanstufe simulieren (s. Kapitel 7). Laborversuche zur Untersuchung einer nachgeschalteten Methanstufe haben ergeben, dass durch die Methanstufe die Pufferkapazität (d.h. Konzentration an HCO_3^-) deutlich ansteigt, da die im Rahmen der H_2 -Stufe produzierten organischen Säuren zu CH_4 und CO_2 abgebaut werden. NaHCO_3 erhöht die Pufferkapazität des Reaktors, indem ein Teil der organischen Säuren abgefangen, also quasi „neutralisiert“ wird. Die Wasserstoffproduktion konnte damit auf $0,20 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$ angehoben werden. Allerdings stieg der pH-Wert auf über pH 6. Durch die tägliche Zugabe von NaHCO_3 konnte der pH-Wert bis zum Versuchsende relativ konstant gehalten werden, der Wert lag aber mit etwa pH 6 über dem optimalen pH-Wert von 5,5. Die H_2 -Produktion fiel nach dem Anstieg bei der ersten NaHCO_3 -Zugabe ab und schwankte bis zum Versuchsende auf einem niedrigen Niveau um $0,05 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$.

Weder eine Erhöhung der Raumbelastung auf $2 \text{ gTS}/(l_R \cdot d)$, noch eine Reduzierung der Beschickungshäufigkeit (2-mal pro Woche statt täglich) oder der HRT führten zu einem nennenswerten Anstieg der Gasproduktion. Zeitgleich mit der Erhöhung der Raumbelastung kam es zu technischen Problemen (Ausfall des Thermostaten für zwei Wochen). Der Versuch wurde während dieser Zeit bei einer Raumtemperatur von ca. $26 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Nach einer Adaptionszeit von sieben Tagen produzierten aber auch die eigentlich thermophilen Bakterien Wasserstoff. Es können sich aber auch mesophile Bakterien gebildet haben, da das System mit einer Mischkultur in Form von Klärschlamm zu Versuchsbeginn angeimpft wurde. Durch die höhere Raumbelastung kann auch eine Substrathemmung vorgelegen haben, da die Bakterien aufgrund des Abfalls der Prozesstemperatur nicht genügend Substrat abbauen konnten. Eine Versäuerung des System lag jedoch nicht vor, da die gemessene Konzentrationen an gebildeten organischen Säuren (VFA) annähernd

gleich der an Hydrogencarbonat (HCO_3^-) war, das System somit ausreichend gepuffert war [Rechtenbach et al., 2005]. Aufgrund der niedrigen Wasserstoffproduktion der letzten Versuchswochen von ca. $0,05 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ wurde der Versuch ATS V2 am 106. Tag beendet.

Beim Einsatz des Substrates Glycerin (Abb. 5.2 unten) konnte ein ähnlicher Verlauf der H_2 -Produktion wie beim Glucoseabbau beobachtet werden. Die erreichten H_2 -Produktionswerte lagen jedoch auf einem niedrigeren Niveau und sollen an dieser Stelle nicht separat diskutiert werden. Der Einsatz von Glycerin zur fermentativen Wasserstofferzeugung wird als nicht optimal eingestuft und wurde nicht weiter verfolgt (s. auch Kapitel 4.1.5).

In der folgenden Versuchsreihe V3 sollte die Prozessführung im Hinblick auf den pH-Wert (Optimum um pH 5,5), die Verweilzeit HRT (Optimum $\leq 5 \text{ d}$), Beschickungskonzentration und -häufigkeit optimiert werden. Außerdem sollte untersucht werden, ob sich eine Biomasseanreicherung vorteilhaft auf die semikontinuierliche Wasserstoffproduktion auswirkt.

5.1.3 Versuch ATS V3 mit dem Substrat Glucose und pH-Pufferung/-Regelung

Die dritte semikontinuierliche Versuchsreihe ATS V3 basiert auf den Erfahrungen der Versuche V1 und V2 und sollte neben der Ermittlung der optimalen Raumbelastung B_R auch den Einfluss der pH-Pufferung/Regelung sowie der Biomasseanreicherung untersuchen. Als Substrat wurde in allen vier Reaktoren Glucose eingesetzt und die Verweilzeit HRT betrug 3,3 Tage. Die Versuchsreihe wurde mit einer Raumbelastung von $1 \text{ g oTS}/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ Glucose begonnen und wurde bis maximal $5 \text{ g oTS}/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ gesteigert. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsparameter erfolgt im Anhang 11.2, Tabelle 11.3.

Im Folgenden werden neben den Ergebnissen für Reaktor 1 (ohne pH-Einstellung) und 3 (manuelle pH-Regelung auf pH 5) stellvertretend für die beiden Reaktoren (Rk 2 und 4) mit dem pH-Puffer Jura Perlen nur die Ergebnisse von Reaktor 4 dargestellt, da beide Reaktoren annähernd gleich betrieben wurden und jeweils ähnliche Ergebnisse lieferten. Abbildung 5.3 zeigt die Tagesmittelwerte der H_2 -Produktionsrate, Raumbelastung und die Verläufe des pH-Wertes für die Reaktoren 1, 3 und 4 des Versuchs V3.

Die Versuchsreihe V3 wurde unter Berücksichtigung einer möglichen Anlaufphase (sog. lag-Phase) der Mikroorganismen im Batchbetrieb gestartet, um die Biomassekonzentration anzureichern. Am 16. Versuchstag wurde die semikontinuierliche Beschickung mit $2 \text{ g oTS}/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ Glucose begonnen und lieferte Wasserstoffproduktionsraten zwischen $0,2\text{-}0,5 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$. In den folgenden Tagen sank die H_2 -Produktion jedoch stark ab und pendelte sich auf dem niedrigen Niveau von $0,05 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ ein. In den Reaktoren 2 und 4 mit Jura Perlen konnte eine ungewollte Methanproduktion

nachgewiesen werden (bis $0,19 \text{ NI CH}_4 / (I_R \cdot d)$, hier nicht dargestellt). Entgegen der Erwartung konnte auch mit der Erhöhung der Raumbelastung auf $3 \text{ g oTS} / (I_R \cdot d)$ die Wasserstoffproduktion nicht gesteigert werden.

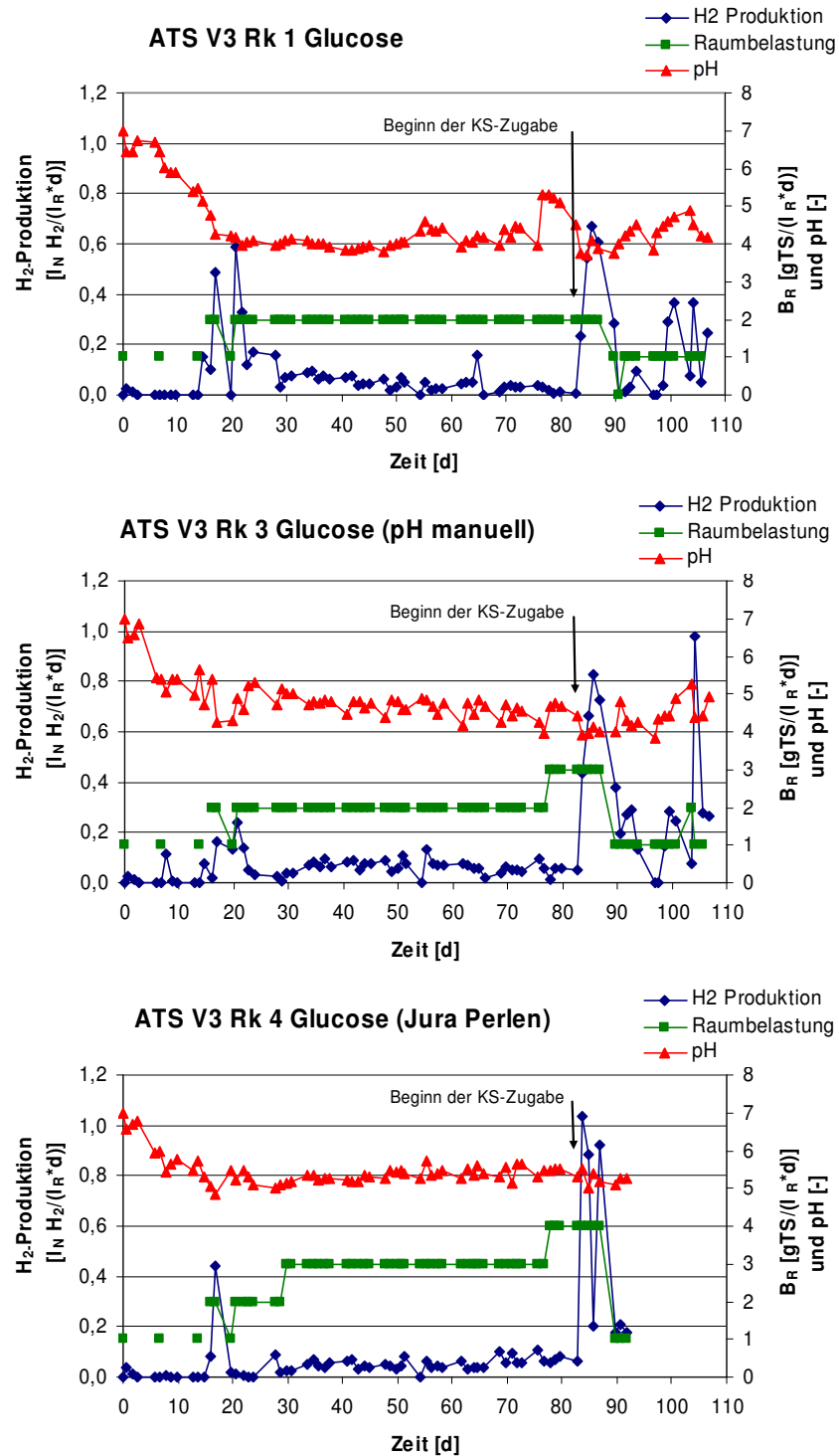


Abbildung 5.3: H_2 -Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V3 Reaktor 1, 3 und 4 (Tagesmittelwerte)

Der Grund für die geringe H_2 -Produktion wurde in einer möglichen Biomasse- und Nährstoffauswaschung vermutet, da bei der relativ kurzen (aber aufgrund der Säurebildung erforderlichen, vgl. Kapitel 5.1.1 und 5.1.2) HRT von 3,3 d und beim Einsatz des Substrats Glucose das System feststofffrei ist. So haben die Mikroorganismen keine Möglichkeit zur Biomasseanreicherung und Nährstoffe wie Stickstoff werden ausgewaschen. Daher wurden ab dem 83. Tag zusätzlich zur täglichen Substratzufuhr geringe Mengen von 2-6 ml/(l*d) an hitzevorbehandeltem Klärschlamm als Inokulum zuzugeben, um einen Teil der ausgewaschenen Mikroorganismen und Nährstoffe zu ersetzen. Wie die Abbildung 5.3 zeigt, konnte dadurch die H_2 -Produktion deutlich gesteigert werden (0,7-1,0 NI H_2 /(l_R*d)). Die Versuche in den Reaktoren 2 und 4 mussten aufgrund von technischen Problemen nach 92 Tagen beendet werden. In den Reaktoren 1 und 3 wurde die Versuchsreihe nach 106 beendet.

Die Betrachtung der Ergebnisse hinsichtlich der pH-Entwicklung aufgrund der unterschiedlichen Puffersysteme lässt keine eindeutigen Rückschlüsse zu. Während der Batch-Phase zu Versuchsbeginn fiel der pH-Wert in Reaktoren 2 und 4 mit Jura Perlen als pH-Puffer von pH 7 auf pH 5. In den Reaktoren 1 und 3 ohne pH-Pufferung konnte ein Abfall auf pH 4,25 beobachtet werden. Mit dem Beginn der semikontinuierlichen Betriebsweise stellte sich ohne eine pH-Regelung/Pufferung (Reaktor 1) ein pH-Wert um pH 4,0 ein. In den mit Jura Perlen gepufferten Reaktoren 2 und 4 wurde ein pH-Wert um pH 5,5 gemessen. Mit der in Reaktor 3 täglich einmal durchgeführten manuellen pH-Einstellung mittels Natronlauge (NaOH) auf pH 5 wurden jeweils vor der nächsten Einstellung pH-Werte um pH 4,5 gemessen.

Trotz der unterschiedlichen pH-Werte in allen Reaktoren wurde jedoch eine ähnliche H_2 -Produktion beobachtet, die bis zur zusätzlichen Klärschlammzugabe (am 83. Tag) auf einem sehr niedrigen Niveau lag ($< 0,2$ NI H_2 /(l_R*d)). Mit Beginn der zusätzlichen Inokulumzugabe konnte eine Steigerung der Wasserstoffproduktion auf bis zu 1,0 NI H_2 /(l_R*d) erreicht werden. Somit kann festgehalten werden, dass aufgrund der erhöhten Biomasse- und Nährstoffauswaschung und damit Schwächung des Biosystems keine Rückschlüsse zum Einfluss der pH-Pufferung bzw. pH-Regelung auf die Biowasserstoffproduktion aus dieser Versuchsreihe getroffen werden können.

Die nächste Versuchsreihe ATS V4 wurde daher von Versuchsbeginn an mit der zusätzlichen Inokulumzugabe betrieben und sollte Rückschlüsse auf die optimale pH-Einstellung zur semikontinuierlichen H_2 -Produktion erlauben.

5.1.4 Versuch ATS V4 mit dem Substrat Glucose und pH-Pufferung/-Regelung

Die vierte semikontinuierliche Versuchsreihe ATS V4 knüpfte direkt an die dritte Versuchsreihe an und sollte unter optimierten Versuchsbedingungen (Klärschlammzugabe) zum einen die optimale Raumbelastung B_R und zum anderen den Einfluss einer pH-Pufferung/-Regelung aufzeigen. Als Substrat wurde erneut Glucose eingesetzt. Die hydraulische Aufenthaltszeit (HRT) lag bei 3,3 Tagen, dafür wurden Aus-

tauschraten $Q_{zu}=Q_{ab}$ von 1,5 l/d benötigt. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsparameter erfolgt im Anhang 11.2, Tabelle 11.4.

Die Versuchsreihe V4 lief insgesamt 311 Tage (44 Wochen) und stellt bislang den längsten und erfolgreichsten semikontinuierlichen Versuch der vorliegenden Arbeit dar (neben Versuch CSTR V7, s. Kapitel 5.2.4). Daher werden die Ergebnisse besonders ausführlich dargestellt und diskutiert. Hauptziel des Versuchs war die Ermittlung der optimalen Raumbelastung B_R . Als Substrat wurde in allen Reaktoren Glucose eingesetzt, die Startkonzentration lag bei 2 g oTS/l. Nach der ein- bis zweitägigen Einfahrphase wurde die Raumbelastung stufenweise von 2-10 g oTS/(l_R*d) gesteigert. Dies wurde in Anlehnung an die Vorgaben des VDI-Richtlinienentwurfs 4630 durchgeführt. Nach der Phase der maximalen Raumbelastung von 10 g oTS/(l_R*d) wurde die zugegebene Glucosemenge wieder stufenweise reduziert bis zu einem Wert, der vorher die höchste Wasserstoffproduktion bei dem jeweiligen Reaktor zeigte.

Wesentliche Unterschiede der Reaktoren sind das pH-Pufferungssystem und die Klärschlammzugaben (s. Tabelle 11.4, Anhang 11.2). In den Reaktoren 1 und 2 wurden Jura Perlen als Carbonatpuffer verwendet, der pH-Wert in Reaktor 3 und 4 wurde einmal täglich mit Natronlauge (NaOH) auf pH 5 und vor Tagen ohne Substratzugabe auf pH 5,5 eingestellt.

Die hydraulische Verweilzeit HRT betrug während der ersten 42 Versuchswochen 3,3 Tage und während der letzten beiden Versuchswochen 6,6 Tage. Ausgetauscht wurden dafür täglich (Woche 43 und 44 alle zwei Tage) 1,5 l Flüssigkeit. Die neu zugegebene Menge bestand neben Glucose und Wasser auch aus geringen Mengen neuem hitzevorbehandelten Klärschlamm (s. Tabelle 7.1), um einer Biomasse- und Nährstoffauswaschung entgegenzuwirken. Mit der Erhöhung der Substratzufuhr wurde auch ein- (Reaktor 1 bis 3) bzw. zweimal (Reaktor 4) die Klärschlammzugabe erhöht, um eine stabile H₂-Produktion aufrecht zu erhalten.

5.1.4.1 Wasserstoffproduktion von Versuch ATS V4

Abbildung 5.4 (oben) zeigt die Wasserstoffproduktionsrate, Raumbelastung und den Verlauf des pH-Wertes für den Reaktor 1 des Versuchs V4. Dabei handelt es sich um die taggenauen Werte. Durch die werktägliche Substratzufuhr besteht für die Berechnung das Problem, dass am folgenden Tag nicht genau bekannt ist, welche Menge Substrat abgebaut ist. Um den gegebenenfalls vorhandenen Fehler rechnerisch zu beheben, wurden Wochenmittelwerte ermittelt, bei denen die gebildete Gasmenge einer Woche aufsummiert und durch die Anzahl der Tage bzw. die aufsummierte Substratmenge dividiert wurde (Abbildung 5.4 unten). Die Kurvenverläufe können dadurch geglättet werden, wodurch Tendenzen besser erkannt werden. Aufgrund der großen Ergebnismenge werden im Folgenden zum Teil nur die Vergleiche der Reaktoren gezeigt.

Der Vergleich der beiden Grafiken von Abbildung 5.4 zeigt, dass die Übersichtlichkeit und Anschaulichkeit der taggenauen Werte (Abb. 5.4 oben) aufgrund der großen Wertemenge und vieler Schwankungen in Vergleich zu den Wochenmittelwerten (Abb. 5.4 unten) deutlich schlechter ist. So ist selbst bei der Betrachtung der Tageswerte der Raumbelastung die Übersichtlichkeit nicht gegeben, da vor Tagen ohne Substratzufuhr die Substratzugabe entsprechend erhöht wurde (vgl. Tab. 7.1). Die Wochenmittelwerte hingegen zeigen sehr übersichtlich die stufenweise Erhöhung der Raumbelastung von 2 g oTS/(l*d) auf maximal 10 g oTS/(l*d). Die Werte der Wasserstoffproduktion steigen in den ersten 18 Versuchswochen annähernd kontinuierlich an und erreichen einen Maximalwert von **1,15 NI H₂/(l_R*d)** in 16. Woche bei einer Raumbelastung von **5 g oTS/(l*d)**.

Die einzelnen Abfälle in der Gasbildung von Abbildung 5.4 sind in der Regel betriebsbedingt und sind auf Stromausfälle oder technische Probleme (wie Undichtigkeiten usw.) zurück zu führen. In erster Linie macht sich ein Temperaturabfall (> 10 °C) im System unmittelbar auf die Gasproduktion bemerkbar.

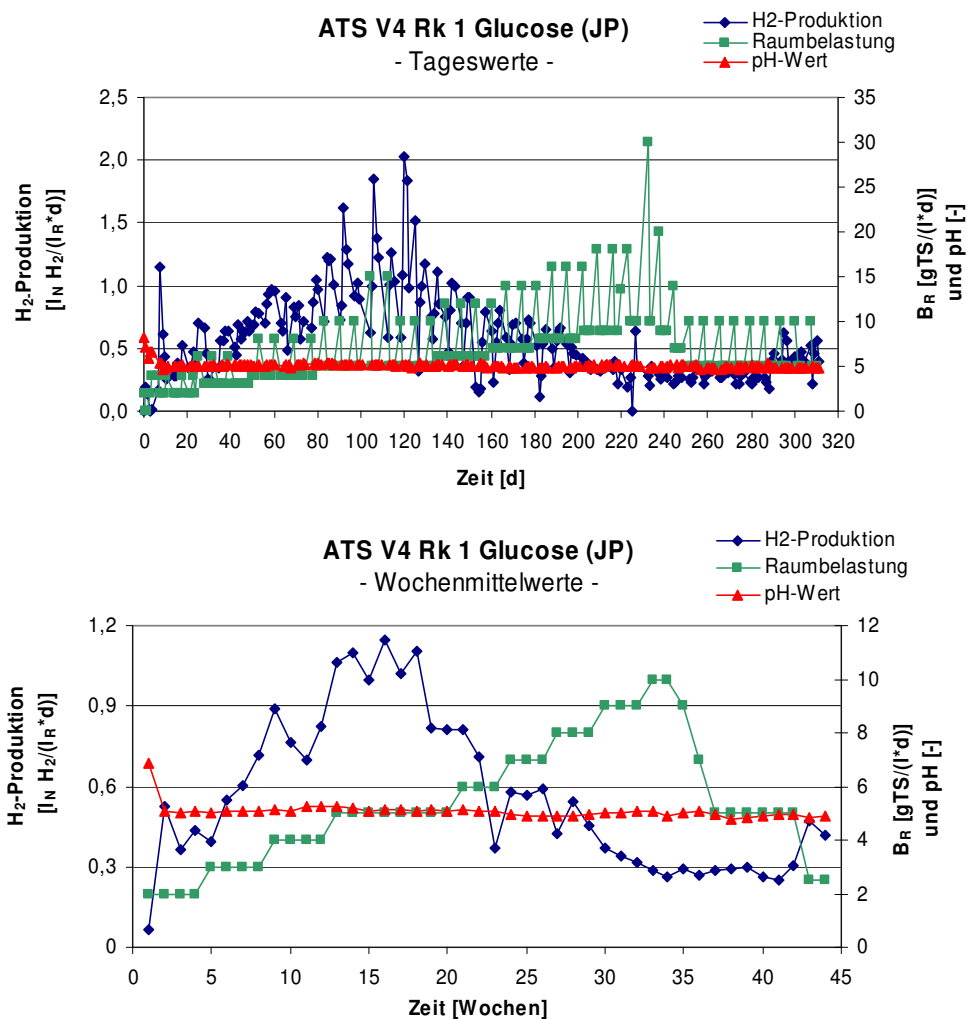


Abbildung 5.4: H₂-Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V4 Reaktor 1: taggenaue (oben) und wöchentlich gemittelte Werte (unten)

Um die semikontinuierliche Gasproduktion im Anaeroben Testsystem bis zum Substratoptimum des Batchbetriebs (10 g Glucose/l) zu untersuchen, wurde anschließend die Raumbelastung weiter erhöht, obwohl die H₂-Produktionsrate abnahm. Ab einer Raumbelastung von 6 g oTS/(l*d) war eine deutliche Verschlechterung der H₂-Produktion zu erkennen (Minimum 0,25 NI H₂/(l_R*d), 41. Woche). Nach dem Erreichen der gewünschten Höchstraumbelastung von 10 g oTS/(l*d) wurde diese wieder schrittweise auf das Optimum von 5 g oTS/(l*d) reduziert. Die Gasbildung blieb jedoch trotzdem auf einem niedrigen Niveau von ca. 0,3 NI H₂/(l_R*d). Es lässt sich somit festhalten, dass das System und vor allem die enthaltenen Bakterien nach einem sogenannten „substrate shock load“ trotz des Wiedereinstellens des Substratoptimums nicht mehr fähig sind, optimal zu arbeiten, die Populationsmenge deutlich niedriger ist oder das System längere Zeit zum Regenerieren braucht.

In den letzten beiden Versuchswochen (Woche 43 und 44) sollte eine Erhöhung der Verweilzeit untersucht werden. Hierzu wurde die absolute Menge der Substratzugabe beibehalten (5 g/l), die Häufigkeit wurde jedoch von täglich auf alle zwei Tage reduziert (d.h. B_R=2,5 g oTS/(l*d), HRT=6,6 d). Dadurch konnte ein leichter Anstieg der Wasserstoffproduktion auf bis zu 0,48 NI H₂/(l_R*d) verzeichnet werden, das Produktionsmaximum der Versuchswochen 13 bis 18 wurde allerdings nicht mehr erreicht.

Abbildung 5.5 zeigt die Wochenmittelwerte der H₂-Produktion, Raumbelastung und die Verläufe des pH-Wertes für die Reaktoren 2, 3 und 4 des Versuchs V4. Die Raumbelastung von Reaktor 2 entspricht der von Reaktor 1, die tägliche Klärschlammzugabe zur Vermeidung der Biomasse- und Nährstoffauswaschung liegt jedoch um 1 ml/(l*d) höher (vgl. Tab. 11.4, Anhang 11.2). Der Kurvenverlauf der Wasserstoffproduktion des Reaktors 2 ist mit dem von Reaktor 1 vergleichbar, die Werte liegen jedoch überwiegend auf einem leicht höheren Niveau (Maximalwert **1,22 NI H₂/(l_R*d)** in 14. Woche bei B_R **5 g oTS/(l*d)**). Der starke Gasabfall in der 11. Versuchswoche ist durch einen Stromausfall bedingt.

Die Raumbelastungen von Reaktor 3 und 4 gleichen in den ersten 36 Versuchswochen denen von Reaktor 1 und 2. Ab der 37. Woche wurden die Reaktoren 3 und 4 mit einer höheren Raumbelastung von 7 g oTS/(l*d) beschickt (Reaktor 1 und 2: 5 g oTS/(l*d)). In den letzten beiden Versuchswochen (Woche 43 und 44) wurde zur Erhöhung der Verweilzeit ebenfalls die Häufigkeit der Substratzufuhr von täglich auf alle zwei Tage reduziert (d.h. B_R=3,5 g oTS/(l*d), HRT=6,6 d).

Die Wasserstoffproduktionen der manuell pH-geregelten Reaktoren 3 und 4 erreichen in beiden Fällen ihr Maximum bereits in der 8. Woche bei B_R **3 g oTS/(l*d)**. Dabei liegt der Maximalwert von Reaktor 4 mit **1,85 NI H₂/(l_R*d)** deutlich über dem von Reaktor 3 (**0,83 NI H₂/(l_R*d)**). Dies scheint analog zu den Reaktoren 1 und 2 in der höheren Klärschlammzugabe begründet zu sein. Bei Einstellung einer höheren Substratbeschickung nehmen die H₂-Produktionswerte in beiden Reaktoren ab und

erreichen ihren Minimalwert von rund $0,21 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ bei $B_R = 10 \text{ g oTS}/(\text{l} \cdot \text{d})$. Durch die anschließende Reduzierung der Raumbelastung kann ein leichter Anstieg der H_2 -Produktion auf bis zu $0,51 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ verzeichnet werden, das Produktionsmaximum der Versuchswoche 8 wird allerdings nicht mehr erreicht. Die Bakterien können somit eine Überlastung überstehen und weiter Wasserstoff produzieren, allerdings scheint ihr Stoffwechsel gehemmt zu sein, da die Wasserstoffproduktionsraten sinken.

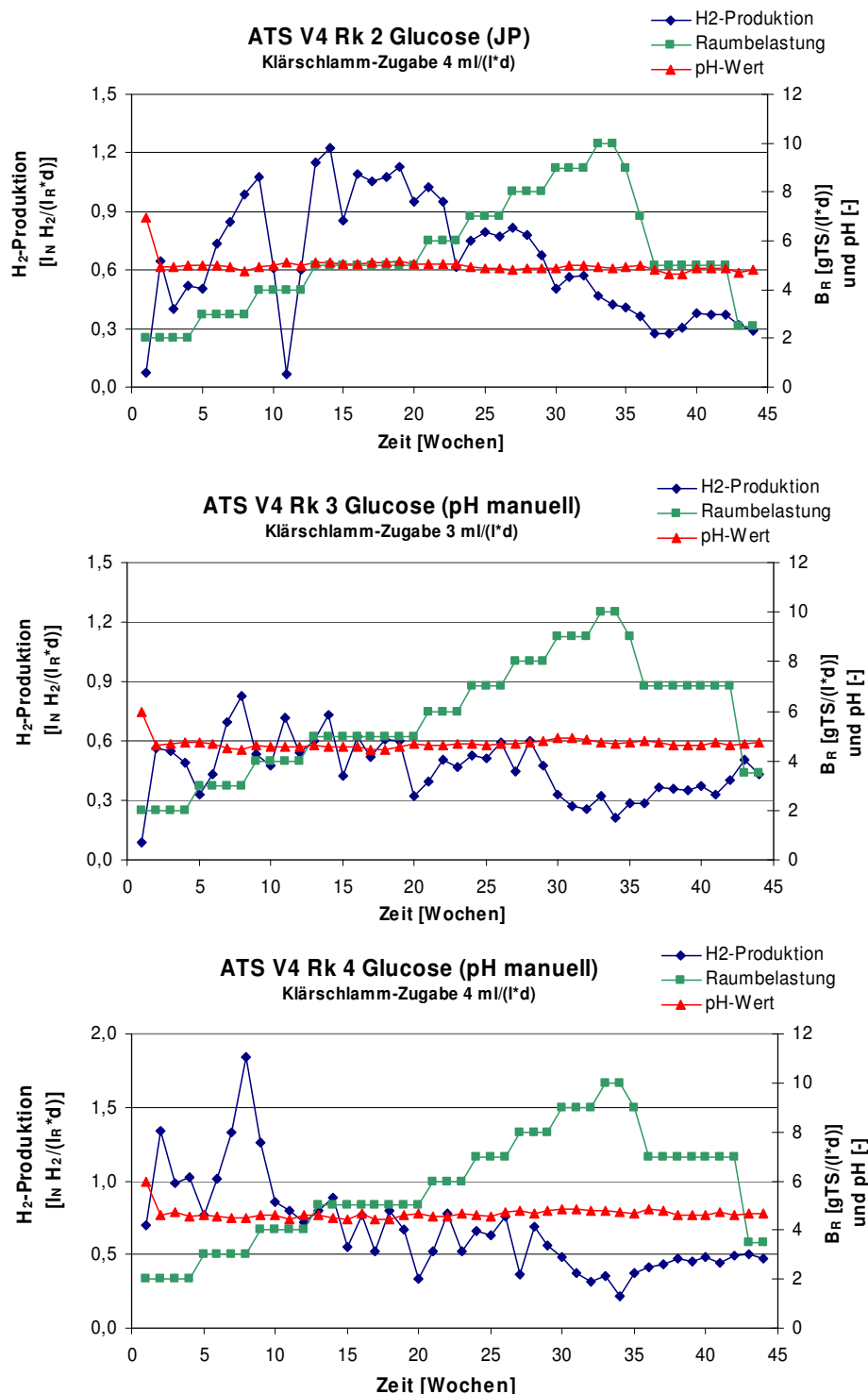


Abbildung 5.5: H_2 -Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V4 Reaktor 2, 3 und 4 (Wochenmittelwerte)

Die optimale Raumbelastung der nicht gepufferten Systeme scheint somit mit $4 \text{ g oTS}/(\text{l} \cdot \text{d})$ niedriger zu liegen als bei den carbonatgepufferten Reaktoren ($B_{R,\text{opt}}=5 \text{ g oTS}/(\text{l} \cdot \text{d})$). Eine Erklärung hierfür kann die Betrachtung der pH-Werte und Säurebildung liefern, die in Abschnitt 5.1.4.5 erfolgt.

5.1.4.2 Gaszusammensetzung von Versuch ATS V4

Die prozentuale Zusammensetzung des gebildeten Biogases der vier Reaktoren von Versuch V4 ist in der Abbildung 5.6 dargestellt. Wie oben erwähnt werden dabei jeweils wöchentlich gemittelte Werte angegeben. Die mit Jura Perlen gepufferten Reaktoren 1 und 2 weisen in den ersten 15 Versuchswochen gegenüber der manuell geregelten Reaktoren 3 und 4 eine deutlich längere Methanproduktion auf. Erst nach einem dreiwöchigen Betrieb bei einer (optimalen) Raumbelastung von $5 \text{ g oTS}/(\text{l} \cdot \text{d})$ sank der prozentuale CH_4 -Anteil in den Reaktoren 1 und 2 unter 1 %.

Nach dem Ende der Einfahrphase ist in den Reaktoren 1 und 2 ca. 60 % Wasserstoff, 35 % Kohlendioxid und 5 % Methan enthalten, ab der 16. Versuchswoche bestand das gebildete Biogas in den Reaktoren nur noch aus ca. 60 % H_2 und 40 % CO_2 . In den Reaktoren 3 und 4 mit der manuellen pH-Regelung auf pH 5 konnten bereits ab der 4. Versuchswoche durchschnittlich etwa 70 % H_2 (Maximum 76 % H_2) und 30 % CO_2 nachgewiesen werden. Der höhere CO_2 -Anteil in den Reaktoren 1 und 2 ist durch den Carbonatpuffer Jura Perlen bedingt, der Säuren unter der Bildung von Kohlendioxid puffert (vgl. Gleichung 4.2, Kapitel 4.2.1).

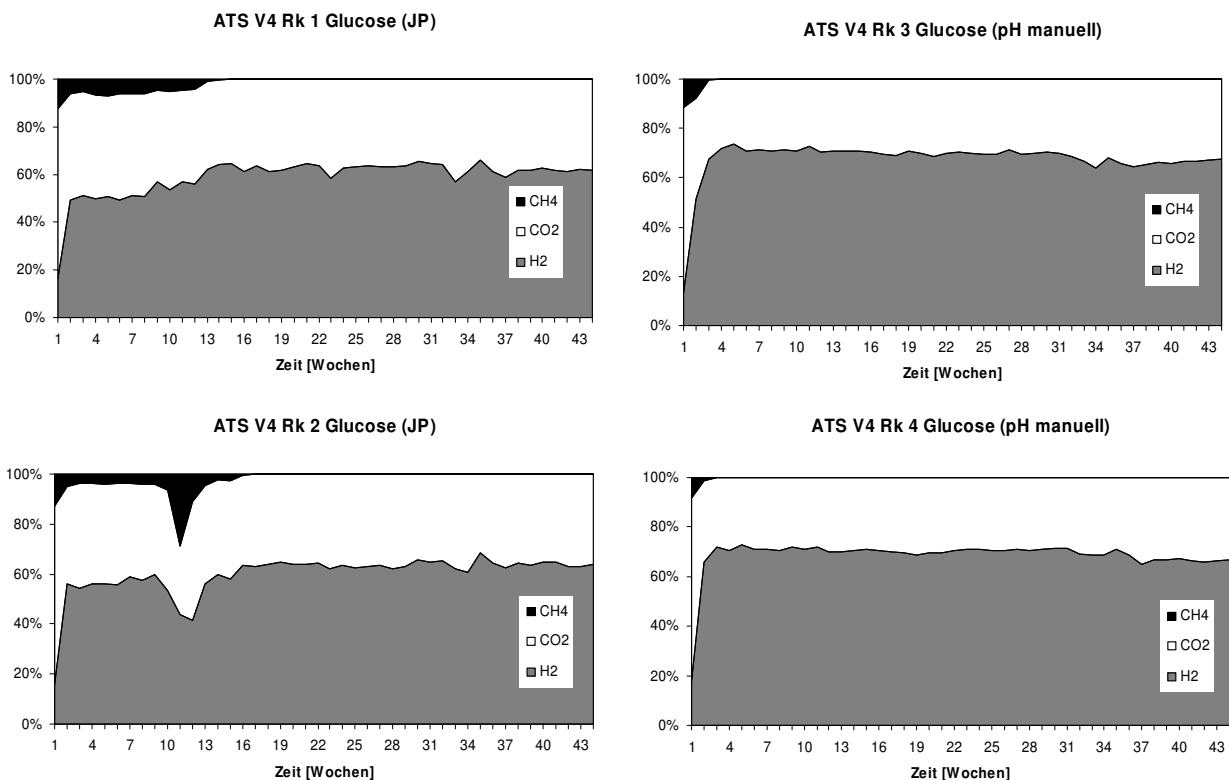


Abbildung 5.6: Biogaszusammensetzung der vier ATS-Reaktoren Versuch V4

Die Gaszusammensetzung der Reaktoren 3 und 4 war somit für die H₂-Produktion vorteilhafter, da zum einen kein Methan enthalten war und zum anderen das H₂/CO₂-Verhältnis mit einem Wert von ca. 2,3 deutlich besser war als in den mit Jura Perlen gepufferten Systemen (H₂/CO₂=1,5). Beide untersuchten Puffersysteme können somit für eine erfolgreiche Wasserstoffproduktion verwendet werden, wobei die Gaszusammensetzung hinsichtlich der H₂-Bildung bei einer manuellen pH-Regelung besser ist, da sie pH-Werte < 5 bewirkt (vgl. Kapitel 5.1.4.5) und so die Methanbildung eher verhindert wird.

Vergleicht man den Verlauf der Wasserstoffanteile im Biogas mit dem Verlauf der Wasserstoffproduktion (Abb. 5.4 und 5.5) sind unterschiedliche Tendenzen zu erkennen. So bleibt beispielsweise für den Reaktor 1 nach der Einfahrphase der H₂-Anteil recht stabil auf einem Niveau um 57 %, während die Gasbildung ab einer Raumbelastung von 6 g oTS/(l*d) sank.

5.1.4.3 Vergleich der Reaktoren, Versuch ATS V4

In diesem Abschnitt sollen die H₂-Produktionsraten der Reaktoren gegenüber gestellt werden und hinsichtlich der variierten Randbedingungen (s. Tab. 11.4, Anhang 11.2) ausgewertet werden. Abbildung 5.7 zeigt die Gegenüberstellung der einzelnen Reaktoren. Das linke obere Diagramm stellt die Wasserstoffproduktionswerte der Reaktoren 1 und 2 gegenüber, die beide mit Jura Perlen und der gleichen Raumbelastung betrieben wurden. Hier wurde nur die Zugabe der Klärschlammmenge variiert (vgl. Tab. 11.4, Anhang 11.2), wobei Reaktor 2 im Vergleich zu Reaktor 1 täglich mit jeweils 1 ml/(l_R*d) mehr beschickt wurde. Wie Abbildung 5.7 zeigt, wirkt sich diese höhere Klärschlammzugabe positiv auf die Wasserstoffbildung aus. Der Reaktor 2 weist im Schnitt eine um 0,1 NI H₂/(l_R*d) und maximal eine um 0,4 NI H₂/(l_R*d) höhere H₂-Produktion auf. Auch bei den manuell pH-geregelten Reaktoren 3 und 4 (Abb. 5.7 links unten) wirkt sich die höhere Klärschlammzugabe positiv auf die H₂-Bildung aus. Der Reaktor 4 produziert durchschnittlich etwa 0,2 NI H₂/(l_R*d) und maximal 1,0 NI H₂/(l_R*d) mehr Wasserstoff als Reaktor 3.

Der rechte Teil der Abbildung 5.7 stellt die Wasserstoffproduktion unter der jeweils gleichen Klärschlammzugabe jedoch unterschiedlicher Pufferung gegenüber. So zeigt Abbildung 5.7 rechts oben für die Reaktoren 1 und 3, dass bei der gleichen (niedrigeren, s. Tab. 7.1) Klärschlammzugabe der mit Jura Perlen gepufferte Reaktor 1 eine durchschnittlich etwa 0,1 NI H₂/(l_R*d) und maximal 0,6 NI H₂/(l_R*d) höhere H₂-Produktion im Vergleich zu dem manuell pH-geregelten Reaktor 3 aufweist. Vergleicht man die Biogasbildung von Reaktor 2 und 4 (gleiche höhere Klärschlammzugabe, Abb. 5.7 rechts unten), so weist jedoch der manuell pH-geregelte Reaktor 4 im Schnitt eine um 0,02 NI H₂/(l_R*d) und maximal eine um 0,9 NI H₂/(l_R*d) höhere Wasserstoffbildung auf.

Ein Gesamtvergleich zwischen den vier Reaktoren zeigt die höchste maximale (**1,85 N H₂/(l_R*d)** bzw. 407 NI H₂/kg oTS) und durchschnittliche Wasserstoff-

produktion für den **Reaktor 4**. Die durchschnittliche H_2 -Bildung bei optimalen Raumbelastung von 2-5 g oTS/(l*d) beträgt **1,0 NI H_2 /l/d** (210 NI H_2 /kg oTS). Betrachtet man die gesamte Versuchsdauer von 44 Wochen ergibt sich ein Wert von 0,68 NI H_2 /(l_R*d), der jedoch aufgrund der teilweise deutlich zu hohen Raumbelastung nicht aussagekräftig ist. So lässt sich festhalten, dass unter der gegebenen Substratbelastung die höhere Klärschlammzugabe kombiniert mit der manuellen pH-Regelung die höchste Wasserstoffbildung im semikontinuierlichen Betrieb bewirkt.

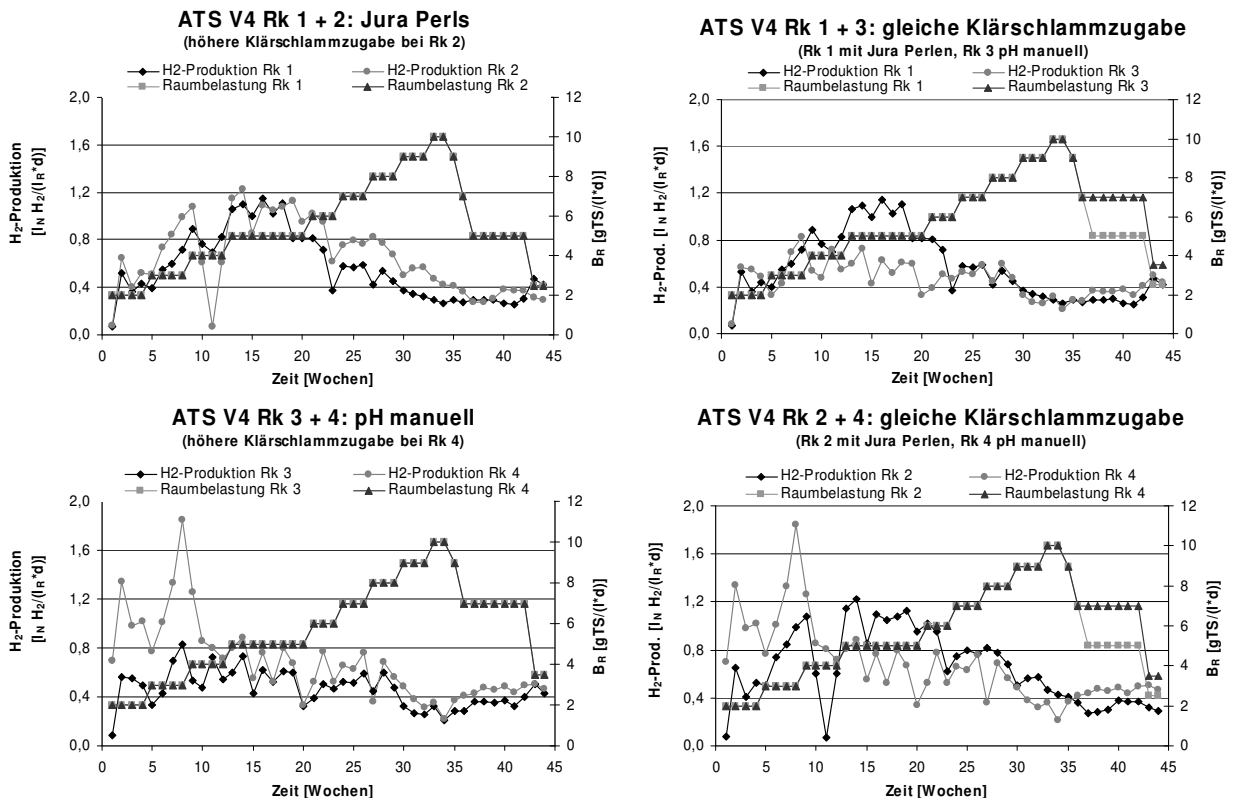


Abbildung 5.7: Gegenüberstellung der Reaktoren (ATS V4) nach gleichen Randbedingungen: Jura Perlen Rk 1 + 2, manuelle pH-Regelung Rk 3 + 4 und gleiche Klärschlammzugabe bei unterschiedlichen Puffersystemen (Rk 1 + 3 bzw. Rk 2 + 4)

5.1.4.4 Wasserstoffausbeuten von Versuch ATS V4

Um die Wasserstoffproduktion pro Substrateinheit zu bewerten, wurden Ausbeuten in NI/kg oTS berechnet und mit der maximal möglichen Umsetzung verglichen (s. Kapitel 6). Die so berechneten Werte können auch direkt mit den Ergebnissen aus den Batchversuchen des Sensomat-Systems bzw. des Bioreaktors verglichen werden, da die gleiche Einheit vorliegt. Bei Essigsäure als Endprodukt können maximal 4 mol H_2 pro mol Glucose entstehen, das entspricht 497 NI H_2 /kg Glucose bzw. 497 NI H_2 /kg oTS (100 % oTS, s. Kapitel 3.1.7). Da der Vergleich zwischen den Reaktoren (Kapitel 5.1.4.3) die höchste H_2 -Produktion für die Reaktoren 2 und 4 zeigte, sollen im Folgenden nur noch diese diskutiert werden. Abbildung 5.8 stellt die Ausbeuten an produziertem Biowasserstoff für die beiden Reaktoren 2 und 4 dar.

Bei einer optimalen Raumbelastung zwischen 2-5 g oTS/(l*d) liefern beide Reaktoren eine durchschnittliche H₂-Ausbeute von **210 NI H₂/kg oTS**. Über den gesamten Versuchszeitraum von 44 Wochen betrachtet ergibt sich für beide Reaktoren ebenfalls eine ähnliche durchschnittliche H₂-Ausbeute von 139 NI H₂/kg oTS (Reaktor 2, Maximum 279 NI H₂/kg oTS) bzw. 134 NI H₂/kg oTS (Reaktor 4, Maximum **407 NI H₂/kg oTS**). In den ersten neun Versuchswochen hingegen zeigte der manuell pH-geregelte Reaktor 4 eine deutlich höhere (bis 39 %) H₂-Ausbeute. In Woche 10 kam es zu einem Stromausfall, der einen starken Temperaturabfall im System und dadurch einen extremen Einbruch in der Gasbildung beider Reaktoren bewirkt hatte. Ab der 12. Versuchswoche regenerierte sich die H₂-Bildung in dem mit Jura Perlen gepufferten Reaktor 2 und die Ausbeute erreichte Werte bis zu 258 NI H₂/kg oTS. Die Ausbeute von dem manuell pH-geregelten Reaktor 4 blieb jedoch auf einem niedrigen Niveau von ca. 100 NI H₂/kg oTS.

So scheint das mit Jura Perlen gepufferte System besser kurzfristige Änderungen der Milieubedingungen zu verkraften als Reaktor 4 mit der manuellen pH-Regelung. Andererseits scheint bei den ungepufferten Reaktoren 3 und 4 die optimale Raumbelastung bei 3 g oTS/(l*d) zu liegen (vgl. Kapitel 5.1.4.1), so dass die Werte der H₂-Ausbeute bereits vor dem Stromausfall ab der achten Woche abnahmen. Es kann somit vermutet werden, dass ungepufferte Systeme mit einer relativ hohen (optimalen) Raumbelastung empfindlich auf Änderungen der Milieubedingungen reagieren.

Analog zu den Ausführungen in Kapitel 5.1.4.1 sank mit der Erhöhung der Raumbelastung auf Werte über 5 g oTS/(l*d) ab der 21. Versuchswoche die H₂-Ausbeute in beiden Reaktoren und stieg erst ab der 35. Woche bei Reduzierung der Substratbelastung wieder leicht an.

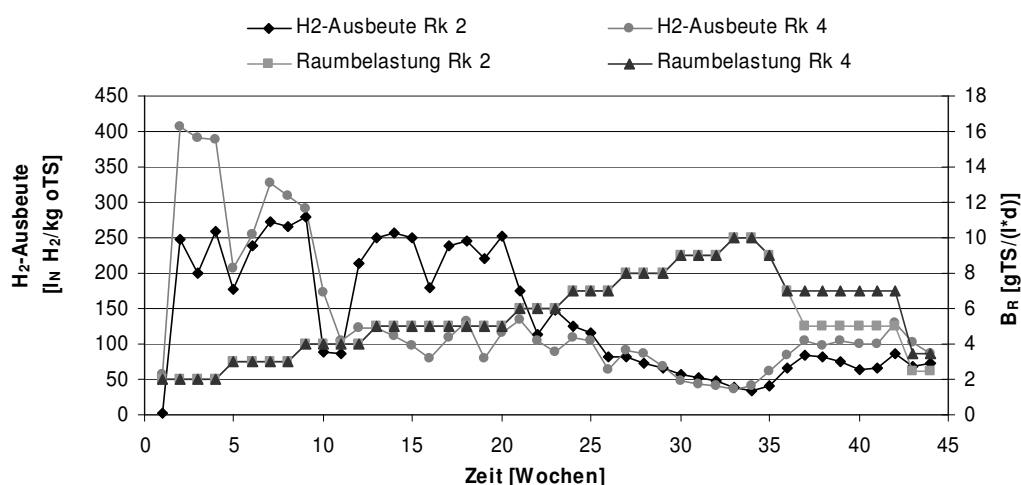


Abbildung 5.8: H₂-Ausbeute und Raumbelastung der Reaktoren 2 und 4 im Vergleich (Versuch ATS V4)

5.1.4.5 pH-Werte und Säurenbildung von Versuch ATS V4

Mit dem Versuch ATS V4 sollte neben der optimalen Raumbelastung auch die Wirkung unterschiedlicher pH-Puffersysteme untersucht werden. Der optimale pH-Wert der biologischen Wasserstoffproduktion liegt um pH 5. In Abbildung 5.9 sind die Wochenmittelwerte der pH-Verläufe der Reaktoren dargestellt. In den Reaktoren 1 und 2 wurden Jura Perlen als pH-Puffer verwendet. Ab der 36. Versuchswoche hatte jedoch die Pufferwirkung der Jura Perlen so weit abgenommen, dass auch in den Reaktoren 1 und 2 der pH-Wert manuell mittels Natronlauge auf pH 5 eingestellt wurde. In den Reaktoren 3 und 4 wurde einmal täglich nach der Substratzugabe eine pH-Regelung mit Natronlauge auf pH 5 (bzw. pH 5,5 vor Tagen ohne Substratzugabe) vorgenommen. Somit sank der pH-Wert der Reaktoren 3 und 4 zwischen den Substratzugabeintervallen durch die Produktion organischer Säuren ab. Daher wird jeweils der pH-Wert vor der Substrat- und Laugenzugabe dargestellt, der sich aufgrund der Säurenbildung eingestellt hatte.

Insgesamt ist der pH-Verlauf aller Reaktoren nach der Einfahrphase relativ konstant. Der pH-Wert der mit Jura Perlen gepufferten Reaktoren 1 und 2 ist nahezu identisch. Die Werte schwanken zwischen pH 4,6 und 5,3, mit einem Mittelwert von pH 5,0 (Reaktor 1) bzw. pH 4,9 (Reaktor 2). Somit kann durch Einsatz der Jura Perlen eine Pufferung um pH 5 gewährleistet werden, eine zusätzliche Nachregelung des pH-Wertes ist nicht erforderlich.

Die pH-Werte der manuell eingestellten Reaktoren lagen zwischen pH 4,4 und 4,9, mit einem Mittelwert von pH 4,7 (Reaktor 3) bzw. pH 4,6 (Reaktor 4). Somit lagen die pH-Werte in den Reaktoren 3 und 4 überwiegend unter dem angenommenen Optimum von pH 5. Es kann nicht genau festgestellt werden, wann der pH-Wert durch die Säureproduktion von dem eingestellten Wert pH=5 nach der Substratzugabe abfällt. Der etwas niedrigere pH-Wert der Reaktoren 3 und 4 schien sich positiv auf die Gaszusammensetzung auszuwirken, da in diesen Reaktoren nach der Einfahrphase kein Methan nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 5.1.4.2).

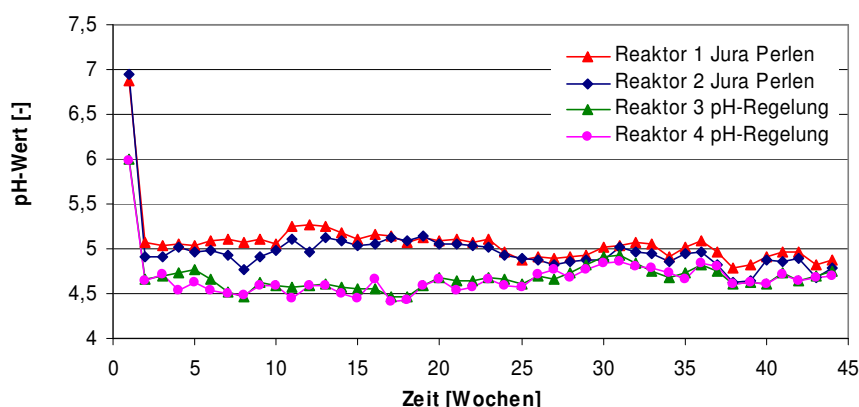


Abbildung 5.9: pH-Verläufe der vier Reaktoren des Versuchs ATS V4

Die noch vorhandenen Methanbakterien werden vermutlich durch den $\text{pH} < 5$ zusätzlich gehemmt, was in den Reaktoren 1 und 2 nicht der Fall war und durch eine Methanproduktion deutlich wurde. Auch bei der Wasserstoffproduktion erzielten die manuell geregelten Reaktoren bessere Werte als die vergleichbaren Reaktoren mit Jura Perlen (s. Kapitel 5.1.4.3).

In der Abbildung 5.10 sind die Hydrogencarbonat- und VFA-Konzentrationen der Reaktoren 2 (oben) und 4 (unten), sowie die zum Zeitpunkt der Analyse bestimmten pH-Werte dargestellt. Die Hydrogencarbonatkonzentration (HCO_3) stellt die Pufferkapazität des Systems dar. Die *Volatile Fatty Acids* (VFA) sind die Summe der flüchtigen kurzkettigen Fettsäuren, die beim Substratabbau produziert werden.

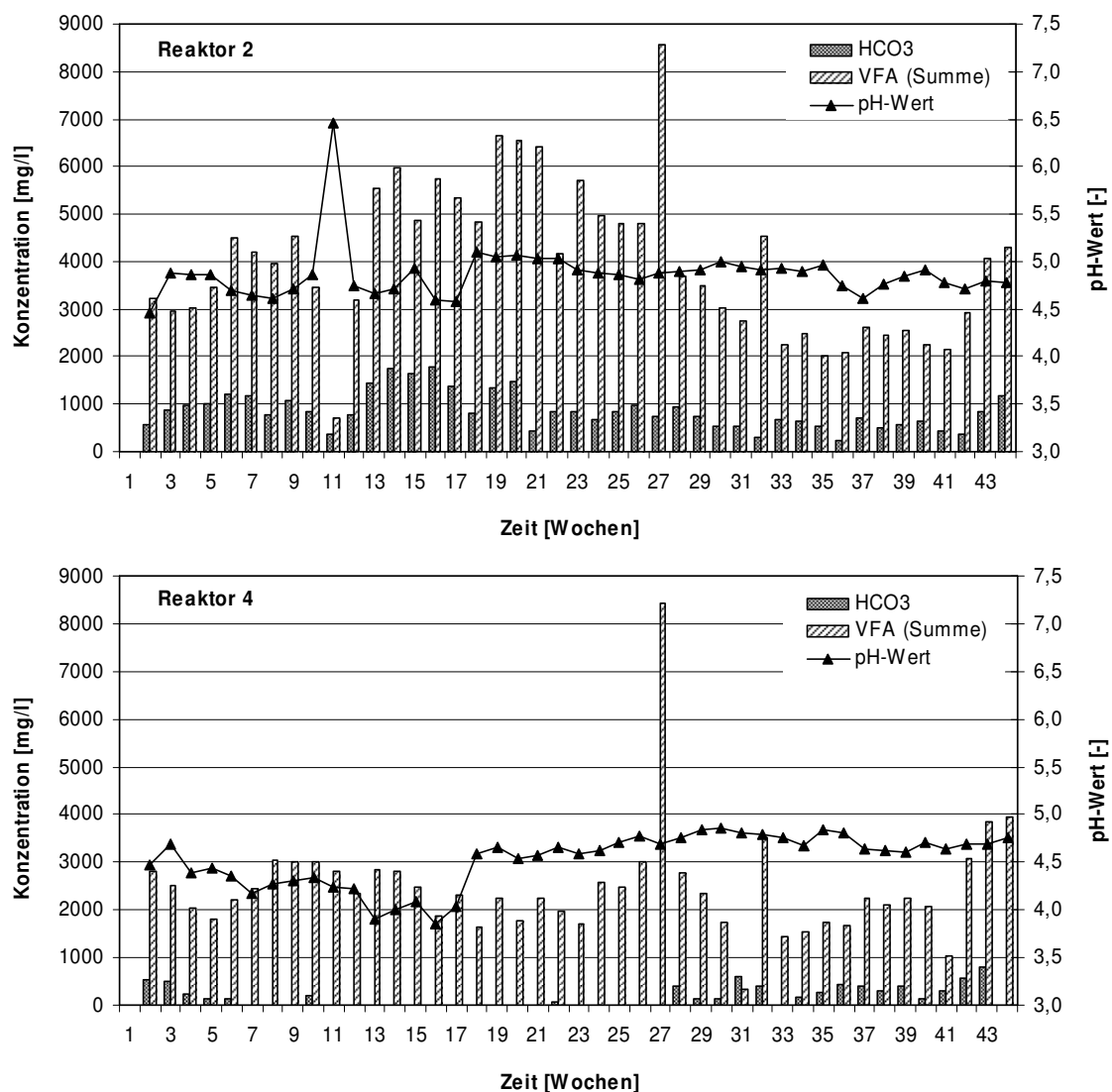


Abbildung 5.10: VFA-, HCO_3 -Konzentrationen und pH-Werte des Reaktors 2 mit Jura Perlen (oben) und Reaktors 4 mit manueller pH-Regelung (unten)

In beiden Reaktoren lag die VFA- deutlich über der HCO_3 -Konzentration. Ohne die zusätzliche pH-Pufferung bzw. pH-Regelung wären die Systeme übersäuert und der

pH-Wert noch weiter gesunken, da die Eigenpufferung des Systems nicht ausreichend gewesen wäre. In Reaktor 2 lag aufgrund der Jura Perlen und dessen Kalk-Kohlensäuregleichgewichts mit einem Mittelwert von ca. 900 mg/l mehr HCO_3 als in Reaktor 4 vor (Mittelwert 175 mg/l). Die durchschnittliche VFA-Konzentration betrug im zweiten Reaktor 4.000 mg/l und im vierten Reaktor 2.500 mg/l. Da hinsichtlich der Wasserstoffproduktion die Zusammensetzung der produzierten Säuren entscheidend ist, wird diese im Folgenden diskutiert.

Die bei dem anaeroben biologischen Abbau des Substrats entstehenden Säuren zeigen den Stoffwechselweg auf. Die beste Ausbeute und Wasserstoffproduktion kann wie schon genannt bei Essigsäure als Endprodukt erzielt werden (vgl. Kapitel 2.3.2). Milchsäure hemmt die H_2 -Produktion, da bei dem Abbau des Substrats kein Wasserstoff entsteht. In der folgenden Abbildung 5.11 sind die hauptsächlich produzierten Säuren und die Wasserstoffproduktion für den Reaktor 2 (oben) bzw. Reaktor 4 (unten) dargestellt. Generell passen die Tendenzen der Wasserstoffproduktion mit denen der Säureproduktion relativ gut zusammen. So bewirkt eine höhere H_2 -Produktion eine gesteigerte Säurekonzentration, eine fallende Säurekonzentration wird dementsprechend bei abnehmender Wasserstoffbildung erwartet. Wie bei einer Mischkultur erwartet, wurden Essig- und Buttersäure produziert, wobei die Bildung an Buttersäure überwog. Bei dem mit Jura Perlen gepufferten Reaktor 2 wurden über die gesamte Versuchsdauer durchschnittlich 1022 mg/l Essigsäure und 1711 mg/l Buttersäure produziert, was einem Butter- zu Essigsäureverhältnis BS/ES von 1,7 entspricht. Die mittleren Säuremengen für den manuell pH-geregelten Reaktor 4 betragen 726 mg/l Essigsäure und 1142 mg/l Buttersäure, das Butter- zu Essigsäureverhältnis beträgt 1,6. Mit einem BS/ES-Verhältnis von über 1,5 zeigen beide Reaktoren eine vermehrte Bildung an Buttersäure, so dass die stöchiometrisch mögliche Gasausbeute zwischen 2-2,5 mol H_2 /mol Glukose beträgt (s. Kapitel 2.3.2). Da die höchsten H_2 -Ausbeuten bei einem möglichst kleinen BS/ES-Verhältnis erzielt werden, weist der manuell pH-geregelte Reaktor 4 mit einem BS/ES=1,6 einen hinsichtlich der maximalen H_2 -Ausbeute leicht vorteilhafteres Säurenverhältnis auf.

Auch bei der Bildung der unerwünschten Milchsäure sind zwischen den Reaktoren Unterschiede zu erkennen. Während bei Reaktor 2 aufgrund der Pufferung erst ab der 13. Versuchswoche bei einer Substratzufuhr von 4 g oTS/(l*d) eine signifikante Produktion an Milchsäure beobachtet werden konnte, begann bei Reaktor 4 bereits ab der fünften Woche (Raumbelastung von 3 g oTS/(l*d)) die Milchsäurebildung, die jedoch bis zur 42. Woche nicht über 2.350 mg/l ansteigt. Im Reaktor 2 hingegen wurde in der Erhöhung der Raumbelastung auf 6 g oTS/(l*d) ab der 22. Woche eine sehr hohe Milchsäurebildung von rund 5.000 mg/l gemessen. Die Bildung an Propionsäure kann mit einem Mittelwert von 28 mg/l (Reaktor 2) bzw. 7 mg/l (Reaktor 4) vernachlässigt werden.

Basierend auf diesen Werten lässt sich schlussfolgern, dass der manuell pH-geregelte Reaktor 4 im Vergleich zum gepufferten Reaktor 2 eine geringere absolute Säurenproduktion und ein hinsichtlich der H₂-Bildung günstigeres Butter- zu Essigsäureverhältnis zeigte, so dass Reaktor 4 trotz einer geringeren absoluten Säureproduktion eine ähnlich hohe bzw. sogar leicht höhere H₂-Ausbeute im Vergleich zu Reaktor 2 lieferte (vgl. Kapitel 5.1.4.3 und 5.1.4.4).

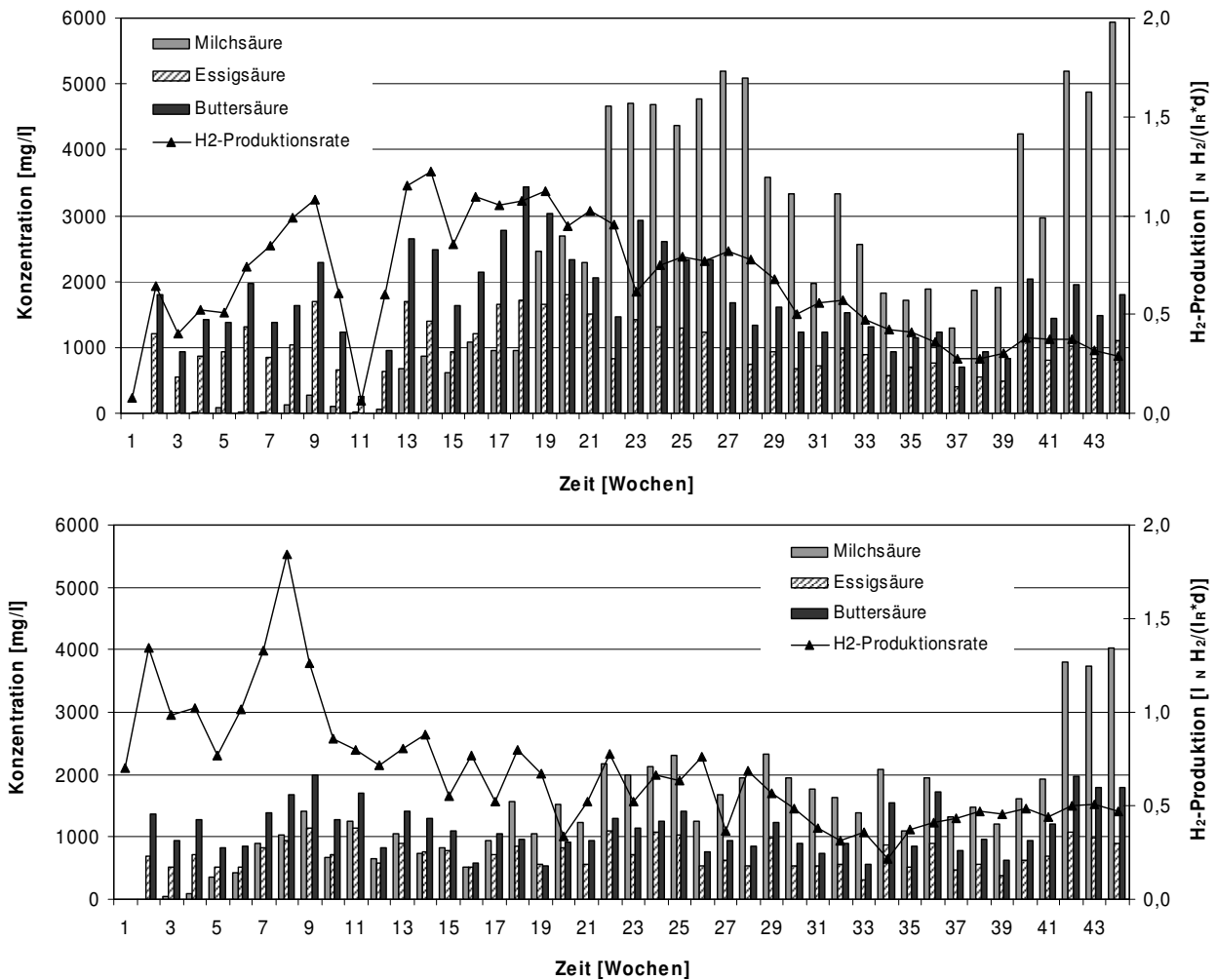


Abbildung 5.11: Produzierte organische Säuren und Wasserstoffproduktion für Reaktor 2 mit Jura Perlen (oben) und Reaktor 4 mit manueller pH-Regelung (unten)

5.1.4.6 Fazit zu Versuch ATS V4

Die Versuchsreihe ATS V4 lief insgesamt 311 Tage (44 Wochen) und stellt den längsten und erfolgreichsten semikontinuierlichen Versuch der vorliegenden Arbeit dar (neben Versuch CSTR V7, s. Kapitel 5.2.4). Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst.

Optimale Raumbelastung

Die Ergebnisse zeigen, dass das Substratoptimum von dem jeweiligen Puffersystem abhängt. So besitzen die carbonatgepufferten Reaktoren 1 und 2 eine optimale

Raumbelastung von 5 g oTS/(l*d) für das Substrat Glucose, die manuell pH-geregelten Reaktoren 3 und 4 produzierten die höchsten H₂-Werte bei einer Raumbelastung von 3 g oTS/(l*d). Bei höheren Raumbelastungen bleibt der H₂-Anteil am produzierten Biogas zwar annähernd gleich, die Biogasproduktion und damit die H₂-Produktion nehmen jedoch deutlich ab.

Klärschlammzugabe

Die tägliche Klärschlammzugabe wirkt einer Biomasse- und Nährstoffauswaschung entgegen und ist somit für eine erfolgreiche kontinuierliche H₂-Erzeugung aus Glucose notwendig. Die Reaktoren 2 und 4 mit der höheren Klärschlammzugabe von 4 ml/(l*d) statt 3 ml/(l*d) (Reaktor 1 und 3) lieferten die höheren H₂-Produktionswerte.

pH-Pufferung/Regelung

Beide untersuchten Puffersysteme konnten für eine erfolgreiche Wasserstoffproduktion verwendet werden, wobei die Gaszusammensetzung hinsichtlich der H₂-Bildung bei der manuellen pH-Regelung vorteilhafter war, da sie zum einen nach der Einfahrphase aufgrund eines pH-Wertes < 5 methanfrei war und zum anderen mit 70 % H₂ in der Gasphase gegenüber den gepufferten Systemen (60 % H₂) einen höheren H₂-Anteil besaß. So war auch das H₂/CO₂-Verhältnis der pH-geregelten Reaktoren mit einem Wert von ca. 2,3 deutlich besser als in den mit Jura Perlen gepufferten Systemen (H₂/CO₂=1,5).

Der Gesamtvergleich zwischen den vier Reaktoren des Versuchs ATS V4 zeigte die höchste durchschnittliche (1,0 NI H₂/(l_R*d) bzw. 210 NI H₂/kg oTS) und maximale Wasserstoffproduktion (1,85 NI H₂/(l_R*d) bzw. 407 NI H₂/kg oTS) für den Reaktor 4. Somit bewirkte unter der gegebenen Substratbelastung die höhere Klärschlammzugabe von 4 ml/(l*d) kombiniert mit der manuellen pH-Regelung die höchste Wasserstoffbildung im semikontinuierlichen Betrieb.

5.1.5 Versuch ATS V5 mit dem Substrat Glucose, pH-Puffer und Füllkörpern

In Anlehnung an Versuch ATS V4 (Kapitel 5.1.4) sollte in der fünften semikontinuierlichen Versuchsreihe ATS V5 sollte beim Einsatz eines pH-Puffers die optimale Raumbelastung überprüft sowie der Einsatz von Füllkörpern untersucht werden. So wurde in allen vier Reaktoren nach der dreitägigen Einfahrphase die Raumbelastung stufenweise von 2 g oTS/(l_R*d) bis 5 g oTS/(l_R*d) gesteigert. Die Dauer der Versuchsreihe V5 betrug 207 Tage (30 Wochen). Bei allen Versuchen wurde Glucose als Substrat und Jura Perlen als pH-Puffer (500 g pro Reaktor) eingesetzt. Die hydraulische Verweilzeit (HRT) lag bei 3,3 Tagen, dafür wurden Austauschraten $Q_{zu}=Q_{ab}$ von 1,5 l/d benötigt. Zusätzlich zu Wasser und Glucose wurden täglich auch 2 ml/(l_R*d) an hitzevorbehandeltem Klärschlamm hinzugegeben, um einer Biomasse- und Nährstoffauswaschung entgegenzuwirken (vgl. Versuch ATS V4, Kapitel 5.1.4). Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsparameter von ATS V5 erfolgt im Anhang 11.2, Tabelle 11.5.

In den Reaktoren 1 und 2 wurden zusätzlich Füllkörper aus Kunststoff zugegeben (vgl. Kapitel 3.3.2), um aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche eine Biomasseanreicherung zu untersuchen. Beim Einsatz des Substrats Glucose verfügen die wasserstoffproduzierenden Bakterien über keine Feststoffmasse, an der sie sich ansiedeln und gegebenenfalls einen Biofilm bilden können. Somit kann es bei der kontinuierlichen Betriebsweise leicht zu einer Biomasseauswaschung kommen, der mit Einsatz von Füllkörpern entgegengewirkt werden kann.

Die Reaktoren 1 und 2 bzw. 3 und 4 wurden somit gleich betrieben und lieferten auch ähnliche Ergebnisse. Daher werden im Folgenden stellvertretend nur die Ergebnisse von Reaktor 1 (mit Jura Perlen und Füllkörpern) und Reaktor 3 (nur mit Jura Perlen) dargestellt.

5.1.5.1 Wasserstoffproduktion und -ausbeute von Versuch ATS V5

Abbildung 5.12 zeigt die Wochenmittelwerte der Wasserstoffproduktionsrate, Raumbelastung und die Verläufe des pH-Wertes für den Reaktor 1 (oben) und Reaktor 3 (unten) des Versuchs V5. Analog zu der stufenweisen Erhöhung der Raumbelastung stiegen die Werte der H₂-Produktion in den ersten neun Versuchswochen annähernd kontinuierlich an. In beiden Fällen wurde bei einer Raumbelastung von **4 g oTS/(l*d)** ein Maximalwert von **0,69 NI H₂/(l_R*d)** für Reaktor 1 bzw. 0,64 NI H₂/(l_R*d) für Reaktor 3 erreicht.

Somit zeigt das mit Füllkörpern befüllte System (Reaktor 1) eine leicht höhere Wasserstoffbildung, ein eindeutig positiver Einfluss der Füllkörper auf die Biomasseanreicherung und damit auf die Biogasbildung konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Die einzelnen Abfälle in der Gasbildung sind in der Regel betriebsbedingt und sind auf Stromausfälle oder technische Probleme (wie z.B. Undichtigkeiten) zurückzuführen. In erster Linie macht sich ein Temperaturabfall im System unmittelbar auf die Gasproduktion bemerkbar.

Bei der weiteren Steigerung der Raumbelastung auf 4,5 bzw. 5 g oTS/(l*d) nimmt die H₂-Produktionsrate in beiden Reaktoren deutlich auf Werte um 0,4 NI H₂/(l_R*d) ab. Die starken Abfälle in der Gasbildung in der 15., 20. und 25. Versuchswoche auf Werte < 0,3 NI H₂/(l_R*d) sind erneut auf technische Probleme und somit einen starken Temperaturabfall im System (ca. 30 °C anstatt 60 °C) zurückzuführen.

Es lässt sich somit festhalten, dass in der semikontinuierlichen Versuchsreihe ATS V5 unabhängig vom Einsatz der Füllkörper die optimale Raumbelastung bei 4 g oTS/(l*d) lag. Die Wasserstoffproduktion war bei allen vier Reaktoren der Versuchsreihe ähnlich, so dass kein positiver Einfluss der Füllkörper (Reaktor 1 und 2) auf die Biomasseanreicherung und damit die Biogasbildung zu erkennen ist.

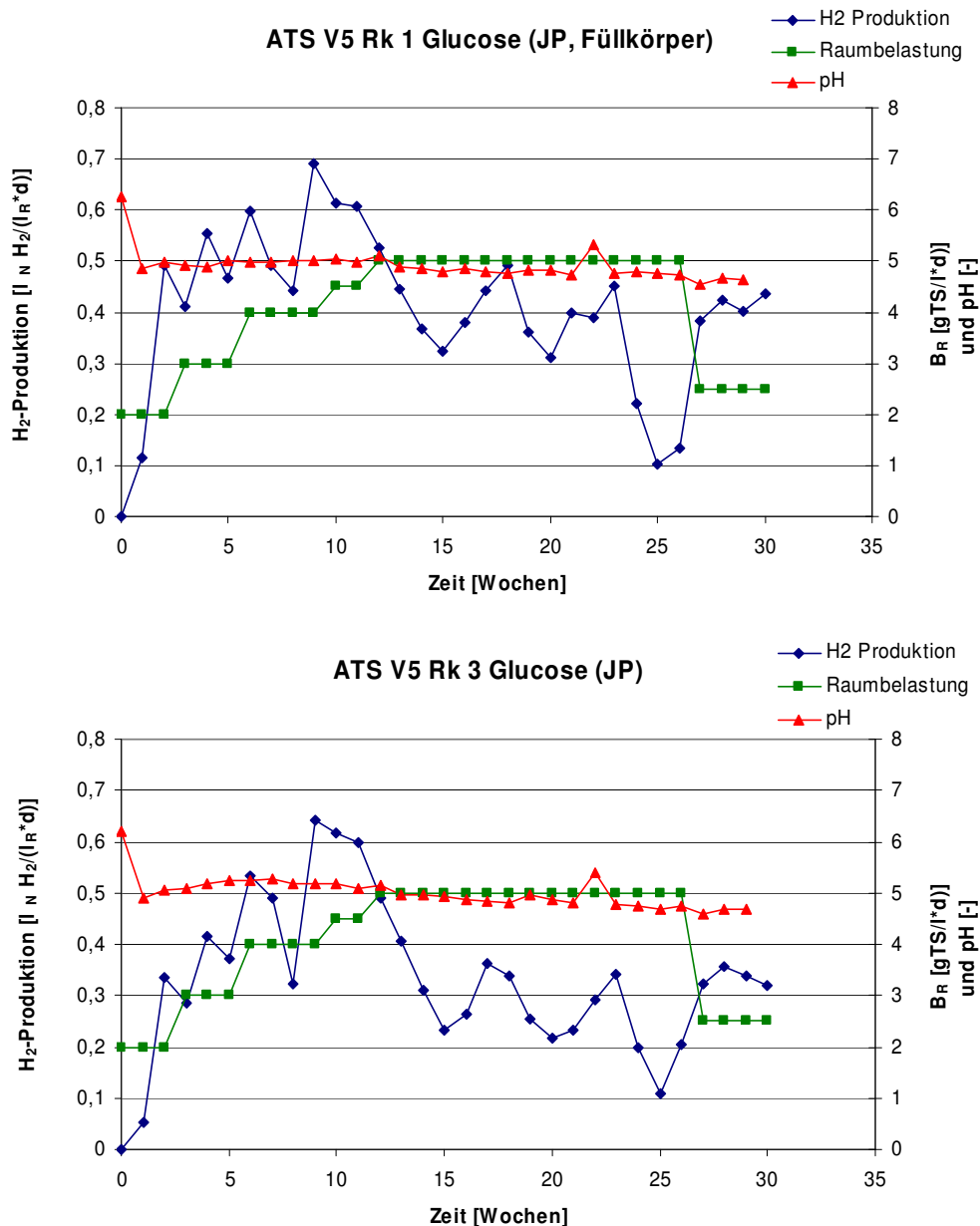


Abbildung 5.12: H₂-Produktionsrate, Raumbelastung und pH-Wert für den Versuch ATS V5 Reaktor 1 und 3 (Wochenmittelwerte)

Um die Wasserstoffproduktion pro Substrateinheit zu bewerten, wurden Ausbeuten in NI/kg oTS berechnet. Abbildung 5.13 stellt die H₂-Ausbeuten sowie nochmals die H₂-Produktionswerte für die Reaktoren 1 und 3 im Vergleich dar.

Die beiden Reaktoren zeigen über den gesamten Versuchszeitraum von 30 Wochen eine ähnliche durchschnittliche H₂-Ausbeute von **139 NI H₂/kg oTS** (Reaktor 1, Maximum **278 NI H₂/kg oTS**) bzw. 114 NI H₂/kg oTS (Reaktor 3, Maximum 192 NI H₂/kg oTS). Somit zeigt der mit Füllkörpern betriebene Reaktor 1 analog zu den höheren H₂-Produktionswerten gegenüber dem Reaktor 3 eine leicht höhere Wasserstoffausbeute, ein eindeutig positiver Einfluss der Füllkörper auf die H₂-Bildung lässt sich jedoch nicht ableiten.

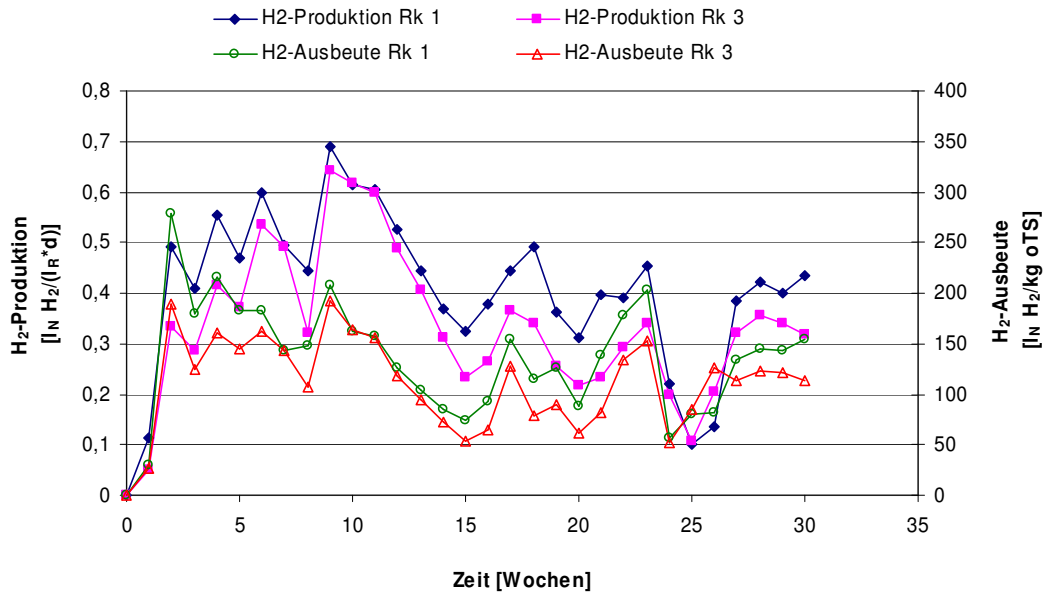


Abbildung 5.13: H₂-Produktionen und H₂-Ausbeuten der Reaktoren 1 und 3 Versuch ATS V5 im Vergleich

5.1.5.2 Gaszusammensetzung von Versuch ATS V5

Die prozentuale Zusammensetzung des gebildeten Biogases der Reaktoren 1 und 3 von Versuch V5 ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Analog zu den H₂-Produktionswerten (Kapitel 5.1.5.1) zeigen die beiden Reaktoren eine ähnliche Gaszusammensetzung. Nach dem Ende der Einfahrphase war in den Reaktoren durchschnittlich 58 % (Reaktor 1) bzw. 56 % (Reaktor 3) Wasserstoff und 42 % (Reaktor 1) bzw. 43 % (Reaktor 3) Kohlendioxid enthalten. Die Maximalwerte lagen bei 70 % H₂ (Reaktor 1) bzw. 66 % H₂ (Reaktor 3). Die deutliche Abnahme des H₂-Anteils in der 25. Woche ist durch den oben erwähnten Temperaturabfall im System von 60 °C auf 32 °C bedingt.

Das H₂/CO₂-Verhältnis dieser Versuchsreihe lag bei 1,4 (Reaktor 1) bzw. 1,3 (Reaktor 3) und ist somit mit Werten anderer mit Jura Perlen gepufferten Versuchsreihen vergleichbar (ATS V4 Rk 1+2, H₂/CO₂=1,5, Kapitel 5.1.4.2).

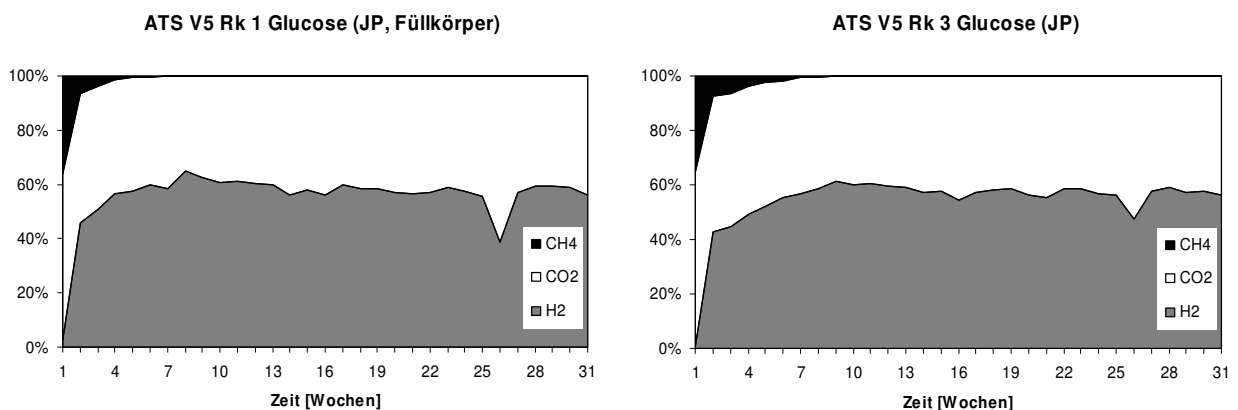


Abbildung 5.14: Biogaszusammensetzung der Reaktoren 1 und 3 von Versuch ATS V5

5.1.5.3 pH-Werte und Säurebildung von Versuch ATS V5

In Abbildung 5.15 sind die Wochenmittelwerte der pH-Verläufe der Reaktoren dargestellt. In beiden Reaktoren 1 und 3 (sowie 2 und 4, hier nicht dargestellt) wurden Jura Perlen als Carbonatpuffer verwendet. Die in Reaktor 1 (und 2) zur Biomasserückhaltung eingesetzten Füllkörper sollten keinen Einfluss auf den pH-Wert haben.

Die Verläufe des pH-Werts in Abbildung 5.15 zeigen für beide Reaktoren relativ konstante Werte um pH 5. Die Werte schwanken zwischen pH 4,7 und 5,3, mit einem Mittelwert von pH 4,9 (Reaktor 1) bzw. pH 5,0 (Reaktor 3). Somit konnte analog zu Versuch ATS V4 (vgl. Kapitel 5.1.4) durch Einsatz der Jura Perlen auch in dieser Versuchsreihe ATS V5 eine Pufferung um pH 5 gewährleistet werden, eine zusätzliche Nachregelung des pH-Wertes war nicht erforderlich. Gemäß der Erwartung hatten die Füllkörper keinen signifikanten Einfluss auf den pH-Wert des Systems.

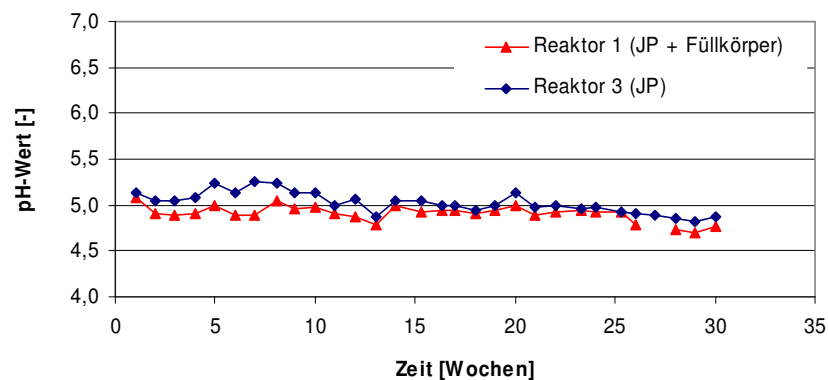


Abbildung 5.15: Verläufe der pH-Werte der Reaktoren 1 und 3 von Versuch ATS V5

Weitere Rückschlüsse auf den Stoffwechselweg beim anaeroben biologischen Abbau ermöglicht die Betrachtung der entstehenden Säuren. Dabei wird, wie in Kapitel 2.3.2 ausführlich beschrieben, die höchste H_2 -Ausbeute mit Essigsäure als Endprodukt erzielt, bei der Bildung von Milchsäure entsteht kein Wasserstoff. In der folgenden Abbildung 5.16 sind die hauptsächlich produzierten Säuren und die Wasserstoffproduktion für den Reaktor 1 (oben) bzw. Reaktor 3 (unten) dargestellt. Generell passen die Tendenzen der Wasserstoffproduktion mit denen der Säureproduktion relativ gut zusammen. So bewirkt eine höhere H_2 -Produktion eine gesteigerte Konzentration an Essig- und Buttersäure. Bei abnehmenden Konzentrationen an Essig- und Buttersäure bzw. steigender Konzentration an Milchsäure wird dementsprechend eine abnehmende Wasserstoffbildung erwartet.

Wie beim Einsatz der Mischkultur Klärschlamm erwartet, wurden Essig- und Buttersäure produziert, wobei die Bildung an Buttersäure mit einem Maximalwert von 2.600 mg/l (Essigsäure maximal 1.500 mg/l) überwog. Der Vergleich der Reaktoren zeigt eine sehr ähnliche Säurenbildung. So wurden bei beiden Reaktoren im Mittel 800 mg/l an Essigsäure und 1.200 mg/l an Buttersäure produziert. Dies entspricht

einem Butter- zu Essigsäureverhältnis BS/ES von 1,5 und liegt auf dem Niveau früherer Untersuchungen (vgl. Versuch ATS V4, Kapitel 5.1.4).

Auch bei der Bildung der unerwünschten Milchsäure verhielten sich die Reaktoren ähnlich. Bei dem mit Füllkörpern betriebenen Reaktor 1 setzte eine signifikante Milchsäureproduktion bereits in der vierten Versuchswoche (Reaktor 3 Woche 7) ein und erreichte einen Maximalwert von 5.600 mg/l (Reaktor 3 5.200 mg/l). Auch im Mittel wurde im Reaktor 1 mit 2.700 mg/l eine leicht höhere Menge an Milchsäure gebildet als im Reaktor 3 (2.100 mg/l). Nichtsdestotrotz sind die Wasserstoffausbeuten beider Reaktoren vergleichbar bzw. im Reaktor 1 sogar höher (vgl. Kapitel 5.1.5.1), so dass die leicht höhere Milchsäureproduktion im Reaktor 1 anscheinend keinen negativen Einfluss auf die H₂-Bildung hatte.

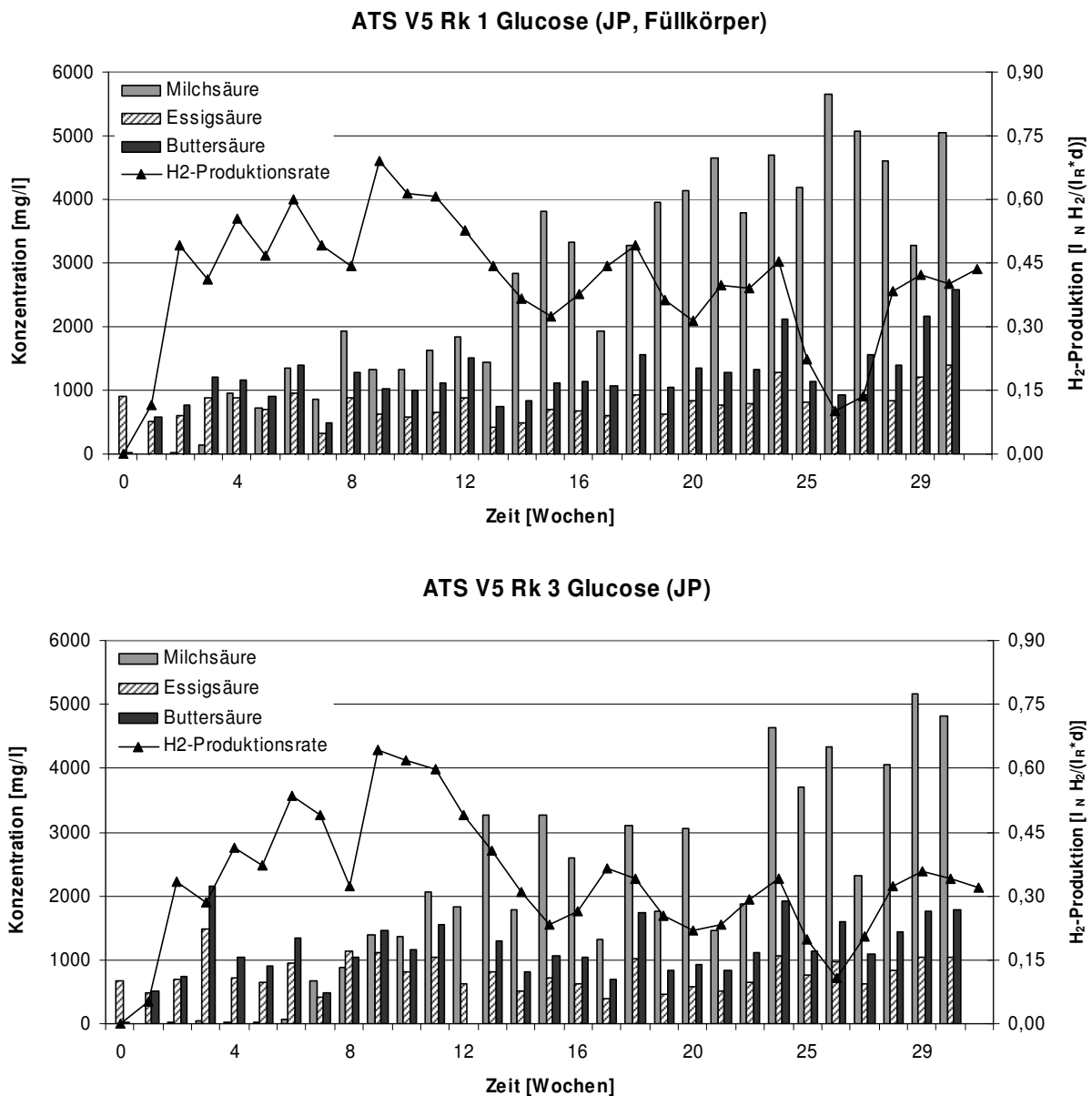


Abbildung 5.16: Produzierte organische Säuren VFA und Wasserstoffproduktion der Reaktoren 1 (oben) und 3 (unten) von Versuch ATS V5

Basierend auf diesen Werten lässt sich schlussfolgern, dass wie erwartet der Einsatz der Füllkörper keinen Einfluss auf Säurebildung und das Puffersystem hatte. Da in beiden Reaktoren eine ähnlich hohe H_2 -Bildung erreicht wurde, wurden dementsprechend eine ähnliche Säurezusammensetzung und -konzentration gemessen.

5.1.5.4 Fazit zu Versuch ATS V5

Basierend auf den Ergebnissen des semikontinuierlichen Versuchs ATS V4 (Kapitel 5.1.4) wurde in der Versuchsreihe ATS V5 unter optimalen Bedingungen (pH-Puffer Jura Perlen sowie Klärschlammzugabe) mit dem Substrat Glucose die optimale Raumbelastung überprüft. Als ein zusätzlicher Aspekt wurde in zwei Reaktoren (Reaktor 1 und 2) der Einsatz von Füllkörpern zur Biomasseanreicherung untersucht.

Unabhängig des Füllkörpereinsatzes wurde für alle Reaktoren das Maximum der H_2 -Produktion von $0,7 \text{ NI } H_2 / (l_R \cdot d)$ bzw. $278 \text{ NI } H_2 / \text{kg oTS}$ bei einer Raumbelastung von $4 \text{ g oTS} / (l \cdot d)$ erreicht. Die mit Füllkörpern befüllten Reaktoren zeigten zwar eine leicht höhere Wasserstoffbildung, ein eindeutig positiver Einfluss der Füllkörper auf die Biomasseanreicherung und damit auf die Wasserstoffbildung konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Durch Einsatz der Jura Perlen als pH-Puffer konnte analog zu Versuch ATS V4 auch in dieser Versuchsreihe ATS V5 eine Pufferung um pH 5 gewährleistet werden, eine zusätzliche Nachregelung des pH-Wertes war nicht erforderlich.

5.1.6 Folgerungen aus den kontinuierlichen Untersuchungen im ATS

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt fünf semikontinuierliche Versuchsreihen (ATS V1 bis V5) im Anaeroben Testsystem ATS durchgeführt. Die Dauer der Versuchsreihen lag zwischen 29 und 311 Tagen. Als Substrat wurden Glucose und Glycerin eingesetzt, da das ATS anlagenbedingt nur für feststofffreie Substrate eine störungsfreie kontinuierliche Beschickung ermöglicht.

Ein entscheidendes Problem der kontinuierlichen Wasserstofferzeugung im Rahmen der Vergärung ist die Versäuerung des Systems durch Stoffwechselprodukte. Durch den anaeroben Abbau des Substrates entstehen neben dem Biogas (H_2 und CO_2) organische Säuren. Diese reichern sich im Reaktor an und führen zu einer pH-Absenkung. Ist der pH-Wert zu niedrig ($< \text{pH } 4,5$), werden die H_2 -produzierenden Mikroorganismen gehemmt und die Gasproduktion sinkt. Ein konstanter pH-Wert im optimalen Bereich um pH 5,0 ist daher ein entscheidender Faktor für eine hohe Gasausbeute. In den semikontinuierlichen Versuchen wurde daher eine Regelung bzw. Pufferung des pH-Wertes untersucht.

Eine pH-Regelung ist für einen stabilen Prozess der semikontinuierlichen H_2 -Erzeugung jedoch nicht alleine ausreichend. Denn prozessbedingt reichern sich organische Säuren auch bei einer pH-Regelung im Reaktor an und können bei zu

hohen Säurekonzentrationen die H₂-Produzenten hemmen. Aus diesem Grund muss die optimale Aufenthaltszeit, d.h. die hydraulische Verweilzeit HRT, bestimmt werden. Durch den Abzug von Kulturlösung wird ein Teil der organischen Säuren aus dem Reaktor entfernt. Ist dieser Anteil zu klein, steigt die VFA-Konzentration und der pH-Wert sinkt (falls nicht gegentitriert wird). Bei einer optimalen HRT, kommt es zu keiner übermäßigen Anreicherung von organischen Säuren und damit zu keiner nennenswerten pH-Absenkung. Allerdings muss die HRT so hoch sein, dass eine ausreichende Bakterienpopulation im Reaktor gewährleistet wird. Dabei bietet die fermentative H₂-Erzeugung (im Gegensatz zur CH₄-Erzeugung) den Vorteil, dass wasserstoffproduzierende Bakterien (wie z.B. Clostridien) eine deutlich kürzere Generationszeit von etwa 24 - 84 h (Methanogene 5-15 d, [Schön, 1994]) haben.

Die Ergebnisse der ersten beiden Versuchsreihen ATS V1 und V2 bestätigen, dass die tägliche Abzugsmenge des Reaktorinhalts (d.h. die Verweilzeit HRT) entscheidend für die semikontinuierliche H₂-Produktion ist. Die zu Beginn gewählten Verweilzeiten von 10-25 d waren deutlich zu hoch, das System versäuerte schnell auf Werte unter pH 4. Als optimale Verweilzeit HRT wurden 3 Tage ermittelt, dafür wurden Austauschraten $Q_{zu}=Q_{ab}$ von 1,5 l/d benötigt. Eine weitere Verkürzung der HRT bzw. Erhöhung der Austauschrate zur vermehrten Abfuhr gebildeter organischer Säuren war nicht möglich, da die Auswaschung der Bakterien zu groß werden würde.

Bei dieser relativ kurzen (aber aufgrund der Säurebildung erforderlichen) Verweilzeit von 3 d und den feststofffreien Substraten Glucose bzw. Glycerin wurde die Biomasse jedoch tendenziell zu schnell aus dem System ausgewaschen, so dass nur eine geringe Wasserstoffbildung erzielt werden konnte. Als Gegenmaßnahme wurden daher ab der dritten Versuchsreihe ATS V3 zusätzlich zur täglichen Substratzufuhr geringe Mengen an hitzevorbehandeltem Klärschlamm als Inokulum zuzugeben, um einen Teil der ausgewaschenen Mikroorganismen und Nährstoffe (wie Stickstoff) zu ersetzen. Diese Maßnahme erwies sich als erfolgreich und lieferte die höchste Wasserstoffbildung bei einer täglichen Inokulumzugabe von 4 ml/(l*d).

Da beim Einsatz von Glucose als Substrat im Vergleich zu Glycerin eine höhere H₂-Bildung erzielt wurde, erfolgte die Untersuchung weiterer Einflussgrößen (Pufferung, Füllkörper) nur für das Substrat Glucose.

Trotz der ermittelten optimalen HRT bzw. täglichen Austauschrate werden prozessbedingt organische Säuren gebildet und angereichert, so dass ohne Gegenmaßnahmen der pH-Wert stetig sinken würde. Da die Eigenpufferung des Systems in der Regel nicht ausreicht ($c(\text{HCO}_3^-) \sim 0 \text{ mg/l}$ [Rechtenbach et al., 2005]), muss eine pH-Regelung bzw. Pufferung erfolgen. Zur Pufferung des System gegenüber der gebildeten organischen Säuren wurde zum einen ein Carbonatpuffer CaCO₃ (Jura Perlen, vgl. Kapitel 4.2.1) verwendet. Zum anderen wurde der pH-Wert einmal täglich

mit Natronlauge (NaOH) auf pH 5 eingestellt. Beide untersuchten Puffersysteme konnten pH-Werte zwischen 4,5 und 5 gewährleisten und somit für eine erfolgreiche Wasserstoffproduktion verwendet werden, wobei die Gaszusammensetzung hinsichtlich der H₂-Bildung bei der manuellen pH-Regelung vorteilhafter war. So war sie zum einen nach der Einfahrphase aufgrund von Werten um pH 5 methanfrei und zum anderen besaß sie mit 70 % H₂ in der Gasphase gegenüber den gepufferten Systemen (60 % H₂) einen höheren H₂-Anteil. Der höhere CO₂-Anteil in den gepufferten Reaktoren ist wahrscheinlich durch den Carbonatpuffer Jura Perlen bedingt, der Säuren unter der Bildung von Kohlendioxid puffert (vgl. Gleichung 4.2, Kapitel 4.2.1). So war auch das H₂/CO₂-Verhältnis der pH-geregelten Reaktoren mit einem Wert von ca. 2,3 deutlich besser als in den mit Jura Perlen gepufferten Systemen (H₂/CO₂=1,5).

Bezüglich des Belastungsoptimums haben die Ergebnisse gezeigt, dass es von dem jeweiligen Puffersystem abhängig ist. So zeigten die mit Jura Perlen gepufferten Reaktoren die höchste H₂-Bildung bei einer Raumbelastung von 4 g oTS/(l*d) (Versuch ATS V5) bzw. 5 g oTS/(l*d) (Versuch ATS V4) für das Substrat Glucose. Die manuell pH-geregelten Reaktoren produzierten die höchsten H₂-Werte bei einer Raumbelastung von 3 g oTS/(l*d) (Versuch ATS V4) bzw. 4 g oTS/(l*d) (Versuch ATS V5). Somit liegt die optimale Raumbelastung für das Substrat Glucose zwischen 3-5 g oTS/(l*d). Bei höheren Raumbelastungen bleibt der H₂-Anteil am produzierten Biogas zwar annähernd gleich, die Biogasproduktion und damit die H₂-Produktion nehmen jedoch deutlich ab.

In einer Versuchsreihe wurden zusätzlich Füllkörper aus Kunststoff zugegeben, um aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche eine Biomasseanreicherung zu untersuchen. Die mit Füllkörpern befüllten Reaktoren zeigten zwar eine leicht höhere H₂-Bildung, ein eindeutig positiver Einfluss der Füllkörper auf die Biomasseanreicherung und damit auf die Biogasbildung konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Hinsichtlich der Substratzufuhr haben die ATS-Versuche gezeigt, dass eine regelmäßige Substratbeschickung (mindestens einmal täglich) wichtig für eine stabile Wasserstoffproduktion ist. So wurde mehrmals eine signifikante Abnahme der Biogasproduktion bei ausbleibender Beschickung beobachtet.

Die höchste durchschnittliche (1,0 NI H₂/(l_R*d) bzw. 210 NI H₂/kg oTS) und maximale Wasserstoffproduktion (1,85 NI H₂/(l_R*d) bzw. 407 NI H₂/kg oTS) der Versuchsreihe ATS V4 wurde somit für die manuell pH-geregelten Reaktoren erreicht. Im Batchbetrieb konnten mit Glucose maximal 280 NI H₂/kg oTS produziert werden (vgl. Kapitel 4.1.4). So liegt die im kontinuierlichen Betrieb maximal erzielte H₂-Ausbeute von 407 NI H₂/kg oTS rund 45 % höher im Vergleich zum Batchbetrieb. Die im Rahmen der semikontinuierlichen Versuche erreichten H₂-Produktionsraten können somit als gut bewertet werden (s. auch Kapitel 6).

Schlussfolgernd können beim Einsatz von Glucose im ATS die folgenden Parameter als optimal für die semikontinuierliche Wasserstoffbildung bei einer thermophilen Prozesstemperatur von 60 °C festgehalten werden:

- Optimale Verweilzeit HRT: 3 d
- Optimale Raumbelastung B_R : 3-5 g oTS/(l*d)
- Erforderliche Inokulumzugabe von 4 ml/(l*d)
- pH-Regelung auf pH 5,0

5.2 Semikontinuierliche H₂-Produktion im Bioreaktor

Nach dem Aufbau, der Inbetriebnahme und einem Testbetrieb des Bioreaktors (s. Kapitel 3.3.3) wurde der Versuchsbetrieb, zuerst im Batchbetrieb (s. Kapitel 4.1.4) aufgenommen. Zusätzlich wurden Scale-Up-Versuche mit Reinkulturen als Inokulum durchgeführt (s. Kapitel 4.2.8). Anschließend wurde der semikontinuierliche Betrieb begonnen. Ziel der Versuche im Bioreaktor war die Erprobung der im ATS ermittelten optimalen Betriebsgrößen für den semikontinuierlichen Betrieb sowie die Untersuchung der kontinuierlichen H₂-Erzeugung aus realen Substraten (wie Mais).

Insgesamt wurden sieben semikontinuierliche Versuchsreihen (CSTR V1-V8) durchgeführt. Als Substrat wurde überwiegend Glucose (CSTR V1-V6) verwendet. In der Versuchsreihe CSTR V7 wurden getrocknete Maiskörner als umzusetzendes Substrat eingesetzt. Alle Versuche wurden bei einer thermophilen Prozesstemperatur von 60 °C durchgeführt. Als Animpfmaterial diente hitzevorbehandelter Klärschlamm (25 Vol.-%, s. Kapitel 3.2.1). In Anlehnung an die ATS-Versuche (s. Kapitel 5.1.6) wurden beim Einsatz des feststofffreien Substrats Glucose täglich 4 ml/(l_R*d) an hitzevorbehandeltem Klärschlamm zuzugeben, um einer Biomasse- und Nährstoffauswaschung entgegenzuwirken. Beim Einsatz von Mais wurde darauf verzichtet, da die Oberfläche dieses Substrats den Mikroorganismen eine Möglichkeit zur Biomasseanreicherung bietet und Mais nährstoffreich ist (s. Kapitel 3.1.5). Die folgende Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die Parameter der sieben Versuchsreihen, eine detaillierte Versuchsbeschreibung erfolgt in den folgenden Kapiteln 5.2.1 bis 5.2.5.

Unter Berücksichtigung einer möglichen lag-Phase der Mikroorganismen, wurden alle Versuchsreihen als Batch-Reaktoren gestartet, um die Biomassekonzentration anzureichern. Nach dem Erreichen einer stabilen Gasproduktion und Gaszusammensetzung (in der Regel nach 2-3 d), wurde auf den kontinuierlichen Betrieb umgestellt. Der pH-Wert wurde in allen Versuchsreihen mittels Zugabe von einmolarer Natronlauge (NaOH) auf pH 5 bzw. pH 6 (Versuch CSTR V7c) geregelt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der semikontinuierlichen Versuchsreihen im Bioreaktor dargestellt und diskutiert. Die Gegenüberstellung der erzielten H₂-Ausbeuten und ein Vergleich mit den Ergebnissen des ATS erfolgt in Kapitel 5.2.5 und Kapitel 6.

Tabelle 5.2: Übersicht der semikontinuierlichen Versuche CSTR V1 bis V7 im H₂-Rührreaktor (V_R=20 l, Inokulation mit 25 % hitzevorbeh. Klärschlamm, 60 °C)

Versuch	Substrat	Dauer [d]	B _R [g oTS/(l _R *d)]	HRT [d]	pH [-]	sonstiges
CSTR V1 - 4	Glucose	16-21	4	3,3	5	Techn. Probleme
CSTR V5	Glucose	43	4	3,3	5	-
CSTR V6	Glucose	119	4-5	3,3	5	-
CSTR V7	Mais	250	10-15	2-3,5	5-6	Rückführung aus CH ₄ -Reaktor

5.2.1 Versuche CSTR V1 bis V4 mit dem Substrat Glucose

Die ersten vier semikontinuierlichen Versuchsreihen CSTR V1 bis V4 im Bioreaktor wurden jeweils im Batchbetrieb mit einer Konzentration von 10 g/l Glucose gestartet. Nach zwei Versuchstagen wurde auf den kontinuierlichen Betrieb umgestellt. Die Raumbelastung betrug 4 g oTS/(l_R*d) und die hydraulische Aufenthaltszeit 3,3 d.

Während aller vier Versuchsreihen traten an der Anlage zahlreiche technische Probleme auf, die sich in erster Linie auf die Beheizung des Systems (Dampferzeuger) konzentrierten. So waren mehrmals die Heizspiralen im Dampferzeugerkessel defekt und der Heizkessel zeigte Schlamm- und Kalkablagerungen. Trotz der getroffenen Gegenmaßnahmen (Wasserpartikelfilter und Magnetfeldgenerator in der Wasserzuleitung des Dampferzeugers) kam es immer wieder zu technischen Störungen an der Reaktorbeheizung. Eine zufriedenstellende Auswertung und Interpretation der Versuchsdaten ist daher nicht möglich. Aufgrund der Störungen der Systembiologie durch die Temperaturabfälle lagen die erzielten H₂-Produktionswerte auf einem niedrigen Niveau (< 33 NI H₂/kg oTS, zum Vergleich: im Versuch ATS V4 lag das Maximum bei 407 NI H₂/kg oTS, vgl. Kapitel 5.1.4). Daher wird hier auf die Darstellung der Ergebnisse der semikontinuierlichen Versuche CSTR V1 bis V4 verzichtet, da sie eine stark schwankende und nur geringe H₂-Produktion lieferten und so keine weiteren Rückschlüsse hinsichtlich eines optimalen Betriebs erlauben.

5.2.2 Versuch CSTR V5 mit dem Substrat Glucose

Der Versuch CSTR V5 wurde mit einer Konzentration von 10 g oTS/l Glucose im Batchbetrieb gestartet und nach zwei Tagen auf den kontinuierlichen Betrieb umgestellt. Die Raumbelastung B_R betrug 4 g oTS/(l_R*d) und die hydraulische Aufenthaltszeit 3,3 d. Der pH-Wert wurde während der gesamten Versuchsdauer von 43 Tagen mittels Zugabe von Natronlauge (NaOH) auf pH 5 geregelt.

Abbildung 5.17 zeigt die Gasproduktion des Versuchs CSTR V5. Demnach sind die Verläufe der Wasserstoff- und Kohlendioxidproduktion sehr ähnlich, Methan konnte in der Regel nicht nachgewiesen werden. Der erste Peak der Biogasproduktion von $1,3 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ an Tag 2 ergab sich durch den Batchbetrieb in der Anfahrphase. Nach der Umstellung auf den kontinuierlichen Betrieb sank die Gasproduktion und schwankte anschließend zwischen $0,1$ und $0,5 \text{ NI}/(\text{l}_R \cdot \text{d})$. Ein zweites Produktionsmaximum von $1,2 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ wurde am Tag 22 erfasst, obwohl keine Betriebsgrößen der Versuchsreihe geändert wurden. Im Durchschnitt konnte im Rahmen der semikontinuierlichen Versuchsreihe CSTR V5 eine vergleichsweise geringe Wasserstoffproduktion von $0,2 \text{ NI H}_2/(\text{l}_R \cdot \text{d})$ erzielt werden (s. Kapitel 5.2.5).

Am 29. Versuchstag kam es zu einem Temperaturabfall im System, so dass die Biogasproduktion zum Erliegen kam. Es wurde erneut ein technisches Problem am Dampferzeuger festgestellt (Pumpe festgefahren aufgrund von Schlamm- und Kalkablagerungen), so dass der Versuch am 43. Tag beendet wurde. Um künftig Probleme durch Verkalkungen zu minimieren, wurde nach dem Versuchsende in der Wasserzuleitung des Dampferzeugers eine Enthärtungsanlage installiert.

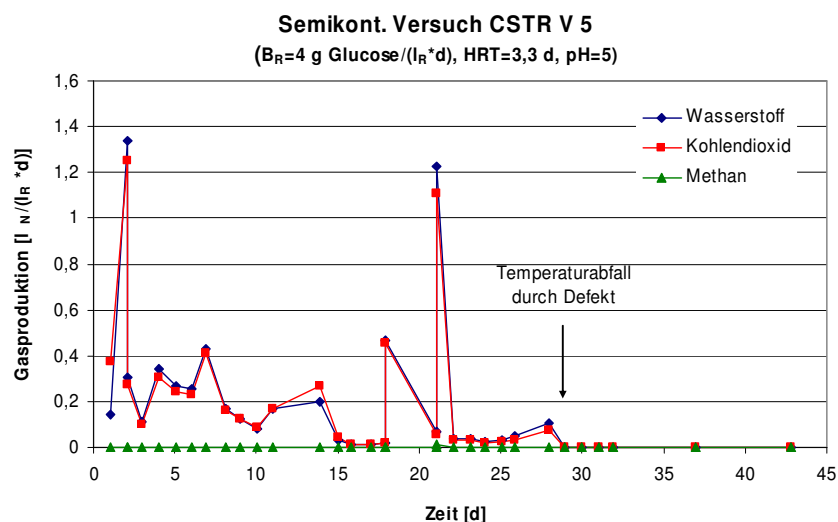


Abbildung 5.17: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V5 ($\text{HRT}=3,3 \text{ d}$, $B_R=4 \text{ g Glucose}/(\text{l}_R \cdot \text{d})$, $\text{pH}=5$)

Die prozentuale Zusammensetzung des gebildeten Biogases von Versuch CSTR V5 ist in der Abbildung 5.18 dargestellt. Nach der Einfahrphase erreichte der Wasserstoffanteil Werte zwischen $40\text{-}59\%$, der CO_2 -Anteil lag dementsprechend zwischen $41\text{-}60\%$ Kohlendioxid. Die Methankonzentration lag unter 1% .

Entsprechend der geringen Biogasproduktion im Rahmen des Versuchs CSTR V5 wurden geringe Säurekonzentrationen ($< 500 \text{ mg/l}$) gemessen, so dass auf eine graphische Darstellung der Säurezusammensetzung verzichtet wird.

Semikont. Versuch CSTR V 5
($B_R=4 \text{ g Glucose}/(l_R \cdot d)$, $HRT=3,3 \text{ d}$, $pH=5$)

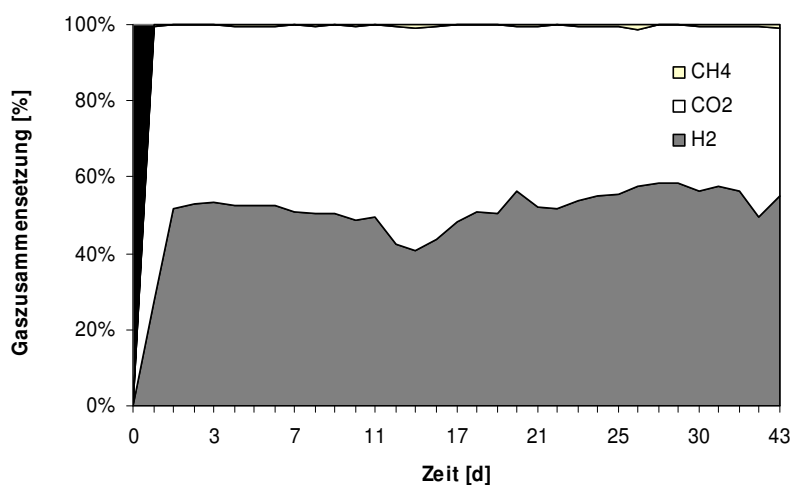


Abbildung 5.18: Gaszusammensetzung des Versuchs CSTR V5 ($HRT=3,3 \text{ d}$, $B_R=4 \text{ g Glucose}/(l_R \cdot d)$, $pH=5$)

5.2.3 Versuch CSTR V6 mit dem Substrat Glucose

Der semikontinuierliche Versuch CSTR V6 wurde nach dem Einbau der Enthärtungsanlage im Wasserzulauf des Dampferzeugers (s. Kapitel 5.2.2) gestartet und lief insgesamt 119 Tage lang. Auch dieser Versuch wurde im Batchbetrieb mit einer Konzentration von $10 \text{ g oTS}/l$ Glucose gestartet und nach 2 Tagen auf den kontinuierlichen Betrieb mit einer Raumbelastung von $4 \text{ g oTS}/(l_R \cdot d)$ umgestellt. Im Laufe der Versuchsreihe wurde diese am 42. Versuchstag auf $5 \text{ g oTS}/(l_R \cdot d)$ erhöht. Die hydraulische Aufenthaltszeit betrug $3,3$ Tage.

Wie Abbildung 5.19 zeigt, weist der Versuch CSTR V6 einen ähnlichen Verlauf der Wasserstoff- und Kohlendioxidproduktion auf, Methan konnte in der Regel nicht nachgewiesen werden. Nach der Einfahrphase mit einem Produktionsmaximum von $0,9 \text{ NI H}_2/(l_R \cdot d)$ bewegte sich die Wasserstoffproduktion zwischen $0,1-0,5 \text{ NI H}_2/(l_R \cdot d)$. Aufgrund dieser relativ geringen H_2 -Bildung wurde am 42. Versuchstag die Raumbelastung an Glucose von $4 \text{ g}/(l_R \cdot d)$ auf $5 \text{ g}/(l_R \cdot d)$ erhöht. Eine deutliche Erhöhung der Biogasbildung konnte jedoch erst am 60. Versuchstag registriert werden (Maximum $1,8 \text{ NI H}_2/(l_R \cdot d)$), so dass ein positiver Einfluss der Belastungserhöhung auf die H_2 -Bildung nicht sicher gefolgert werden kann. Im Durchschnitt konnte im Rahmen des semikontinuierlichen Versuchsreihe CSTR V6 eine vergleichsweise geringe Wasserstoffproduktion von $0,2 \text{ NI H}_2/(l_R \cdot d)$ erzielt werden (s. Kapitel 5.2.5).

Der Verlauf der prozentualen Zusammensetzung des gebildeten Biogases von Versuch CSTR V6 ist mit der von Versuch CSTR V5 (s. Abb. 5.18) vergleichbar, so dass hier auf eine graphische Darstellung verzichtet wird. Nach der Einfahrphase erreichte der Wasserstoffanteil Werte zwischen $44-60 \%$, der CO_2 -Anteil lag dementsprechend zwischen $40-56 \%$ Kohlendioxid.

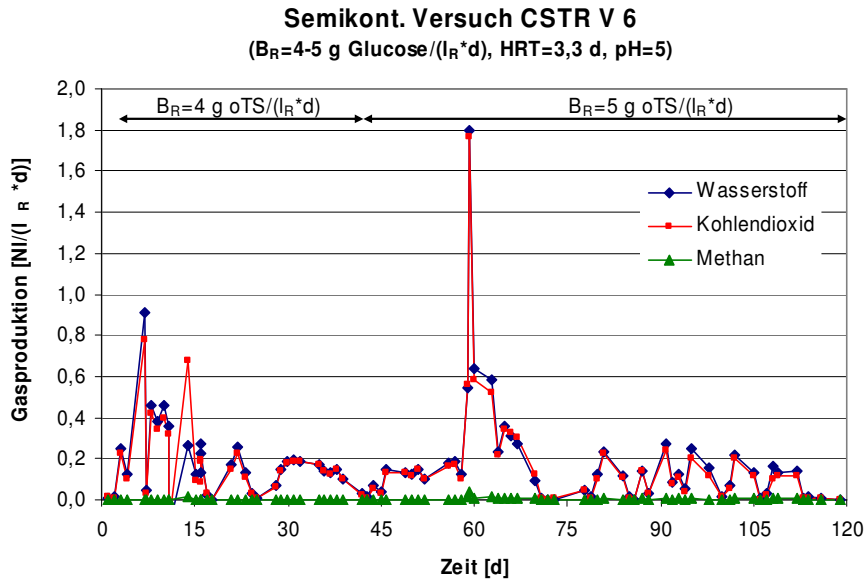


Abbildung 5.19: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V6 ($HRT=3,3 \text{ d}$, $B_R=4-5 \text{ g Glucose}/(l_R \cdot d)$, $pH=5$)

Während der Versuchsreihe CSTR V6 wurde wöchentlich die Zusammensetzung der gebildeten organischen Säuren bestimmt (Abb. 5.20), um Rückschlüsse auf die Wasserstoffbildung schließen zu können. Wie bei der Animpfung mit einer Mischkultur erwartet, wurden Essig- (550-1.800 mg/l) und Buttersäure (300-1.450 mg/l) produziert. Im Durchschnitt wurden 1.000 mg/l Essigsäure und 800 mg/l Buttersäure produziert. Das Hauptprodukt der Säureproduktion war jedoch in der Regel Milchsäure (durchschnittlich 3.000 mg/l), was die relativ geringe H_2 -Bildung dieser Versuchsreihe erklärt (vgl. Kapitel 5.2.5).

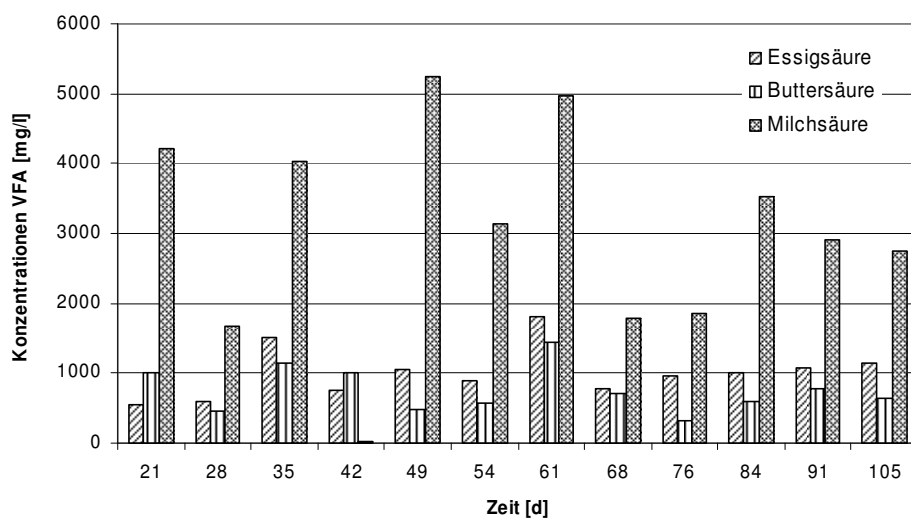


Abbildung 5.20: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V6 ($HRT=3,3 \text{ d}$, $B_R=4-5 \text{ g Glucose}/(l_R \cdot d)$, $pH=5$)

5.2.4 Versuch CSTR V7 mit dem Substrat Mais

Der semikontinuierliche Versuch CSTR V7 wurde mit getrockneten Maiskörnern als Substrat durchgeführt (vgl. Kapitel 3.1.5). Diese wurden zuvor auf 0,6 mm gemahlen, um anlagebedingt (Pumpfähigkeit mit kleinen Durchmessern) eine kontinuierliche Substratzufuhr zu ermöglichen. Basierend auf den Ergebnissen der Batchversuche (Kapitel 4.1.3.5) wurde eine Zulaufkonzentration von 36 g oTS/l an Mais gewählt. Der Versuch CSTR V7 wurde im Batchbetrieb gestartet und nach vier Tagen auf den kontinuierlichen Betrieb umgestellt. Die Raumbelastung B_R betrug 10 g oTS/(l_R*d) und die hydraulische Aufenthaltszeit 3,5 Tage. Der pH-Wert wurde mittels Zugabe von Natronlauge (NaOH, 1-molar) auf pH 5 geregelt (durchschnittlicher Laugenverbrauch 10 ml NaOH/(l_R*d)).

Im Rahmen der ersten 147 Tage des Versuchs CSTR V7 (Einfahrphase) sollte bei gleichbleibenden Prozessparametern eine stabile Biogasbildung erreicht werden. Nach Erreichen einer stabilen H₂-Bildung wurde ab dem 150. Versuchstag durch Variation verschiedener Prozessparameter die Möglichkeit zur Steigerung der Wasserstoffausbeute untersucht (s. Tab. 5.3). Im Folgenden werden die Ergebnisse der Einfahrphase dargestellt, während die Auswertung der Teilversuche CSTR V7a-V7d in den Kapiteln 5.2.4.1-5.2.4.4 erfolgt.

Tabelle 5.3: Übersicht der semikontinuierlichen Versuchsreihe CSTR V7 mit Mais als Substrat im H₂-Rührreaktor (V_R=20 l, Inokulation mit Klärschlamm, 60 °C)

Teilversuch	Zeitraum [d]	B _R [g oTS/(l _R *d)]	HRT [d]	pH [-]	Rückführung aus CH ₄ -Stufe
CSTR V7 - Einfahrphase	1-149	10	3,5	5	Nein
CSTR V7a - Einfluss der Rückführung	150-171	10	3,5	5	Ja
CSTR V7b - Einfluss B _R	172-206	10 / 12 / 15	3,5	5	Ja
CSTR V7c - Einfluss pH	207-227	12	3,5	5 / 6	Ja
CSTR V7d - Einfluss HRT	228-250	12	2 / 3 / 3,5	5	Ja

Während der Einfahrphase des Versuchs CSTR V7 kam es mehrmals zu technischen Störungen an der Versuchsanlage (v.a. Stromausfälle und Störungen in der Reaktorbeheizung), so dass der Verlauf der Gasbildung stark schwankte und eine Interpretation der Ergebnisse schwierig war. Daher erfolgt die Darstellung der Gasproduktion des Versuchs CSTR V7 mit Berücksichtigung der Prozessstörungen im Anhang 11.3, Abb. 11.2 und die folgende Abbildung 5.21 zeigt die korrigierten Verläufe an H₂, CO₂ und CH₄. Dabei wurden Versuchsphasen mit starken Abfällen der Biogasbildung bedingt durch technische Störungen an der Anlage nicht berücksichtigt.

Wie Abbildung 5.21 zeigt, konnte aufgrund der vermehrten Störungen an der Reaktorbeheizung (vgl. Abb. 11.2, Anhang 11.3) erst ab dem 42. Versuchstag eine zufriedenstellende H_2 -Bildung zwischen $0,5\text{-}1,2 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$ erreicht werden. Die durchschnittliche Biogasbildung der Versuchsreihe CSTR V7 mit Mais zwischen dem 42. und 147. d betrug **$0,84 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$** und $0,77 \text{ NI } CO_2/(l_R \cdot d)$. Die Methankonzentration lag während der gesamten Versuchsreihe in der Regel unter der Nachweisgrenze.

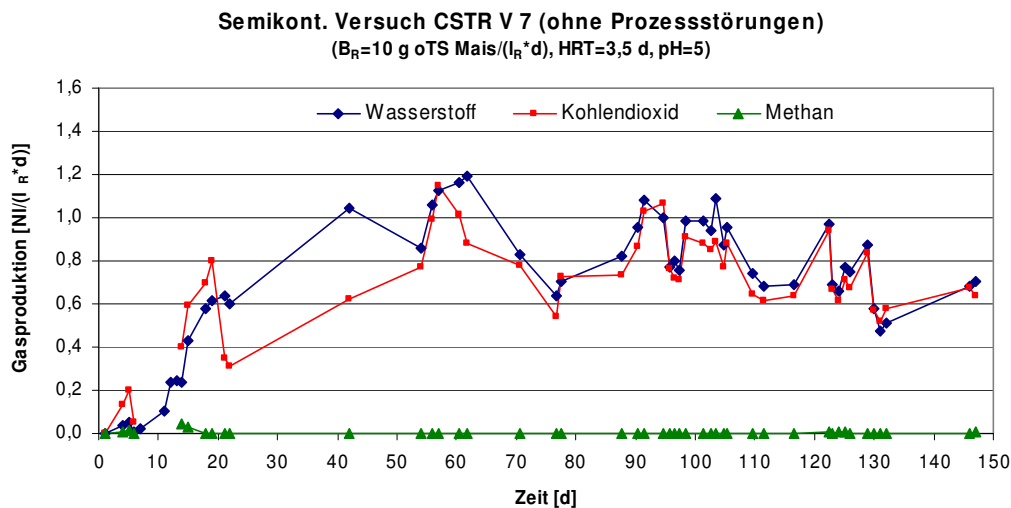


Abbildung 5.21: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V7, korrigierter Verlauf ohne Prozessstörungen ($HRT=3,5 \text{ d}$, $B_R=10 \text{ g oTS Mais}/(l_R \cdot d)$, $pH=5$)

Der Verlauf der prozentualen Zusammensetzung des gebildeten Biogases von Versuch CSTR V7 ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Nach der Einfahrphase von 21 d erreichte der Wasserstoffanteil Werte zwischen 43-78 % H_2 , der CO_2 -Anteil lag zwischen 22-57 % Kohlendioxid und der Methananteil betrug 0-0,5 %. Die durchschnittliche Zusammensetzung des produzierten Biogases betrug 53 % Wasserstoff, 46 % Kohlendioxid und 0 % Methan. Das H_2/CO_2 -Verhältnis liegt demnach mit einem Mittelwert von 1,2 auf der Seite der Wasserstoffbildung, ist jedoch im Vergleich mit der kontinuierlichen H_2 -Bildung aus Glucose ($H_2/CO_2=1,5\text{-}2,3$, vgl. Kapitel 5.1-5.2) niedriger. Die Schwankungen in der Gaszusammensetzung sind in erster Linie durch die oben genannten technischen Störungen an der Versuchsanlage bedingt.

Mit Beginn einer zufriedenstellenden H_2 -Bildung der Versuchsreihe CSTR V7 (vgl. Abb. 5.21) wurde regelmäßig die Zusammensetzung gebildeter organischer Säuren analysiert (Abb. 5.23). Die Flüssigphase des H_2 -Reaktors setzte sich in der Regel nur aus Essigsäure (389-1.608 mg/l), Buttersäure (505-5.783 mg/l) und Milchsäure (29-4.330 mg/l) zusammen. Zusätzlich konnten geringe Mengen an Propion- und Ameisensäure nachgewiesen werden. Da diese Konzentrationen stets $< 50 \text{ mg/l}$ waren, wurde auf ihre Darstellung in Abbildung 5.23 verzichtet. Im Mittel der gesamten Versuchsreihe CSTR V7 wurden ca. 1.000 mg/l Essigsäure, 2.350 mg/l Buttersäure und 1.400 mg/l Milchsäure gebildet.

Semikont. Versuch CSTR V 7
($B_R=10$ g oTS Mais/(l_R^*d), HRT=3,5 d, pH=5)

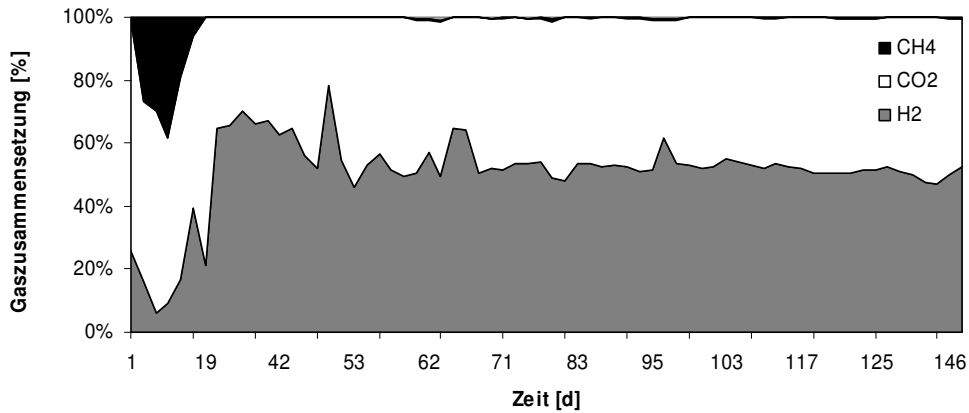


Abbildung 5.22: Gaszusammensetzung des Versuchs CSTR V7 (HRT=3,5 d, $B_R=10$ g oTS Mais/(l_R^*d), pH=5)

Das auffallend hohe Butter- zu Essigsäureverhältnis BS/ES von 1,3 bis 4,6 (durchschnittlich BS/ES=2,4) der Versuchsreihe scheint substratbedingt zu sein, da auch im Rahmen der durchgeführten Batchversuche mit Mais die Konzentrationen an Butter- säure deutlich höher als die an Essigsäure waren (s. Kapitel 4.1.3.5). Ein hinsichtlich der H_2 -Bildung günstigeres BS/ES-Verhältnis von 1,5 konnte in der folgenden Versuchsreihe CSTR V7a erzielt werden (s. Kapitel 5.2.4.1). Die Konzentrationen an der im Rahmen der H_2 -Bildung unerwünschten Milchsäure lagen überwiegend unter 2.000 mg/l. Nur zu Beginn der Versuchsreihe wurde aufgrund der oben erwähnten Systemstörungen und dadurch gestörter Biozönose eine hohe Milchsäurekonzentration von 4.300 mg/l analysiert.

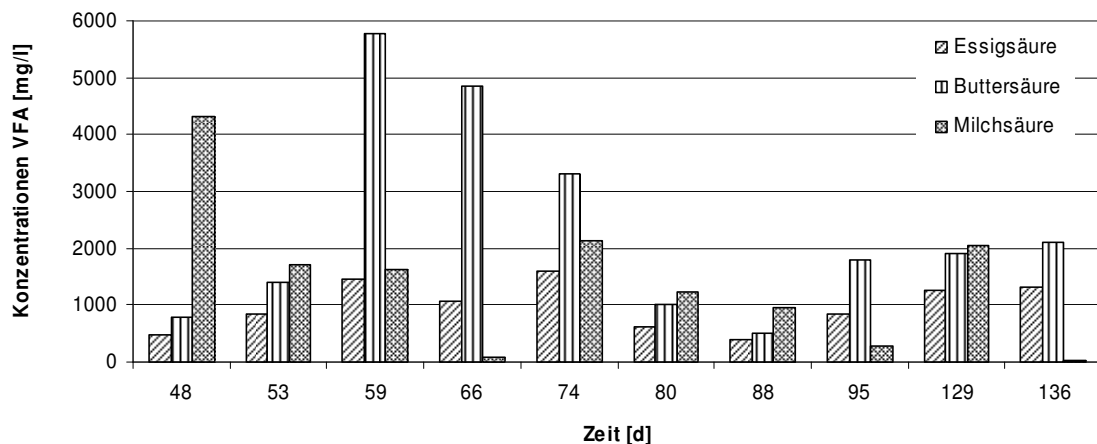


Abbildung 5.23: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V7 (HRT=3,5 d, $B_R=10$ g oTS Mais/(l_R^*d), pH=5)

5.2.4.1 Versuch CSTR V7a: Einfluss der Rückführung aus der Methanstufe

Ab dem 148. Tag der Versuchsreihe CSTR V7 wurde durch Variation verschiedener Prozessparameter die Möglichkeit zur Steigerung der kontinuierlichen Wasserstoffausbeute aus Mais untersucht. Der erste Teilversuch CSTR V7a sollte den Einfluss einer späteren Koppelung der H₂-Produktionsstufe mit der nachgeschalteten CH₄-Produktionsstufe durch Rückführung eines Teilstroms des Methanreaktorablaufs in den H₂-Reaktor untersuchen (vgl. Kapitel 7). Hintergrund dieses Teilversuchs ist die stark abweichende Pufferkapazität der beiden Anaerobreaktoren. Während die Konzentration an Hydrogencarbonat (HCO₃) ohne eine Rückführung im H₂-Reaktor im Durchschnitt < 1.000 mg/l ist, verfügt der Methanreaktor über eine deutlich höhere Pufferkapazität von 2.500-7.000 mg HCO₃/l [Rechtenbach et al., 2005].

Daher wurde im Teilversuch CSTR V7a untersucht, welchen Einfluss die Rückführung aus der Methanstufe auf die Wasserstoffproduktion sowie den Laugenverbrauch (ohne Rückführung 10 ml NaOH/(l_R*d), s. Kapitel 5.2.4) hat. Hierzu wurde dem Methanreaktorablauf täglich ein Liter entnommen und nach einer Hitzevorbehandlung zur Inhibierung methanogener Bakterien (s. Kapitel 3.2.1 und 4.1.1) mittels einer Peristaltikpumpe in den H₂-Reaktor zurückgeführt (à 500 ml). Alle anderen Prozessparameter blieben konstant (HRT=3,5 d, B_R=10 g oTS Mais/(l_R*d), pH=5). Die Rückführung höherer Mengen war anlagenbedingt nicht möglich, da ansonsten eine hydraulische Verweilzeit im Methanreaktor von mindestens 20 Tagen unterschritten worden wäre.

Abbildung 5.24 stellt die spezifische Biogasbildung des 21-tägigen Teilversuchs CSTR V7a dar. Zur Bewertung der erzielten Wasserstoffproduktion ist als Referenz zusätzlich der Mittelwert der H₂-Bildung von 0,84 NI H₂/(l_R*d) der ersten 147 Versuchstage ohne eine Rückführung aus der Methanstufe aufgeführt (vgl. Kapitel 5.2.4). Wie Abbildung 5.24 zeigt, liegt die H₂-Bildung im Rahmen des Teilversuchs CSTR V7a zwischen 0,74 und 1,14 NI H₂/(l_R*d), mit einem Mittelwert von **0,92 NI H₂/(l_R*d)** bzw. 92 NI H₂/(kg oTS). Im Vergleich zum Referenzwert von 0,84 NI H₂/(l_R*d) beim Betrieb ohne Rückführung aus der Methanstufe kann somit mittels der Koppelung der beiden Anaerobstufen eine ca. 10 %-ige Zunahme der Wasserstoffbildung erzielt werden.

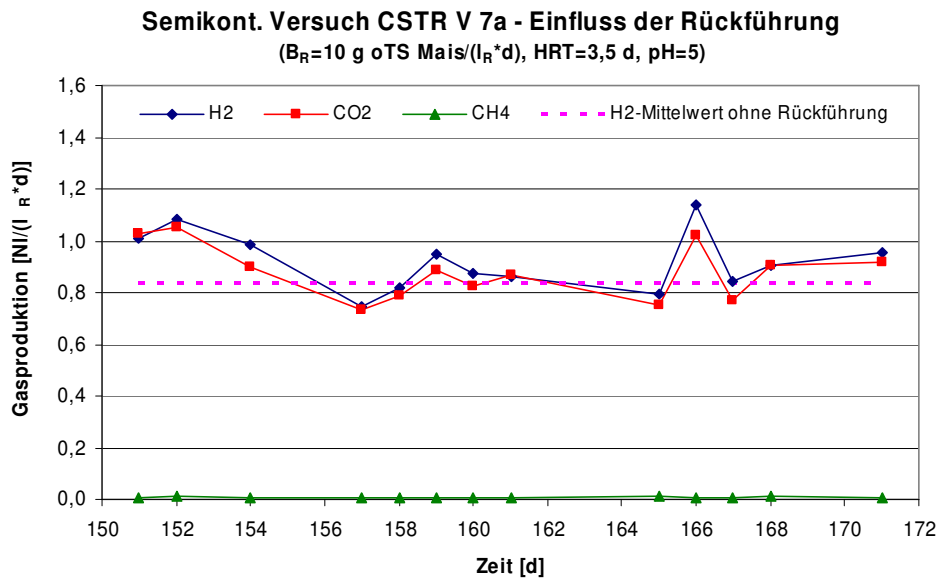


Abbildung 5.24: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V7a mit Rückführung des Methanreaktorablaufs in die H₂-Stufe (HRT=3,5 d, $B_R=10 \text{ g oTS Mais}/(l_R \cdot d)$, pH=5)

Die prozentuale Zusammensetzung der Gasphase im Wasserstoffreaktor ist in Abbildung 5.25 dargestellt und zeigt kaum Schwankungen an. So setzt sich das produzierte Biogas im Durchschnitt aus 51 % Wasserstoff und 49 % Kohlendioxid zusammen. Trotz der Rückführung eines Teilstroms aus der Methanstufe in die H₂-Stufe liegt der Methananteil unter 0,6 %, so dass die methanogenen Bakterien mittels der Hitzevorbehandlung erfolgreich inhibiert wurden.

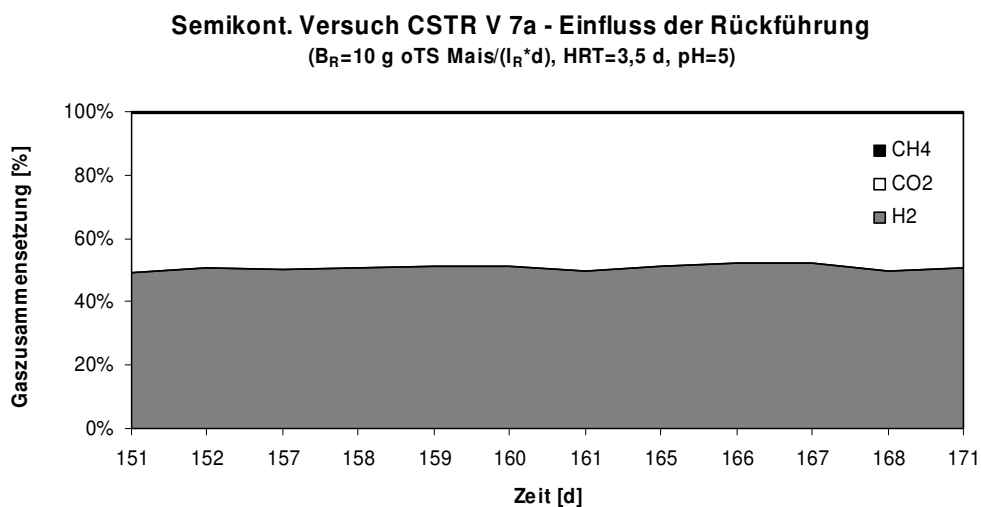


Abbildung 5.25: Gaszusammensetzung des Versuchs CSTR V7a mit Rückführung des Methanreaktorablaufs in die H₂-Stufe (HRT=3,5 d, $B_R=10 \text{ g oTS Mais}/(l_R \cdot d)$, pH=5)

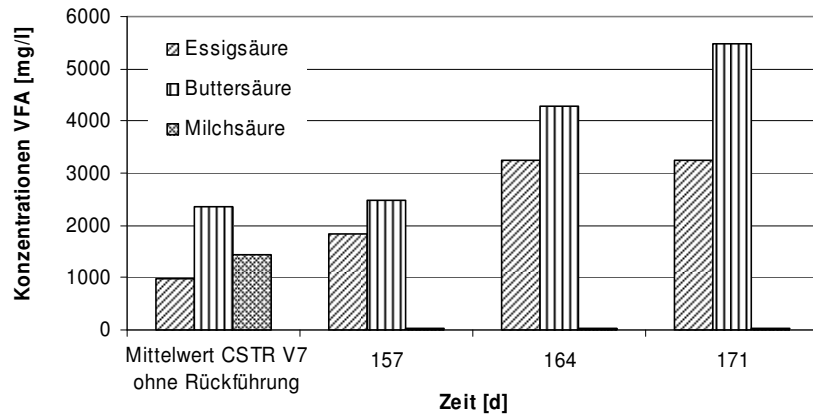


Abbildung 5.26: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V7a mit Rückführung des Methanreaktorablaufs in die H₂-Stufe (HRT=3,5 d, B_R=10 g oTS Mais/(l_R*d), pH=5)

Im Rahmen des Teilversuchs CSTR V7a wurden überwiegend nur Essigsäure (1.843-3.259 mg/l) und Buttersäure (2.475-5.485 mg/l) gebildet (Abb. 5.26). Im Mittel wurden ca. 2.800 mg/l Essigsäure, 4.100 mg/l Buttersäure und nur 30 mg/l Milchsäure gebildet. Das Butter- zu Essigsäureverhältnis lag somit im Mittel bei BS/ES=1,5, was genau dem theoretischen Wert entspricht (s. Gl. 2.8, Kapitel 2.3.2). Diese Säurezusammensetzung ist hinsichtlich der H₂-Bildung vorteilhaft (hohe Konzentrationen an Essig- und Buttersäure, kaum Milchsäure, niedriges BS/ES) und erklärt die Zunahme der Wasserstoffproduktion im Vergleich zum Versuch CSTR V7 ohne eine Rückführung aus der Methanstufe (durchschnittlich 1.000 mg/l Essigsäure, 2.350 mg/l Buttersäure und 1.400 mg/l Milchsäure, BS/ES=2,4).

Somit hat die Erhöhung der Pufferkapazität in der H₂-Stufe (von ca. 1.000 mg HCO₃/l auf 3.000 mg HCO₃/l) durch die Rückführung aus dem Methanreaktor einen positiven Einfluss auf die Säurezusammensetzung und damit die Wasserstoffbildung.

Die Bestimmung des Verbrauchs an Natronlauge des Teilversuchs CSTR V7a mit Rückführung aus der Methanstufe ergab einen Wert von 10,5 ml/(l_R*d). Damit wurde im Vergleich zum Teilversuch CSTR V7 ohne Rezirkulation (10 ml/(l_R*d), s. Kapitel 5.2.4) durch die Rückführung zunächst einmal keine Lauge eingespart. Der Teilversuch mit Rückführung resultierte jedoch in einer höheren Wasserstoffbildung, verbunden mit einer deutlich höheren Säurenkonzentration (im Mittel +200 %). Daher mussten deutlich mehr Säuren mittels der Laugenzugabe auf den pH-Wert 5 gegen-titriert werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die mit der Rückführung verbundene Zugabe von Hydrogencarbonat aus dem Methanreaktor eine deutliche Zunahme des Laugenverbrauches verhindert hat. Unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit des Laugenverbrauches zur mittleren Säurenkonzentration würde sich bei der erhöhten H₂-Bildung ohne die Rückführung ein theoretischer Laugenverbrauch von 20 ml/(l_R*d) ergeben. Somit bewirkte die Rückführung eine Laugeneinsparung von ca. 9,5 ml/(l_R*d) bzw. 48 %.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Rückführung eines Teilstroms des Methanreaktorablaufs in den Wasserstoffreaktor eine Steigerung der Pufferkapazität bewirkt und somit den erforderlichen Laugenverbrauch zur pH-Regelung reduziert sowie die produzierten Wasserstoffmengen erhöht. Aus diesem Grund wird die tägliche Rückführung aus der Methanstufe zur Prozessoptimierung der H₂-Stufe empfohlen.

5.2.4.2 Versuch CSTR V7b: Variation der organischen Raumbelastung

Der zweite Teilversuch CSTR V7b diente der Ermittlung der optimalen organischen Raumbelastung B_R (s. Kapitel 3.6, Gl. 3.4) im kontinuierlichen Betrieb beim Einsatz von Mais als Substrat. Grundsätzlich wird beim Einsatz von Wertstoffen als Substrat (wie dem Agrarprodukt Mais) eine maximale Biogasausbeute pro eingesetzte organische Trockensubstanz [NI/kg oTS] angestrebt. Nur bei kostenneutralen Substraten (wie biogenen Reststoffen) soll unabhängig von dem Substrateintrag ein maximaler volumenbezogener H₂-Austrag [NI/(l_R*d)] erzielt werden.

Die Versuchsreihe CSTR V7b wurde aufgrund der höheren H₂-Produktionswerte mit der Rückführung aus der Methanstufe in den Wasserstoffreaktor (Versuch CSTR V7a, Kapitel 5.2.4.1) ebenfalls mit der Rückführung betrieben. Dabei wurde die Raumbelastung von 10 g oTS/(l_R*d) von Versuch CSTR V7a auf 12 g oTS/(l_R*d) (Tag 172-192) bzw. 15 g oTS/(l_R*d) (Tag 193-206) erhöht.

Da mit der Erhöhung der Raumbelastung die im Reaktor zur Verfügung stehende Biomasse variiert, werden in der folgenden Abbildung 5.27 nicht wie in den vorherigen Abschnitten die H₂-Produktionswerte pro Liter und Tag sondern die H₂-Ausbeuten in Abhängigkeit der eingestellten Raumbelastung [NI H₂/kg oTS_{zugeführt}] dargestellt. Die Ergebnisse der Gasbildung (Abb. 5.27) zeigen, dass die Rückführung aus der Methanstufe analog zu Kapitel 5.2.4.1 einen positiv Einfluss auf eine stabile Wasserstoffbildung mit einer relativ geringen Schwankungsbreite der Werte (ca. ± 20 %) besitzt. Während des Betriebs mit der Raumbelastung von 10 g oTS/(l_R*d) (Teilversuch CSTR V7a) wurden H₂-Ausbeuten von 76-117 NI H₂/kg oTS erreicht, mit einem Mittelwert von 96 NI H₂/kg oTS. Wie Abbildung 5.27 zeigt, hatte eine Erhöhung der Raumbelastung auf 12 g oTS/(l_R*d) nur einen geringen Einfluss auf die Wasserstoffbildung und bewirkte eine geringe Erhöhung der mittleren H₂-Ausbeute auf 97 NI H₂/kg oTS (Schwankungsbreite 83-119 NI H₂/kg oTS). Bei einer weiteren Steigerung der Raumbelastung auf 15 g oTS/(l_R*d) (Tag 193-206, Abb. 5.27) nahm die substratspezifische Wasserstoffbildung deutlich ab (- 19 %) und erzielte Werte zwischen 66-96 NI H₂/kg oTS (Mittelwert 79 NI H₂/kg oTS).

Somit kann basierend auf den Ergebnissen der kontinuierlichen Versuchsreihe CSTR V7b gefolgert werden, dass die höchste substratspezifische Wasserstoffbildung aus Mais (im Mittel **97 NI H₂/kg oTS** bzw. **1,1 NI H₂/(l_R*d)**) bei einer Raumbelastung B_R von 12 g oTS/(l_R*d) erzielt werden kann.

Semikont. Versuch CSTR V 7b - Variation der Raumbelastung
 ($B_R=10, 12$ bzw. 15 g oTS $/(l_R \cdot d)$, $HRT=3,5$ d, $pH=5$)

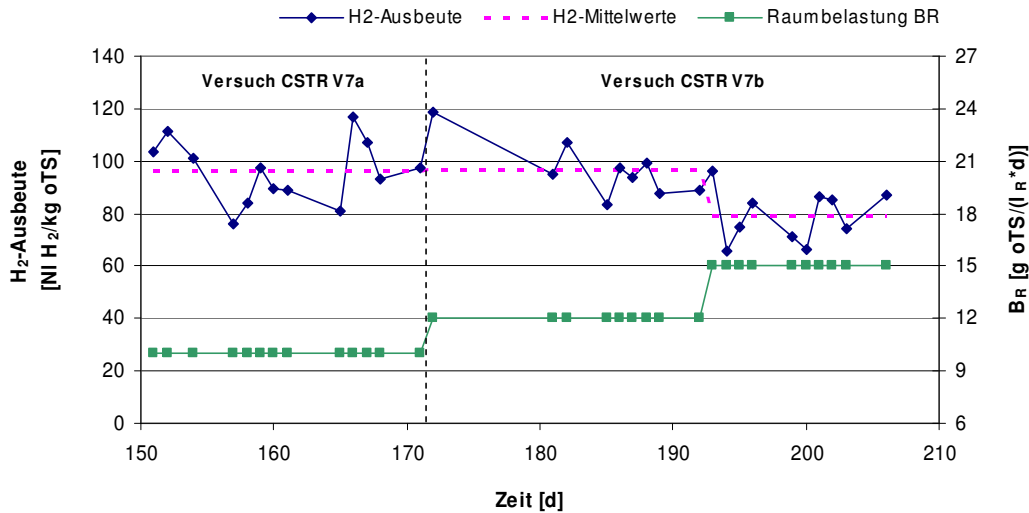


Abbildung 5.27: H_2 -Ausbeuten der Versuche CSTR V7a und CSTR V7b mit Variation der Raumbelastung ($HRT=3,5$ d, $B_R=10, 12$ bzw. 15 g oTS $/(l_R \cdot d)$, $pH=5$)

Der Verlauf der prozentualen Zusammensetzung des gebildeten Biogases von Versuch CSTR V7b ist mit der von Versuch CSTR V7a (s. Abb. 5.25) vergleichbar, so dass hier auf eine graphische Darstellung verzichtet wird. Der H_2 -Anteil erreichte im Mittel einen Wert von 51 % und der CO_2 -Anteil lag durchschnittlich bei 49 %.

Die im Rahmen des Teilversuchs CSTR V7b gebildeten Säuren sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Als Referenz ist auch die mittlere Säurezusammensetzung der Versuchsreihe CSTR V7a bei einer Raumbelastung von 10 g oTS $/(l_R \cdot d)$ mit aufgeführt (2.782 mg/l Essigsäure und 4.078 mg/l Buttersäure, $BS/ES=1,5$, vgl. Abb. 5.26). Die Konzentration an der unerwünschten Milchsäure lag an allen Versuchstagen unter 53 mg/l. Die Erhöhung der Raumbelastung auf 12 g oTS $/(l_R \cdot d)$ bewirkte analog zur Steigerung der H_2 -Produktion (s. Abb. 5.27) eine leichte Zunahme der Essigsäure auf rund 3.200 mg/l und der Buttersäure auf 4.229 mg/l (Tag 185) bzw. 5.099 mg/l (Tag 192). Das Butter- zu Essigsäureverhältnis blieb jedoch mit einem Wert von $1,5$ auf dem Niveau des Referenzversuchs. Die weitere Steigerung der organischen Belastung auf 15 g oTS $/(l_R \cdot d)$ führte zu keiner zusätzlichen absoluten H_2 -Bildung bzw. zur Abnahme der substratspezifischen Gasbildung pro kg oTS (s. Abb. 5.27). Die Konzentrationen an organischen Säuren blieben somit mit ca. 3.000 mg/l Buttersäure und 5.100 mg/l Essigsäure auf dem Niveau der Versuchstage 185-192 d mit einer Raumbelastung von 12 g oTS $/(l_R \cdot d)$. Die organische Belastung von 15 g oTS $/(l_R \cdot d)$ liegt somit über dem Substratoptimum und ein Teil des als Substrat zugeführten Mais wird ungenutzt wieder ausgetragen. Das Butter- zu Essigsäureverhältnis bei der Raumbelastung von 15 g oTS $/(l_R \cdot d)$ erreichte einen Wert von ca. $BS/ES=1,7$ und verschlechterte sich damit hinsichtlich der H_2 -Ausbeute. Die Ergebnisse der Säureanalyse bestätigen demnach das Optimum der Raumbelastung von 12 g oTS $/(l_R \cdot d)$.

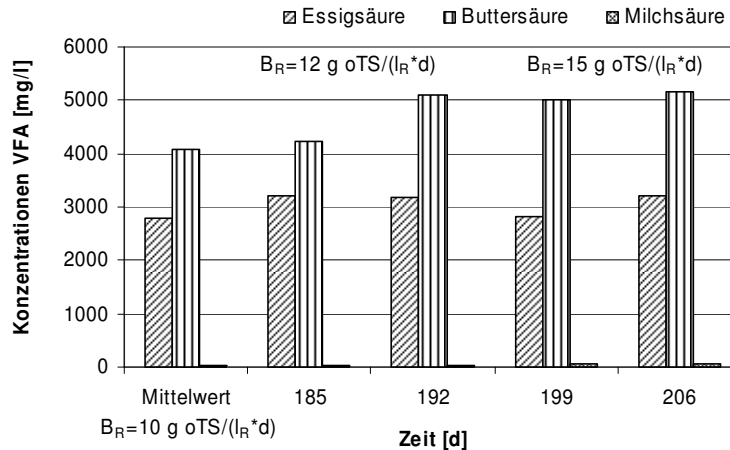


Abbildung 5.28: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V7b mit Variation der Raumbelastung (HRT=3,5 d, $B_R=10, 12$ bzw. $15 \text{ g oTS}/(l_R \cdot d)$, pH=5)

5.2.4.3 Versuch CSTR V7c: Variation des pH-Wertes

Der dritte Teilversuch CSTR V7c diente der Ermittlung des optimalen pH-Wertes im kontinuierlichen Betrieb beim Einsatz von Mais als Substrat und Klärschlamm als Animpfmaterial. In vorherigen Untersuchungen (s. Kapitel 5.1.6) wurde zwar bestimmt, dass Werte $< \text{pH } 5$ den biologischen Abbauprozess zu Wasserstoff hemmen, doch das mögliche Aktivitätsmaximum hydrolysierender und versäuernder Bakterien, zu denen die Wasserstoffbildner zählen, besitzt einen weiten Bereich von pH 4,5-6,3 [Wellinger et al., 1991]. Daher sollte in diesem Teilversuch mit Untersuchung von pH 6 (Versuchstag 215-227) bestimmt werden, ob Werte größer pH 5 einen positiven Einfluss auf die H_2 -Bildner haben und somit höhere spezifische Wasserstoffproduktionswerte $[\text{NI H}_2/(l_R \cdot d)]$ bewirken. Als Referenz wird der Teilversuch CSTR V7b (Versuchstag 172-192, Kapitel 5.2.4.2) mit pH 5 herangezogen. Beide Teilversuche wurden aufgrund der höheren Wasserstoffproduktion mit der Rückführung aus der Methanstufe in den Wasserstoffreaktor betrieben (vgl. Versuch CSTR V7a, Kapitel 5.2.4.1). Bei einer Verweilzeit HRT von 3,5 d wurde die optimale Raumbelastung B_R von $12 \text{ g oTS}/(l_R \cdot d)$ gewählt (vgl. Versuch CSTR V7b, Kapitel 5.2.4.2). Die Regelung des pH-Wertes auf pH 5 bzw. pH 6 erfolgte in beiden Teilversuchen mittels einmolarer Natronlauge (NaOH).

Abbildung 5.29 stellt die spezifische Wasserstoffbildung sowie den jeweils eingestellten pH-Wert von pH 5 bzw. pH 6 dar. Zur Bewertung der erzielten H_2 -Produktionswerte sind zusätzlich für die beiden Versuchsphasen die Mittelwerte der H_2 -Bildung angeführt. Bei dem Referenzversuch CSTR V7b wurde bei einem Wert von pH 5 eine durchschnittliche Wasserstoffbildung von $1,1 \text{ NI H}_2/(l_R \cdot d)$ erzielt. Eine Erhöhung des pH-Wertes auf pH 6 (Tag 215-227, CSTR V7c) bewirkte eine Steigerung der mittleren Wasserstoffbildung um ca. 10 % auf $1,2 \text{ NI H}_2/(l_R \cdot d)$. Die Schwankungsbreite der H_2 -Produktionswerte lag in beiden Teilversuchen zwischen ca. $0,9$ - $1,35 \text{ NI H}_2/(l_R \cdot d)$.

Semikont. Versuch CSTR V 7c - Variation des pH-Wertes
 ($B_R=12 \text{ g oTS Mais}/(l_R \cdot d)$, $HRT=3,5 \text{ d}$, $pH=5$ bzw. 6)

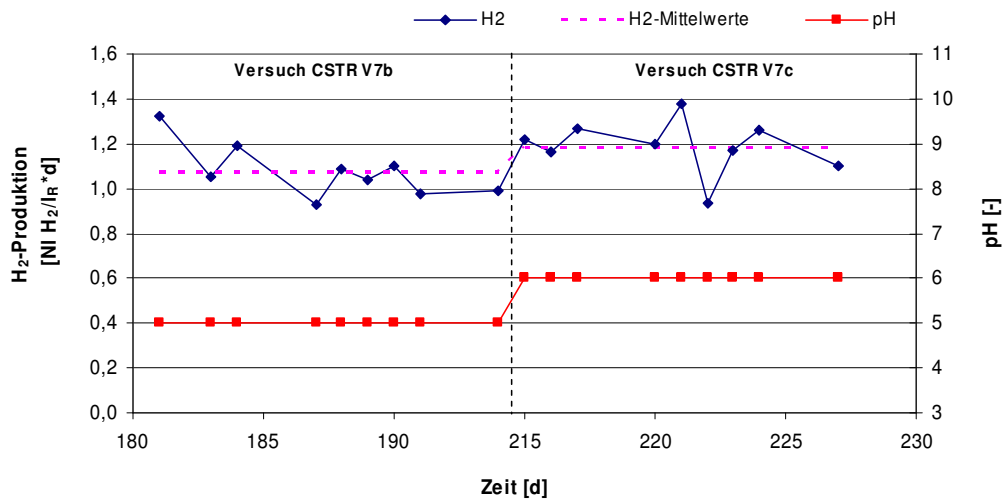


Abbildung 5.29: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V7c mit Variation des pH-Wertes ($HRT=3,5 \text{ d}$, $B_R=12 \text{ g oTS Mais}/(l_R \cdot d)$, $pH=5$ bzw. 6)

Bei der Bestimmung des optimalen pH-Wertes muss der Laugenverbrauch als eine weitere Prozessgröße betrachtet werden, da dieser in direkter Abhängigkeit zum pH-Wert steht. Es ist davon auszugehen, dass eine Erhöhung des pH-Wertes zur Steigerung des Laugenverbrauchs und somit zu höheren Betriebskosten führt, da pro Mol produzierter organischer Säure mehr Lauge benötigt wird, um das System auf einen höheren pH-Wert zu regeln. Abbildung 5.30 stellt die erzielten mittleren H_2 -Produktionswerte mit dem jeweiligen Laugenverbrauch für die untersuchten Werte von pH 5 bzw. pH 6 gegenüber. Demnach steigt der Laugenverbrauch bei der Erhöhung von pH 5 auf pH 6 um ca. 280 % an (von $11 \text{ ml}/(l_R \cdot d)$ auf $31 \text{ ml}/(l_R \cdot d)$). Die Wasserstoffbildung wird durch diese pH-Erhöhung jedoch nur um ca. 10 % gesteigert, so dass diese Maßnahme wirtschaftlich nicht vertretbar ist und daher nicht zur Steigerung der Gasausbeute empfohlen wird (Ausnahme: kostenneutrale Lauge).

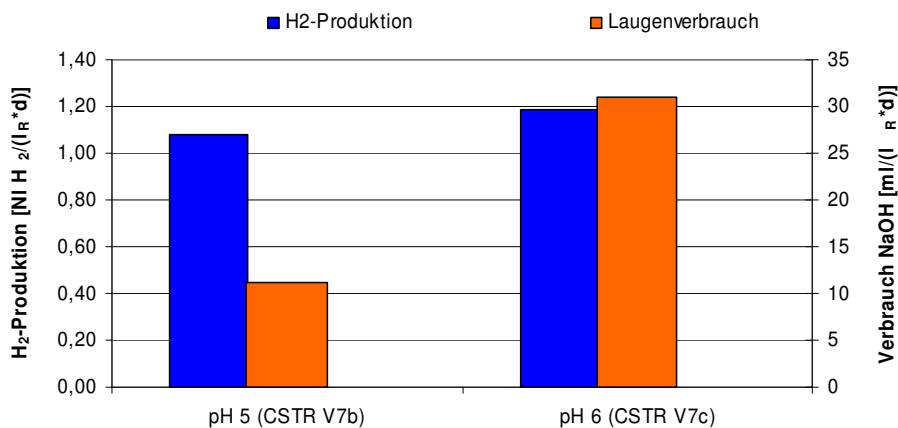


Abbildung 5.30: Vergleich der H_2 -Produktion mit dem Laugenverbrauch in Abhängigkeit des pH-Wertes (Versuche CSTR V7b bzw. V7c, $pH=5$ bzw. 6 , $B_R=12 \text{ g oTS}/(l_R \cdot d)$, $HRT=3,5 \text{ d}$)

Der Verlauf der prozentualen Zusammensetzung des gebildeten Biogases von Versuch CSTR V7c ist mit der von Versuch CSTR V7a-b (s. Abb. 5.25) vergleichbar, so dass hier auf eine graphische Darstellung verzichtet wird.

Die im Rahmen des Teilversuchs CSTR V7c gebildeten Säuren sind in Abbildung 5.31 dargestellt. Als Referenz ist auch die mittlere Säurezusammensetzung der Versuchsreihe CSTR V7b bei einer Raumbelastung von 12 g oTS/(l_R*d) und einem Wert von pH 5 aufgeführt (3.200 mg/l Essigsäure und 4.664 mg/l Buttersäure, vgl. Abb. 5.29). Die Konzentration an der unerwünschten Milchsäure lag an allen Versuchstagen unter 53 mg/l.

Die Erhöhung des pH-Wertes von pH 5 auf pH 6 hatte analog zur annähernd gleichbleibenden H₂-Bildung (vgl. Abb. 5.29) keinen signifikanten Einfluss auf die mittlere Konzentration gebildeter Säuren bei pH 6 (ca. 2.808 mg/l Essigsäure und 4.490 mg/l Buttersäure). Erst die Säureanalyse des 227. Versuchstags zeigte nach einer 20-tägigen Adaption der Mikroorganismen an die pH-Erhöhung eine ca. 10 % höhere Säurenkonzentrationen von 3.659 mg/l Essigsäure und 4.904 mg/l Buttersäure sowie ein hinsichtlich der H₂-Bildung günstigeres Butter- zu Essigsäure-Verhältnis von 1,3 (bei pH 5: BS/ES=1,5). Aufgrund des deutlich erhöhten Laugenverbrauchs (Abb. 5.30) wird jedoch ein Betrieb der kontinuierlichen H₂-Bildung aus Mais bei pH 5 empfohlen. Nur bei der Verfügbarkeit kostenneutraler Lauge sollte die Wasserstoffproduktionsstufe bei pH 6 betrieben werden.

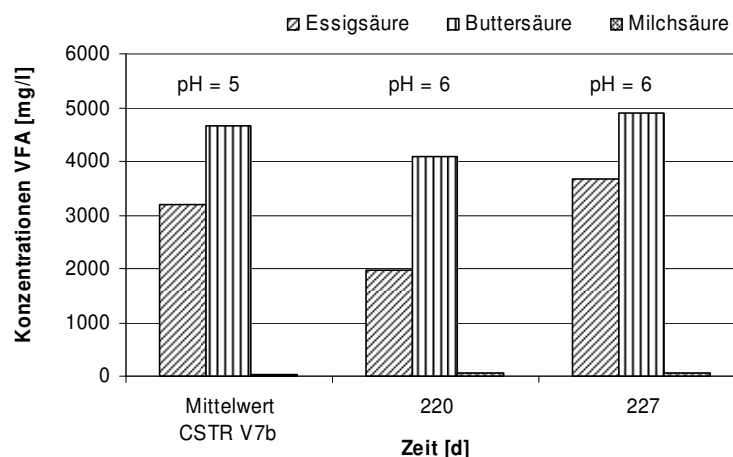


Abbildung 5.31: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V7c mit Variation des pH-Werts (HRT=3,5 d, B_R=12 g oTS Mais/(l_R*d), pH=5 bzw. 6)

5.2.4.4 Versuch CSTR V7d: Variation der hydraulischen Verweilzeit

Der letzte Teilversuch CSTR V7d diente der Ermittlung der optimalen hydraulischen Verweilzeit HRT (s. Kapitel 3.6, Gl. 3.3) im kontinuierlichen Betrieb beim Einsatz von Mais als Substrat. Grundsätzlich werden bei der Biogasproduktion niedrige Verweilzeiten angestrebt, da bei einer kürzeren HRT der Durchsatz an Substrat erhöht und somit die Leistung der Biogasanlage gesteigert werden kann. Hierbei müssen jedoch

die Generationszeit der Mikroorganismen beachtet werden (H_2 -Bildner 24-84 h, CH_4 -Bildner 5-15 d [Schön, 1994]), da es sonst zu einer Biomasseauswaschung und somit zu einer sinkenden Biogasproduktion kommen kann. Zur Bestimmung der optimalen hydraulischen Verweilzeit HRT wurde diese von 3,5 d im Versuch CSTR V7b (Tag 172-192, s. Kapitel 5.2.4.2) auf HRT 3 d (Tag 228-241) bzw. 2 d (Tag 242-250) reduziert. Weitere Prozessparameter wurden basierend auf den Ergebnissen der Teilversuche CSTR V7a-c als optimale Größen gewählt (Rückführung aus der Methanstufe, $B_R=12 \text{ g oTS}/(l_R \cdot d)$, $pH=5$).

Abbildung 5.32 stellt die spezifische Wasserstoffbildung sowie die jeweils eingestellten Verweilzeiten HRT dar. Zur Bewertung der erzielten H_2 -Produktionswerte ist zusätzlich jeweils für jede Versuchsphase mit konstanter HRT der Mittelwert der H_2 -Bildung angeführt. Bei dem Referenzteilversuch CSTR V7b wurde bei einer HRT von 3,5 d eine durchschnittliche Wasserstoffbildung von $1,1 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$ erzielt. Eine Reduzierung der HRT von 3,5 d auf 3 d (Tag 228-241, CSTR V7d) hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Biogasbildung, die mittlere H_2 -Bildung blieb bei $1,1 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$. Die weitere Reduzierung der HRT auf **2 d** (d.h. Erhöhung der täglichen Austauschrate von 6 l/d auf 10 l/d) bewirkte dagegen eine deutliche Steigerung der Wasserstoffbildung auf maximal $1,3 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$ bzw. im Mittel **$1,2 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d)$** . Diese Werte entsprechen der höchsten maximalen sowie durchschnittlichen H_2 -Bildung im kontinuierlichen Betrieb beim Einsatz von Mais der vorliegenden Arbeit. Außerdem weist die Versuchsreihe mit HRT 2 d eine sehr geringe Schwankungsbreite der H_2 -Produktionswerte ($1,2 \text{ NI } H_2/(l_R \cdot d) \pm 8 \%$) auf, so dass diese Betriebsparameter (HRT=2 d, $B_R=12 \text{ g oTS Mais}/(l_R \cdot d)$, $pH=5$) eine konstante Wasserstoffproduktion gewährleisten, was vor allem im Hinblick auf eine spätere großtechnische Umsetzung des Verfahrens von Vorteil ist.

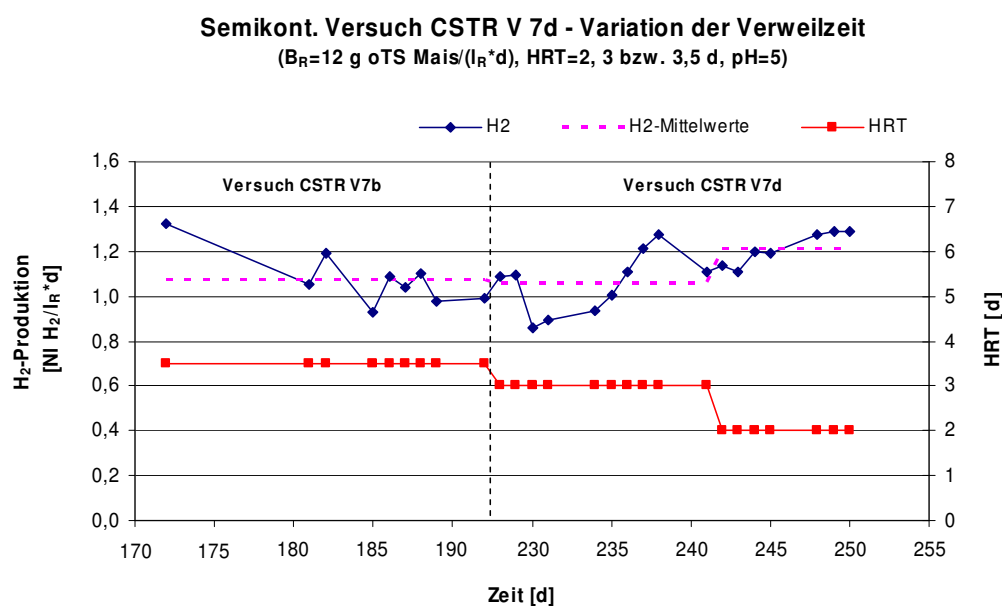


Abbildung 5.32: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V7d mit Variation der Verweilzeit HRT (HRT=2, 3 bzw. 3,5 d, $B_R=12 \text{ g oTS Mais}/(l_R \cdot d)$, $pH=5$)

Der Verlauf der prozentualen Zusammensetzung des gebildeten Biogases von Versuch CSTR V7d ist mit der von Versuch CSTR V7a-c (s. Abb. 5.25) vergleichbar, so dass hier auf eine graphische Darstellung verzichtet wird.

Die im Rahmen des Teilversuchs CSTR V7d gebildeten Säuren sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Als Referenz ist auch die mittlere Säurezusammensetzung der Versuchsreihe CSTR V7b bei einer HRT von 3,5 d aufgeführt (3.200 mg/l Essigsäure und 4.664 mg/l Buttersäure, vgl. Abb. 5.27). Die Konzentration an der unerwünschten Milchsäure lag an allen Versuchstagen unter 55 mg/l.

Die Reduzierung der Verweilzeit von 3,5 d auf 3 d (d.h. Erhöhung der täglichen Austauschrate von 6 l/d auf 7 l/d) hatte analog zur gleichbleibenden H₂-Bildung (vgl. Abb. 5.32) keinen signifikanten Einfluss auf die gebildeten Säuren (ca. 3.225 mg/l Essigsäure und 5.035 mg/l Buttersäure). Bei der weiteren Reduzierung der HRT auf 2 d wurden täglich deutlich mehr organische Säuren aus dem System ausgetragen (Austausch 10 l/d), so dass die Säurenkonzentrationen um ca. 40 % abnahmen (1.900 mg/l Essigsäure und 2.900 mg/l Buttersäure). Das Butter- zu Essigsäure-Verhältnis blieb dabei bei allen untersuchten Verweilzeiten mit einem Wert von rund BS/ES=1,5 konstant. Infolgedessen bewirkte die verkürzte HRT von 2 d eine Reduzierung der Säurenkonzentration im System ohne einer Verschiebung der einzelnen Säureanteile, die sich wiederum positiv auf die Gasbildung auswirkte (15 %-ige Zunahme der H₂-Bildung, vgl. Abb. 5.32). Der positive Einfluss geringer Säurekonzentrationen (< 3.000 mg/l) wird auch in der Literatur für die konventionelle Biogasbildung zu Methan bestätigt [Wellinger, 1999].

Eine weitere Reduzierung der Verweilzeit auf Werte unter 2 d ist in dem gewählten Rührkessel als Versuchssystem (s. Kapitel 3.3.3) ohne zusätzliche Maßnahmen zur Biomasseanreicherung (z.B. Füllkörper, Festbettreaktoren) nicht zu empfehlen, da die Gefahr einer vermehrten Biomasseauswaschung und somit einer Prozessinstabilität gegeben wäre.

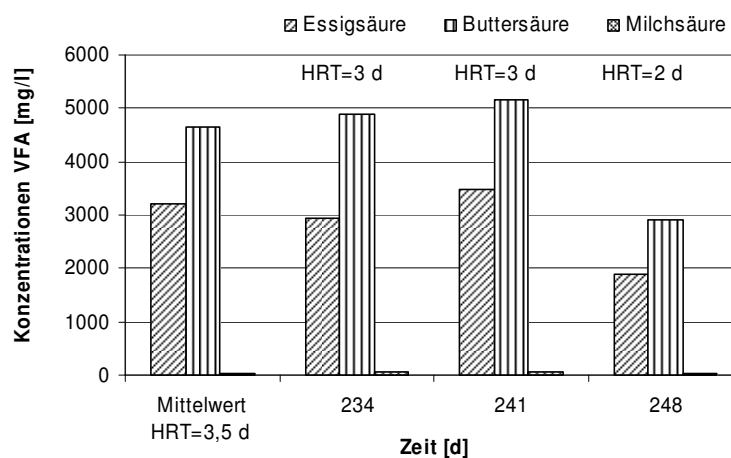


Abbildung 5.33: Produzierte organische Säuren des Versuchs CSTR V7d mit Variation der Verweilzeit HRT (HRT=2, 3 bzw. 3,5 d, B_R=12 g oTS Mais/(l_R*d), pH=5)

5.2.5 Folgerungen aus den kontinuierlichen Untersuchungen im Bioreaktor

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt sieben semikontinuierliche Versuchsreihen (CSTR V1 bis V7) im 20 l Bioreaktor (Rührkessel CSTR) durchgeführt. Die Dauer der Versuchsreihen lag zwischen 16-250 d (vgl. Tab. 5.2). Als Substrat wurde in den Versuchen CSTR V1-V6 Glucose und in der Versuchsreihe CSTR V7 Mais verwendet.

Abbildung 5.34 stellt die erzielten Ausbeuten [NI H₂/kg oTS] der kontinuierlichen Versuche CSTR V5, V6 und V7 gegenüber. Die Ergebnisse der Versuchsreihen CSTR V1-V4 werden nicht mit aufgeführt, da aufgrund der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen technischen Störungen eine Auswertung nicht sinnvoll war. Im semikontinuierlichen Betrieb wurden mit dem Modellsubstrat Glucose im Durchschnitt 50 NI H₂/kg oTS und maximal **230 NI H₂/kg oTS** (Versuch CSTR V6) produziert. Das am Tag 59 bestimmte Produktionsmaximum von 451 NI H₂/kg oTS erscheint überdurchschnittlich hoch, so dass ein Messfehler nicht auszuschließen ist.

Vergleicht man die erzielten H₂-Ausbeuten im Bioreaktor beim Einsatz des Modellsubstrats Glucose mit den Ergebnissen der kontinuierlichen Versuche im Testsystem ATS (Kapitel 5.1), so liegen sie auf einem niedrigeren Niveau. Beim Einsatz von Glucose im ATS wurden in der erfolgreichsten Testreihe ATS V4 durchschnittlich 139 NI H₂/kg oTS und maximal 407 NI H₂/kg oTS produziert (vgl. Kapitel 5.1). Im Batchbetrieb konnten mit Glucose maximal 280 NI H₂/kg oTS produziert werden (vgl. Kapitel 4.1.4). Grund für die ca. 60 % niedrigere H₂-Ausbeuten im Bioreaktor mit Glucose als im ATS sind zum einen die zahlreichen technischen Störungen der Reaktorbeheizung und somit der Mikrobiologie.

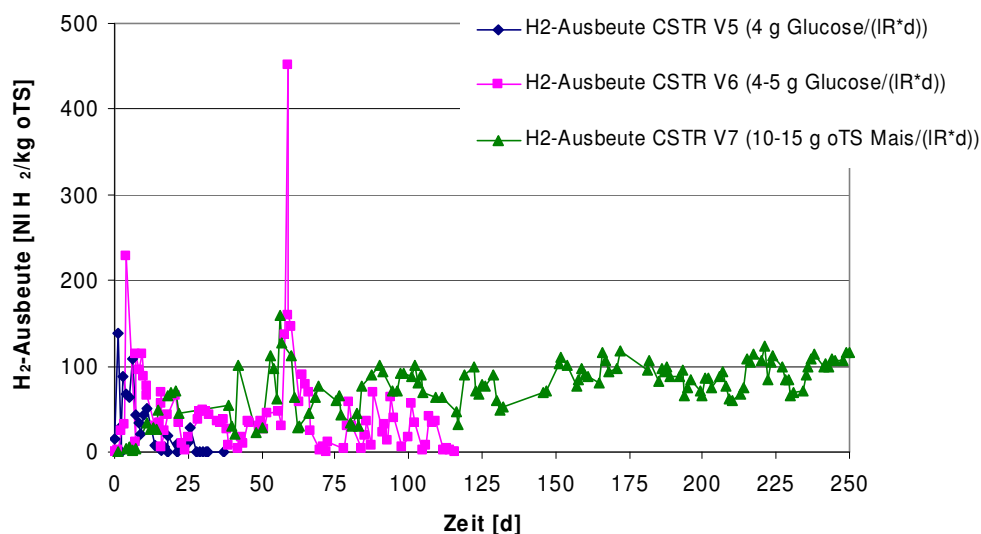


Abbildung 5.34: Gegenüberstellung der erzielten H₂-Ausbeuten der semikontinuierlichen Versuche CSTR V5, V6 und V7

Zum anderen neigt das feststofffreie Substrat Glucose bei dem verwendeten Rührkessel als Testsystem und den relativ kurzen Verweilzeiten ($\leq \text{HRT}=3,5 \text{ d}$) zur Biomasse- und Nährstoffauswaschung. Die in Versuch ATS V3 bestimmte erforderliche Inokulumzugabe beim Einsatz von Glucose (vgl. Kapitel 5.1) bereitete jedoch im Bioreaktor Probleme, da die Zulaufleitung leicht verstopfte und so die tägliche Zugabe von Klärschlamm oft gestört war.

Daher wird für die kontinuierliche Wasserstoffproduktion im Rührreaktor der Einsatz feststofffreier Substrate wie Glucose nicht empfohlen, da die Gefahr einer vermehrten Biomasse- und Nährstoffauswaschung, gefolgt von geringen Wasserstoffproduktionswerten sowie einer erhöhten Prozessinstabilität besteht.

Beim Einsatz von Mais als Substrat (Versuch CSTR V7) hingegen zeigen die in Abbildung 5.34 dargestellten Wasserstoffausbeuten einen deutlich schwankungsärmeren Verlauf. Eine zusätzliche Inokulumzugabe während des Versuchsbetriebs war dabei nicht erforderlich. Selbst bei der Untersuchung einer Verweilzeit von 2 d mit Mais (Versuchstag 242-250) konnte keine vermehrte Biomasseauswaschung beobachtet werden. Ganz im Gegenteil wurde im Rahmen dieses Teilversuchs CSTR V7d die höchste mittlere H_2 -Produktion von **108 NI $\text{H}_2/\text{kg oTS}$** des kontinuierlichen Betriebs im Bioreaktor (Prozessparameter $B_R=12 \text{ g oTS}/(\text{l}_R \cdot \text{d})$, $\text{HRT}=2 \text{ d}$, $\text{pH}=5$ und Rückführung, vgl. Kapitel 5.2.4.4) erzielt.

Betrachtet man die gesamte Versuchsdauer des Versuchs CSTR V7 mit Mais wurde im Durchschnitt eine substratspezifische Ausbeute von $83 \text{ NI } \text{H}_2/\text{kg oTS}$ und maximal von **160 NI $\text{H}_2/\text{kg oTS}$** erzielt (Abb. 5.34). Mit dem Beginn der Rückführung aus der Methanstufe in den H_2 -Reaktor (Versuchstag 148-250) konnte eine Steigerung der durchschnittlichen Wasserstoffausbeute auf $92 \text{ NI } \text{H}_2/\text{kg oTS}$ bzw. $108 \text{ NI } \text{H}_2/\text{kg oTS}$ ($\text{HRT}=2 \text{ d}$) erreicht werden.

Vergleicht man die erzielten H_2 -Ausbeuten im Bioreaktor beim Einsatz des Substrats Mais mit den Ergebnissen im Batchbetrieb ($134 \text{ NI } \text{H}_2/\text{kg oTS}$, s. Kapitel 4.1.3.5), so liegt der Maximalwert von $160 \text{ NI } \text{H}_2/\text{kg oTS}$ rund 20 % höher. Auch der Mittelwert der kontinuierlichen H_2 -Bildung ($108 \text{ NI } \text{H}_2/\text{kg oTS}$) aus Mais unter optimalen Betriebsbedingungen liegt auf einem hohen Niveau (s. auch Kapitel 6). Daher kann Mais (bzw. Reststoffe aus der Maisverarbeitung) als Substrat für die kontinuierliche Wasserstoffproduktion empfohlen werden, da er neben hohen H_2 -Ausbeuten auch eine geringe Schwankungsbreite der Biogaswerte ($\pm 8 \%$) aufweist, was vorteilhaft für eine spätere großtechnische Umsetzung des Verfahrens ist.

Basierend auf den Ergebnissen der Versuchsreihe CSTR V7 können die folgenden Parameter als optimal für die kontinuierliche Wasserstoffbildung aus Mais bei einer thermophilen Prozesstemperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ festgehalten werden:

- Rückführung eines Teilstroms aus dem CH₄-Reaktorablauf in die H₂-Stufe (≥ 1 l/d),
- Optimale Raumbelastung B_R: 12 g oTS Mais/(l_R*d),
- Optimale Verweilzeit HRT: 2 d,
- pH-Regelung auf pH 5,0,
- keine zusätzliche Inokulumzugabe erforderlich.

Die zusammenfassende Gegenüberstellung der erzielten H₂-Ausbeuten im kontinuierlichen Betrieb sowie ein Vergleich mit den Batch-Ergebnissen erfolgt im folgenden Kapitel 6.

6 Gegenüberstellung der Ergebnisse und erzielter H₂-Umsatz

Zur Beurteilung der erzielten Wasserstoffproduktionen und Gegenüberstellung der verschiedenen Betriebsvarianten (Batch- oder kontinuierlicher Betrieb, Animpfung mit Klärschlamm oder Reinkulturen) werden in Tabelle 6.1 die Werte an produziertem Biowasserstoff mit den maximal möglichen Werten beim Einsatz verschiedener Substrate gegenübergestellt. Es werden dabei für die einzelnen Versuchsreihen (s. Kapitel 4 und Kapitel 5) jeweils die in den Laborversuchen maximal erreichten H₂-Produktionsraten aufgelistet.

Die erzielten Werte der spezifischen Wasserstoffproduktion [NI H₂/kg oTS] werden mit der stöchiometrisch möglichen Ausbeute verglichen und in Tabelle 6.1 als H₂-Umsatz mit der Einheit [%] bezeichnet (vgl. Kapitel 3.6, Gl. 3.5-3.9). Dabei wird der angegebene H₂-Umsatz auf die tatsächlich mögliche Ausbeute von 2,5 mol H₂/mol Substrat bezogen (gemeinsame Produktion von Essig- und Buttersäure, vgl. Kapitel 2.3.2). Zusätzlich werden in Tabelle 6.1 in Klammern die H₂-Umsätze mit der Annahme einer maximal möglichen Ausbeute von 4 mol H₂/mol Substrat (mit Essigsäure als alleiniges Fermentationsendprodukt) angeführt.

Die höchsten H₂-Produktionen und somit auch H₂-Umsätze wurden erwartungsgemäß mit Glucose erreicht, da es als Monosaccharid einfach und schnell von den Mikroorganismen abgebaut werden kann. Im Batchbetrieb wurde eine maximale Wasserstoffbildung von 280 NI H₂/kg oTS im Bioreaktor bei Animpfung mit Klärschlamm und pH 5 erreicht. Dies entspricht einem H₂-Umsatz von 90 % (unter der Annahme eines theoretischen Maximums von 2,5 mol H₂/mol Substrat). Im kontinuierlichen Betrieb wurden maximal 145 %¹⁸ und bei einer optimalen Raumbelastung im Mittel 68 % der Glucose zu Wasserstoff umgesetzt.

Für die untersuchten Polysaccharide Mais- und Kartoffelstärke (vgl. Kapitel 4.1.3.2) wurde im Batchbetrieb und mit Klärschlamm als Inokulum vor allem mit Maisstärke ein zufriedenstellender Wasserstoffumsatz von 55 % erreicht.

Die untersuchten Agrarprodukte zeigten auch beachtliche H₂-Produktionswerte bis 188 NI H₂/kg oTS. So wurden vor allem aus der Futter- und Zuckerrübe hohe Wasserstoffumsatzraten von rund 60 % erzielt. Beim Einsatz von Mais als Substrat wurde der höchste H₂-Umsatz von 57 % mit der Reinkultur DSMZ 571 (*Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum*) im Batchbetrieb erreicht. Mit Klärschlamm als Inokulum wurden im Batchbetrieb 43 % und im kontinuierlichen Betrieb 19-51 % zu Wasserstoff umgesetzt. Diese Werte stimmen gut mit vergleichbaren Ergebnissen anderer Autoren überein (98-161 NI H₂/kg oTS [Alibardi et al., 2008]).

¹⁸ Ausbeuten über 100 % ergeben sich, da hier die H₂-Produktion auf 2,5 mol H₂/mol Glucose bezogen ist (s. Kapitel 2.3.2). In der Realität scheint unter bestimmten Umständen auch der Stoffwechselweg mit Essigsäure als alleiniges Endprodukt (Ausbeute 4 mol H₂/mol Glucose) parallel abzulaufen, so dass sich hier eine H₂-Ausbeute von 91 % ergeben würde (vgl. Tab. 6.1).

Tabelle 6.1: Gesamtvergleich der maximal erzielten H₂-Produktionen und H₂-Umsatzraten

Substrat		Inokulum	Betriebsart und Testsystem	pH-Puffer/Regelung	H ₂ -Produktion [NI H ₂ /kg oTS]	H ₂ -Umsatz [%]
Art und Konzentration						
Glucose	10 g oTS/l _R	KS ¹⁾	Batch CSTR	pH=5 ²⁾	280	90 ³⁾ (56) ⁴⁾
	10 g oTS/l _R	KS ¹⁾	Batch Sensomat	Carbonat ⁵⁾	266	85 (53)
	10 g oTS/l _R	KS ¹⁾	Batch Sensomat	-	221	71 (44)
	10 g oTS/l _R	DSM 571 ⁶⁾	Batch Sensomat	-	244	78 (49)
	3 g oTS/(l _R *d)	KS ^{1),7)}	Konti, ATS HRT=3,3	pH=5	max. 407 Ø 210	131 (82) 68 (42)
	5 g oTS/(l _R *d)	KS ^{1),8)}	Konti, CSTR HRT=3,3	pH=5	max. 451 Ø 50	145 (91) 16 (10)
Maisstärke	18 g oTS/l _R	KS ¹⁾	Batch Sensomat	-	190	55 (34)
Futtermübe	15 g oTS/l _R	KS ¹⁾	Batch Sensomat	Carbonat	188	60 (38)
Zuckerrübe	20 g oTS/l _R	KS ¹⁾	Batch Sensomat	Carbonat	184	59 (37)
	20 g oTS/l _R	DSM 571 ⁶⁾	Batch Sensomat	-	184	59 (37)
Mais	20 g oTS/l _R	DSM 571 ⁶⁾	Batch Sensomat	-	177	57 (36)
	12 g oTS/(l _R *d)	KS ⁹⁾	Konti, CSTR HRT=2 ¹⁰⁾	pH=5	max. 160 Ø 108	51 (32) 35 (22)
	36 g oTS/l _R	KS ¹⁾	Batch Sensomat	1xNaOH ¹¹⁾	134	43 (27)
Kartoffel	20 g oTS/l _R	DSM 571 ⁶⁾	Batch Sensomat	-	154	49 (31)
	25 g oTS/l _R	KS ¹⁾	Batch Sensomat	-	153	49 (31)
Steckrübe	9 g oTS/l _R	KS ¹⁾	Batch Sensomat	-	142	46 (29)
Kartoffelschale	25 g oTS/l _R	KS ¹⁾	Batch Sensomat	-	85	27 (17)
Glycerin	50 g oTS/l _R ¹²⁾	DSM 571 ⁶⁾	Batch Sensomat	-	42	7 (4)
	60 g oTS/l _R ^{12),13)}	KS ¹⁾	Batch Sensomat	-	34	6 (3)

¹⁾ KS = Klärschlamm als Inokulum

²⁾ pH-Regelung auf pH 5 mittels Zugabe von Natronlauge NaOH

³⁾ H₂-Umsatz basierend auf der tatsächlich maximal möglichen Ausbeute von 2,5 mol H₂/mol Substrat bei Bildung von Essig- und Buttersäure, s. Gl. 3.6-3.9, Kapitel 3.6

- 4) H₂-Umsatz basierend auf der stöchiometrisch maximal möglichen Ausbeute von 4 mol H₂/mol Substrat bei Bildung von Essigsäure, s. Gl. 3.6-3.9, Kapitel 3.6
- 5) Carbonat = Einsatz des Carbonatpuffers Jura Perlen
- 6) DSMZ 571= Animpfung mit *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum*
- 7) Animpfung und tägliche Zugabe von 4 ml Klärschlamm/(l_R*d)
- 8) Animpfung und tägliche Zugabe von 4 ml Klärschlamm/(l_R*d), diese jedoch oft gestört durch Verstopfung der Zuleitung
- 9) Nur Animpfung mit Klärschlamm, keine weiteren Inokulumzugaben während des Betriebs
- 10) Tägliche Rückführung von 1 l/d aus dem Methanreaktorablauf in den H₂-Reaktor
- 11) Einmalige Anhebung des pH-Werts durch Zugabe von NaOH auf pH=7
- 12) Annahme für Reinglycerin: 1 g oTS entspricht 1 g Glycerin
- 13) Reinglycerin in Cofermentation mit Glucose

Beim Einsatz der Kartoffel im Batchbetrieb beträgt der H₂-Umsatz 49 %, unabhängig von der Art der Inokulation. Auch der Bioabfall Kartoffelschale stellt mit einer Umsatzrate von 27 % ein geeignetes Substrat für die Erzeugung von Biowasserstoff dar, wobei höhere Substratkonzentrationen aller Wahrscheinlichkeit nach zur Steigerung der H₂-Produktion führen können.

Beim Einsatz von Glycerin als Substrat wurde unabhängig von der Art der Animpfung nur ein geringer Wasserstoffumsatz von 6-7 % erzielt, so dass ein weiterer Einsatz von Glycerin als Substrat zur H₂-Erzeugung nicht empfohlen wird. Eventuell ist ein Aufschluss von Glycerin durch höhere Temperaturen oder eine enzymatische Vorbehandlung möglich.

Die Untersuchung verschiedener **Reinkulturen** zur Animpfung des Prozesses ergab, dass nur mit dem Stamm *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (DSMZ 571) hohe Wasserstoffproduktionswerte erreicht werden können (vgl. Kapitel 4.5). Vergleicht man nun diese Werte mit der H₂-Bildung bei Animpfung mit Klärschlamm, so liegen sie für Glucose auf einem niedrigeren Niveau (H₂-Umsatz 78 % gegenüber 90 % mit Klärschlamm). Beim Einsatz von Zuckerrübe und Kartoffel wurde unabhängig von der Art der Animpfung ein gleich hoher H₂-Umsatz von 59 % bzw. 49 % erzielt. Beim Einsatz von Mais und Glycerin hingegen konnte mit der Reinkultur DSMZ 571 eine ca. 30 % höhere Wasserstoffbildung erzielt werden. Zusammenfassend lässt es sich jedoch festhalten, dass der deutlich höhere Arbeits- und Kostenaufwand beim Einsatz von Reinkulturen¹⁹ einen Einsatz der Reinkultur DSMZ 571 zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff für alle Substrate nicht rechtfertigt. Daher wird eine Inokulation des Prozesses mit der natürlich vorkommenden Mischkultur Klärschlamm empfohlen.

Als Substrate mit dem höchsten H₂-Bildungspotential werden Futter-, Zuckerrübe, Mais und Kartoffel sowie deren Reststoffe (aus der Verarbeitung bzw. Weiterverarbeitung z.B. zu Stärke) empfohlen.

¹⁹ Isolierung, Kultivierung und Adaption der Reinkultur, Sterilisation aller Anlagenteile sowie der Substrate, Zugabe von Nährstoffmedien

Vergleicht man die erzielten H_2 -Produktionswerte und Umsatzraten des **kontinuierlichen Betriebs** mit den Maximalwerten des Batchbetriebs, so liegen sie für die untersuchten Substrate (Glucose und Mais) überwiegend auf einem hohen Niveau. Der mittlere H_2 -Umsatz der kontinuierlichen ATS-Versuche mit **Glucose** von 68 % liegt demnach bei 76 % des Maximums im Batchbetrieb (max. Umsatz von 90 %), die Maximalwerte des kontinuierlichen Betriebs übersteigen die H_2 -Umsatzraten der Batchversuche sogar deutlich (s. Tab. 6.1). Dieser hohe Substratumsatz zu Wasserstoff wurde jedoch nur mit einer täglichen Inokulumzugabe (4 ml Klärschlamm/($I_R \cdot d$), vgl. Kapitel 5.1) erreicht. Beim Einsatz des feststofffreien Substrats Glucose und den relativ kurzen Verweilzeiten ($\leq 3,5$ d) werden nämlich ohne diese zusätzliche Biomasse- und Nährstoffanreicherung die Mikroorganismen zu schnell aus dem Versuchssystem ausgetragen, die Biogasbildung nimmt dementsprechend signifikant ab. So wurde auch bei dem kontinuierlichen Glucose-Versuch im Bioreaktor CSTR ein deutlich niedrigerer mittlerer H_2 -Umsatz von nur 16 % erzielt, da die tägliche Klärschlammzugabe durch technische Defekte mehrmals gestört wurde. Im Vergleich mit internationalen Forschungsergebnissen zur kontinuierlichen Wasserstoffproduktion (0,7-2,8 mol H_2 /mol Glucose, s. Tab. 2.2, Kapitel 2.4) liegen die unter optimalen Bedingungen erzielten Wasserstoffausbeuten der vorliegenden Arbeit (1,7-3,6 mol H_2 /mol Glucose, s. Tab. 6.1) auf einem hohen Niveau. Nichtsdestotrotz wird für die kontinuierliche Wasserstoffproduktion im Rührreaktor der Einsatz feststofffreier Reinsubstrate wie Glucose nicht empfohlen, da die Gefahr einer vermehrten Biomasse- und Nährstoffauswaschung, gefolgt von geringen Wasserstoffproduktionswerten sowie einer erhöhten Prozessinstabilität besteht.

Besonders erfolgversprechend scheint hingegen der Einsatz realer Substrate mit Feststoffgehalt (wie **Mais**) zur kontinuierlichen Wasserstoffbildung zu sein. So wurde beim Einsatz von Mais im Bioreaktor CSTR eine stabile Biogasbildung (Schwankungsbreite ± 8 %) mit durchschnittlich 108 NI H_2 /kg oTS (maximal 160 NI H_2 /kg oTS) bzw. 35 % (maximal 51 %) des möglichen Umsatzes von 2,5 mol H_2 /mol Substrat erzielt (s. Tab. 6.1). Eine zusätzliche Inokulumzugabe während des Betriebs war dabei nicht erforderlich. Vergleicht man diese Werte mit den Ergebnissen im Batchbetrieb (134 NI H_2 /kg oTS, s. Kapitel 4.1.3.5), so liegt der Maximalwert von 160 NI H_2 /kg oTS rund 20 % höher. Auch der Mittelwert der kontinuierlichen H_2 -Bildung (108 NI H_2 /kg oTS) aus Mais unter optimalen Betriebsbedingungen liegt auf einem hohen Niveau. Daher kann Mais (oder Reststoffe aus der Verarbeitung sowie vergleichbare Substrate wie Rüben) als Substrat für die kontinuierliche Wasserstoffproduktion empfohlen werden, da er neben hohen H_2 -Ausbeuten auch eine geringe Schwankungsbreite der Biogaswerte aufweist, was für eine spätere großtechnische Umsetzung des Verfahrens von Vorteil ist.

Die theoretische Biogasausbeute der konventionellen Methangärung liegt bei 373 NI CH_4 /kg oTS beim Einsatz von Kohlenhydraten als Substrat [VDI 4630, 2004]. Dieser maximale Wert wird jedoch selten erreicht. Die durchschnittliche Umsatzrate

beträgt 85 %, so dass eine realistische Biogasausbeute von rund **300 NI CH₄/kg oTS** für leicht abbaubare Kohlenhydrate angenommen werden kann. Die im Rahmen der Arbeit erzielte Wasserstoffproduktion liefert für die Vergärung von Agrarprodukten Werte bis **188 NI H₂/kg oTS** und beim Einsatz des Modellsubstrats Glucose bis **451 NI H₂/kg oTS** (s. Tab. 6.1). Damit liegt die Wasserstoffproduktion auf einem vergleichbaren Niveau mit der konventionellen Vergärung zu Methan und Kohlendioxid. Zusätzlich können die Gärrückstände der Wasserstoffstufe weiter zu Methan abgebaut werden, so dass die gesamte Energieausbeute deutlich gesteigert wird (bis zu 683 NI CH₄/kg oTS zusätzlich zur H₂-Bildung, s. Kapitel 7.2, 8.1 und 8.2).

7 Produktion von Methan aus den Reststoffen der H₂-Stufe

Bei der fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff fallen prozessbedingt neben den Gasen H₂ und CO₂ auch immer organische Säuren (VFA) an (s. Kapitel 2.3). Somit sollte die H₂-Erzeugung als die erste Stufe eines Gesamtkonzepts angesehen werden. Die Möglichkeiten zur Verwertung der Gärrückstände der H₂-Stufe sind in erster Linie die weitere Vergärung zu Methan oder die photofermentative Erzeugung von Biowasserstoff (EU-Projekt Hyvolution). Außerdem ist auch eine Vergärung als Co-Substrat in konventionellen Biogasanlagen denkbar, da viele Anlagen in Deutschland freie Kapazitäten haben. Die flüssigen Gärrückstände der H₂-Stufe können auch bei der Abwasserreinigung als Kohlenstoffquelle in Denitrifikationssystemen eingesetzt werden [Krupp, 2007]. So können kostenintensive C-Quellen wie Methanol oder Essigsäure eingespart werden.

Der technische und energetische Aufwand photofermentativer Verfahren ist gegenüber der „dunklen“ Biogaserzeugung im Rahmen der Vergärung deutlich höher (vgl. Kapitel 2.3), so dass in der vorliegenden Arbeit eine nachgeschaltete Methanstufe zur Behandlung des Gärrückstands der H₂-Stufe gewählt wurde.

7.1 Konzept der kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion

Das Schema der zweistufigen H₂- und CH₄-Erzeugung im Rahmen der Vergärung zeigt die folgende Abbildung 7.1. Dabei wird Wasserstoff als ein Stoffwechsel- (zwischen)produkt der Vergärung in der acidogenen und acetogenen Phase gebildet. Methan wird in der konventionellen Methangärung in der vierten Stufe der Vergärung auf zwei Wegen produziert. Zum einen kann aus Wasserstoff und Kohlendioxid Methan gewonnen werden (Gl. 7.1), zum anderen aus Essigsäure (Gl. 7.2). Dabei entstehen ca. 70 % des Methans über den Abbau von Säuren [Dornack, 2001].



Bei der fermentativen Wasserstoffherzeugung wird der Vergärungsprozess jedoch vom letzten Glied der anaeroben Nahrungskette, der Methanogenese, entkoppelt (Abb. 7.1, s. auch Kapitel 2.3.1). Der im Reaktor 1 produzierte Wasserstoff wird abgezogen. Methan wird nur aus den als Gärrückstände vorliegenden organischen Säuren der H₂-Stufe (Reaktor 1) in der nachgeschalteten zweiten Anaerobstufe (Reaktor 2) gebildet.

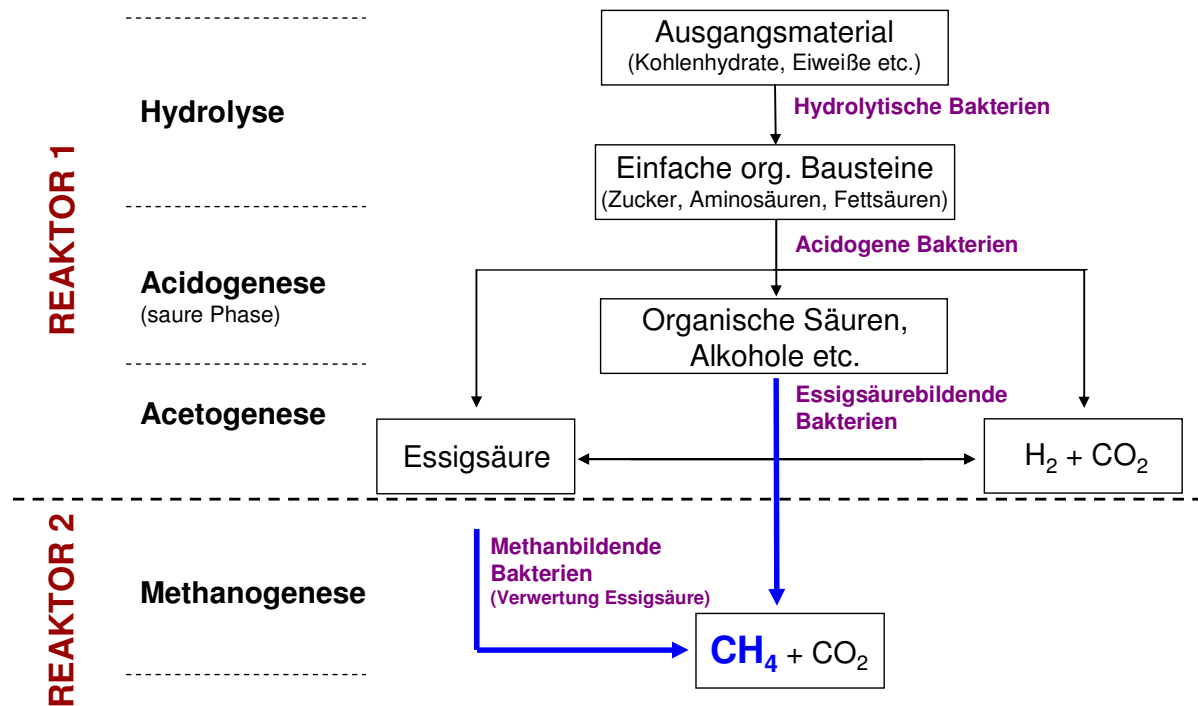


Abbildung 7.1: Schema der Methanerzeugung aus den Gärrückständen der H₂-Stufe

Das Konzept der kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Dabei handelt es sich um ein zweistufiges Anaerobverfahren, wobei nach einer substratspezifischen Aufbereitung (Hygienisierung, ggf. Zerkleinerung, Homogenisierung) im ersten Reaktor überwiegend Wasserstoff und Kohlendioxid produziert wird. Nach einer Aufenthaltszeit von ca. 1-3 Tagen gelangt das Substrat in den so genannten Methanreaktor, in dem die organischen Säuren zu Methan und Kohlendioxid umgesetzt werden. Nach einer Aufreinigung kann der Wasserstoff z.B. dezentral in einer Brennstoffzelle zur Stromerzeugung genutzt werden. Dabei haben Brennstoffzellen einen höheren elektrischen Wirkungsgrad (50 - 80 %) als Blockheizkraftwerke (ca. 33 - 35 %). Das erzeugte CH₄/CO₂-Gemisch kann nach einer Entfeuchtung entweder direkt oder nach einer Aufreinigung in einem Verbrennungsmotor oder BHKW zur Strom- (30 - 35 %) und Wärmeenergieerzeugung (ca. 50 %) genutzt werden.

Das ausgefäulte Substrat nach der Methanstufe kann in vielen Fällen entweder direkt oder nach einer Entwässerung wieder in der Landwirtschaft als Dünger oder im Landschaftsbau als Bodenverbesserungsmittel verwertet werden. Im Fall einer Entwässerung kann die wässrige Phase teilweise zu einer Erhöhung des Wassergehaltes des zu behandelnden Substrates oder aber nach einer Aufbereitung (z.B. über eine Membrananlage) wieder genutzt werden.

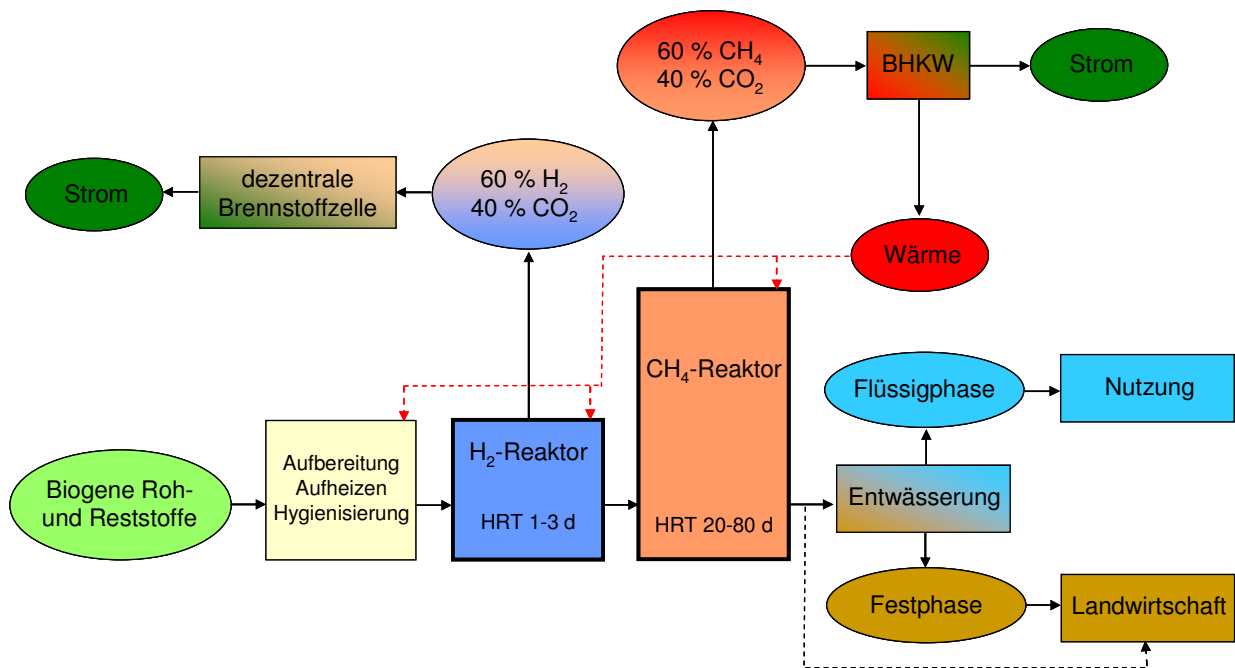


Abbildung 7.2: Konzept der kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion

7.2 Versuche zur Methanerzeugung aus Reststoffen der H₂-Stufe

Die Eignung der Gärrückstände der Wasserstoffstufe für die Erzeugung von Biomethan wurde in drei Versuchsreihen M1-M3 (Laufzeit 106-258 d) untersucht. Alle Methanversuche wurden bei einer mesophilen Temperatur von 35 °C betrieben, das aktive Volumen betrug 20 l und die hydraulische Aufenthaltszeit HRT lag bei 20 Tagen (d.h. 1 Liter Reaktorvolumen wurde pro Tag ausgetauscht). Die organische Raumbelastung der Methanstufe (B_{R,CH_4}) lag basierend auf der Substratzufuhr in die H₂-Stufe bei 0,4 g oTS/(l_R*d) (Versuch M1-M2 mit Glucose) bzw. 1 g oTS/(l_R*d) (Versuch M3 mit Mais). Vor Versuchsbeginn wurde der Methanreaktor mit 25 Vol.-% ausgefaultem Klärschlamm vom Klärwerk Köhlbrandhöft, Hamburg angeimpft. Eine regelmäßige Regelung des pH-Wertes wurde nicht vorgenommen, sondern nur bei Bedarf auf einen pH-Wert zwischen pH 7,0 bis 7,2 mittels Zugabe von NaOH bzw. HCl eingestellt.

Die Methanversuchsreihen M1 und M2 wurden beide wie oben beschrieben mit den Gärrückständen der mit Glucose als Substrat betriebenen H₂-Stufe (Versuch ATS V4 bzw. V5, s. Kapitel 5.1.) beschickt, so dass im Folgenden nur die Ergebnisse der erfolgreicherer Versuchsreihe M2 dargestellt werden. Abbildung 7.3 zeigt die Methanproduktion und den Verlauf des pH-Werts während des Versuchs M2, wobei auf die Darstellung der Methanausbeuten der ersten 150 Versuchstage aufgrund technischer Störungen an der Versuchsanlage verzichtet wird. Bei einer organischen Raumbelastung der Methanstufe von 0,4 g oTS/(l_R*d) erreichte die Methanausbeute einen Maximalwert von 683 NI CH₄/kg oTS (entspricht 0,27 NI CH₄/(l_R*d)), der Mittelwert lag bei 316 NI CH₄/kg oTS (0,13 NI CH₄/(l_R*d)). Der Methananteil betrug im

Mittel 60 % CH₄, der CO₂-Gehalt lag dementsprechend bei 40 % (hier nicht dargestellt). Der pH-Wert im Methanreaktor zeigte mit einem Mittelwert von pH 6,9 kaum Schwankungen (Abb. 7.3).

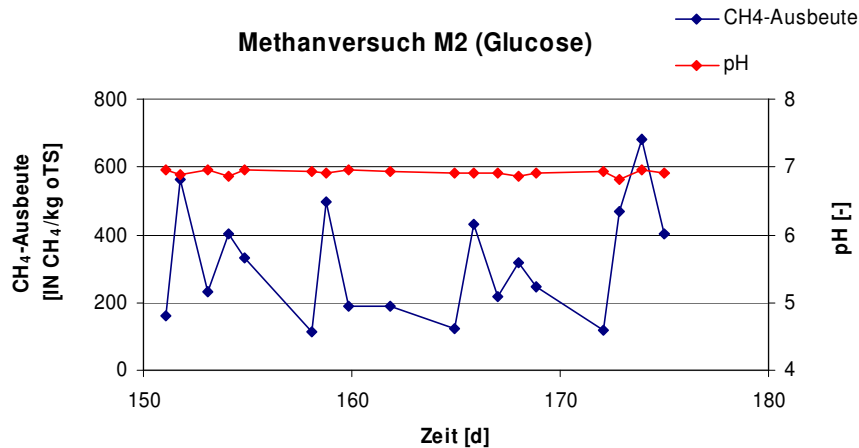


Abbildung 7.3: Methanausbeute und pH-Wert des Methanversuchs M2 (Versuchstag 151-175, Substrat Glucose, $B_R=0,4 \text{ g oTS}/(l_R \cdot \text{d})$, $\text{HRT}=20 \text{ d}$)

Abbildung 7.4 zeigt die Methanproduktion sowie den pH-Wert während der Versuchsreihe M3, die mit den Gärrückständen der mit Mais betriebenen H₂-Stufe beschickt wurde. Dabei wurde während der ersten 127 Versuchstage täglich eine repräsentative Mischprobe von 1 l (je ATS-Reaktor 250 ml) aus dem Wasserstoffversuch ATS V6²⁰ mittels Schlauchpumpen in den Methanreaktor gepumpt. Zwischen dem 128. und 159. Versuchstag wurde der Methanreaktor nicht beschickt. Zwischen dem 160. bis 258. Versuchstag wurde täglich 1 l aus dem semikontinuierlichen Wasserstoffversuch CSTR V7 im Bioreaktor (vgl. Kapitel 5.2.4) in den Methanreaktor gepumpt.

Wie Abbildung 7.4 zeigt, stabilisierte sich nach einem anfänglichen pH-Wert um pH 6 dieser ab dem 12. Versuchstag auf ca. pH 7 und blieb während der gesamten Versuchsdauer mit einem Mittelwert von pH 7,0 stabil.

Die Methanproduktion schwankte während der ersten 127 Versuchstage stark zwischen 8-426 NI CH₄/kg oTS (Mittelwert 117 NI CH₄/kg oTS). Der Grund hierfür liegt in dem unzufriedenen Substratabbau während dieser Versuchsphase in der H₂-Stufe des Versuchs ATS V6²⁰. Da das H₂-Versuchssystem ATS beim Betrieb mit Mais viele technische Probleme zeigte, wurde teilweise neu zugeführtes Substrat nicht abgebaut, so dass die Methanstufe mit einer stark variierenden organischen Belastung beschickt wurde, was in einer schwankenden Methanausbeute resultierte (Abb. 7.4).

²⁰ Der Wasserstoffversuch ATS V6 mit Mais als Substrat zeigte aufgrund technischer Probleme eine nicht zufriedenstellende H₂-Produktion, so dass auf eine Darstellung der Ergebnisse in Kapitel 5.1 verzichtet wurde.

Wie oben beschrieben, wurde der Methanversuch M3 ab dem 160. Versuchstag mit den Gärrückständen des kontinuierlichen Wasserstoffversuchs CSTR V7 beschickt. Dieser H₂-Versuch zeigte eine gleichmäßige und zufriedenstellende Wasserstoffbildung (vgl. Kapitel 5.2.4), so dass die organische Belastung der Methanstufe zwischen dem 160.-258. Versuchstag weniger schwankte. Dementsprechend stabilisierte sich die Methanbildung ab dem 160. Versuchstag auf Werte zwischen 44-125 NI CH₄/kg oTS (Mittelwert 84 NI CH₄/kg oTS).

Bedingt durch den hohen Organikabbau in der H₂-Stufe während des Versuchs CSTR V7 zeigte der Methanversuch M3 ab dem 160. Versuchstag zwar eine deutlich gleichmäßigere aber tendenziell geringere Methanbildung auf (bis Tag 127 Ø 117 NI CH₄/kg oTS, ab Tag 160. ca. 60 NI CH₄/kg oTS), so dass ein Substratmangel in der Methanstufe vermutet wurde. Daher wurden am 168. Versuchstag erstmals zusätzlich zur täglichen Zufuhr des Gärrückstandes der H₂-Stufe einmalig 30 g Mais dem Methanreaktor zugegeben. Diese Maßnahme bewirkte einen deutlichen Anstieg der Methanbildung auf rund 100 NI CH₄/kg oTS, so dass der vermutete Substratmangel im Methanreaktor bestätigt wurde. Die Bakterien scheinen demnach ein größeres Potential zur Verstoffwechslung und Methanproduktion zu besitzen. In Folge dessen wurden dem Methanreaktor ab dem 182. Versuchstag alle 14 Tage manuell jeweils 30 g Mais als zusätzliches Substrat zugegeben.

Insgesamt wurde während des gesamten Zeitraums des Methanversuchs M3 und einer organischen Raumbelastung von 1 g oTS Mais/(I_R*d) eine maximale Methanausbeute von **426 NI CH₄/kg oTS** (entspricht 0,43 NI CH₄/(I_R*d)) erzielt. Der Mittelwert lag bei 100 NI CH₄/kg oTS (entspricht 0,1 NI CH₄/(I_R*d)). Die durchschnittliche Gaszusammensetzung des Versuchs M3 lag bei 70 % CH₄ und 30 % CO₂ (hier nicht dargestellt).

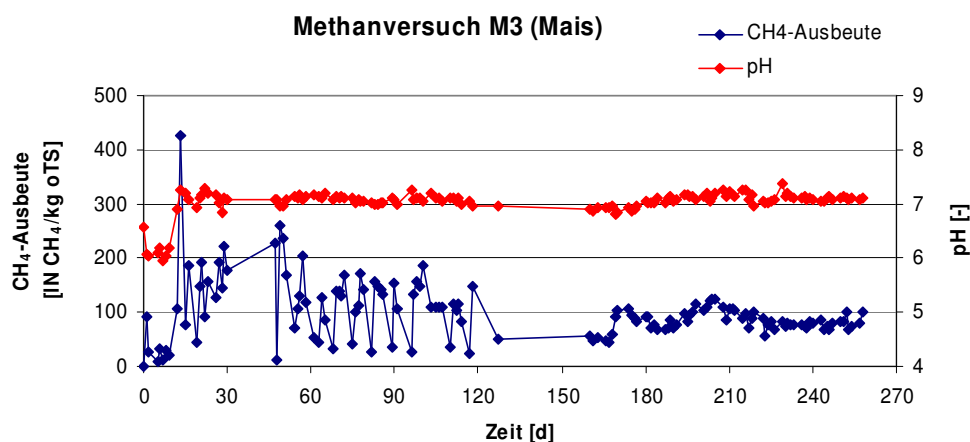


Abbildung 7.4: Methanausbeute und pH-Wert des Methanversuchs M3 (Substrat Maiskörner, B_R=1 g oTS/(I_R*d), HRT=20 d)

Zur Beurteilung des erzielten Abbaugrades im Methanreaktor werden in Abbildung 7.5 die Werte an TOC (total organic carbon) gegenübergestellt und der TOC-Abbaugrad bestimmt. Der TOC-Eintrag aus der H₂-Stufe in die Methanstufe („TOC in“) lag demnach zwischen 5-12 mg/l. Durch den Abbau der organischen Säuren zu Methan konnte ein TOC-Abbau von durchschnittlich 82 % und maximal 89 % erreicht werden. Die Ablaufkonzentration aus der Methanstufe („TOC out“) lag demnach zwischen 0,7-4,2 mg/l. Die Reduzierung des TOC-Abbaus auf rund 50 % zwischen dem 76. und 123. Versuchstag war durch eine Störung in der Wasserstoffproduktionsstufe bedingt (zu hohe VFA-Zulaufkonzentrationen).

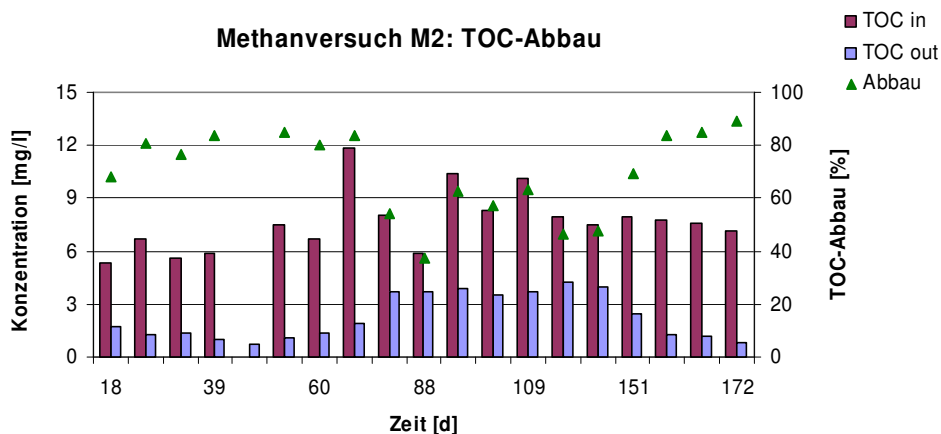


Abbildung 7.5: TOC-Konzentrationen und -Abbaugrad des Methanversuchs M2

Abbildung 7.6 verdeutlicht nochmals den erfolgreichen Umsatz der in der H₂-Stufe gebildeten organischen Säuren VFA (Abb. 7.6 oben) zu Methan. So beträgt der Abbaugrad der organischen Säuren durch die methanogenen Bakterien im nachgeschalteten CH₄-Reaktor im Mittel 95 %.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erreichten Methanausbeuten²¹ stimmen gut mit Versuchsergebnissen anderer Autoren überein. So erzielte Alibardi et al. (2008) bei der fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff und Biomethan aus Mais unter vergleichbaren Versuchsbedingungen (HRT 16 d, hier HRT 20 d) eine Methanausbeute von 497-513 NI CH₄/kg oTS. Somit scheint insbesondere der maximal erzielte Wert von 426 NI CH₄/kg oTS (s. Abb. 7.4) der vorliegenden Arbeit durchaus dem realistischen Methanbildungspotential aus den Gärrückständen der H₂-Stufe beim Einsatz von Mais zu entsprechen.

²¹ Versuch M2 mit Glucose: Maximum 683 NI CH₄/kg oTS, Mittelwert 316 NI CH₄/kg oTS
 Versuch M3 mit Mais: Maximum 426 NI CH₄/kg oTS, Mittelwert 100 NI CH₄/kg oTS

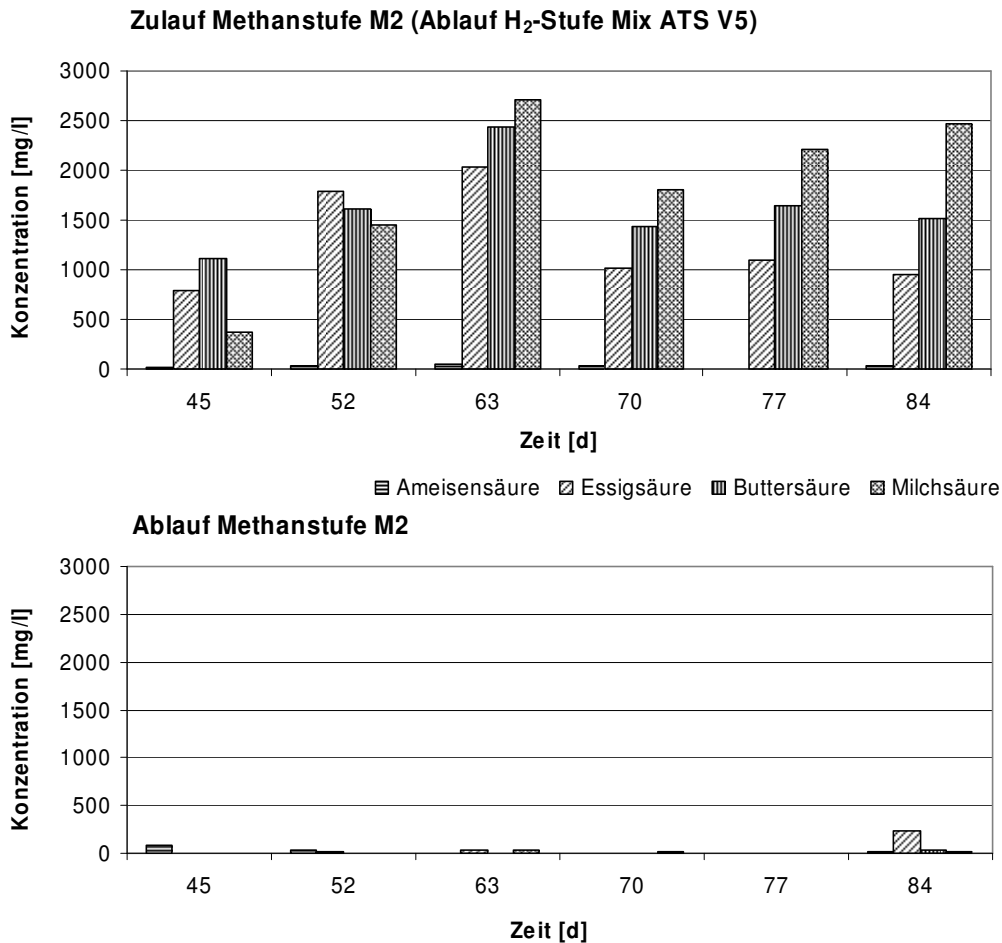


Abbildung 7.6: Konzentrationen an organischen Säuren in Zulauf (oben) und Ablauf (unten) der Methanstufe, Versuch M2

Auch im Vergleich zu der Methanproduktion konventioneller Biogasanlagen bis 373 NI CH₄/kg oTS [VDI 4630, 2004] zeigen die hier erzielten Methanausbeuten von durchschnittlich 100-316 NI CH₄/kg oTS bzw. maximal 426-683 NI CH₄/kg oTS, dass die nachgeschaltete Methanstufe die Gärrückstände der H₂-Stufe erfolgreich verwertet und so die Gesamtenergieausbeute aus dem jeweiligen Substrat durch die kombinierte H₂- und CH₄-Erzeugung steigert (s. Kapitel 8.1 und 8.2).

Eine weitere Steigerung der (durchschnittlichen) Methanausbeute kann durch bisher noch nicht vorgenommene Prozessoptimierungen hinsichtlich Verweilzeit, Raumbelastung, pH, Temperatur, Nährstoffe usw. erreicht werden. Insbesondere die oben beschriebene Substratlimitierung sowie das ungünstige Reaktorgrößenverhältnis der H₂- und CH₄-Stufe (beide 20 l aktives Volumen) bieten sich als erste Optimierungsmaßnahmen an. So sollte die Substratzufuhr des Methanreaktors (d.h. Gärrückstand aus H₂-Reaktor) erhöht bzw. ein zusätzliches Co-Substrat der Methanstufe zugegeben werden. Dabei sollte jedoch der Abbaugrad in der H₂-Stufe sowie die Konzentration und Zusammensetzung an organischen Säuren (VFA) im Zulauf des Methanreaktors (d.h. im Ablauf des H₂-Reaktors) berücksichtigt werden. Denn

werden in die Methanstufe vermehrt Säuren eingebracht und steigt die VFA-Konzentrationen über 2.000 mg/l, kann der pH-Wert unter pH 6 fallen und eine Abnahme der CH₄-Bildung bewirken.

Aufgrund der deutlich höheren Verweilzeit im Methanreaktor (mind. 20 d gegenüber 2-3 d in H₂-Stufe), sollte die Methanstufe mindestens um den Faktor 10 größer sein als der Wasserstoffreaktor.

Ein weiterer Faktor, der sich eventuell nachteilig auf die Methanbildung ausgeübt haben kann, ist die Temperaturdifferenz der beiden Prozessstufen (60 °C in H₂-Stufe, 35 °C in CH₄-Stufe). So sollte in weiteren Untersuchungen neben der Vergrößerung des Reaktorvolumens der CH₄-Stufe auch der Einfluss der unterschiedlichen Reaktortemperaturen untersucht werden (z.B. 60 °C in CH₄-Stufe oder 35 °C in H₂-Stufe).

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Ergebnisse der durchgeführten Methanversuche eindeutig zeigen, dass die Gärrückstände der H₂-Stufe erfolgreich als Substrat in einer nachgeschalteten Anaerobstufe zu Methan verwertet werden können. So können zusätzlich zu der H₂-Produktion in der ersten Anaerobstufe in der Methanstufe bis zu 426 NI CH₄/kg oTS (Mais) bzw. 683 NI CH₄/kg oTS (Glucose) gebildet werden.

8 Energiebilanzen, Wirtschaftlichkeit und großtechnische Umsetzung

Das allgemeine Biogaspotential in Deutschland beträgt rund 24 Mrd. m³, die einer Energie von 417 PJ/a²² entsprechen [FNR, 2007]. Setzt man diesen Wert mit Deutschlands Endenergieverbrauch von ca. 8.750 PJ/a des Jahres 2007 [BMWi, 2008] gegenüber, so können in Deutschland rund 5 % des Energiebedarfs durch fermentativ hergestellten Biowasserstoff und Biomethan gedeckt werden. Somit bietet sich das kombinierte Verfahren der fermentativen H₂- und CH₄-Erzeugung insbesondere für dezentrale Lösungen an, vergleichbar mit der heutigen Biogaserzeugung durch Landwirte.

Die Ergebnisse der durchgeführten Laboruntersuchungen (Kapitel 4-6) zeigen mit hohen Wasserstoff-Umsatzraten bis 90 % (s. Tab. 6.1) ein eindeutiges Potential der fermentativen Wasserstoffherzeugung als eine Alternative zur Nutzung fossiler Energieträger. Zur Beurteilung des Verfahrens als eine Alternative zur konventionellen Methangärung bzw. der Dampfreformierung sollen in diesem Abschnitt energetische Betrachtungen (Kapitel 8.1-8.2) sowie erste Kostenabschätzungen (Kapitel 8.3) erfolgen. Außerdem werden in Kapitel 8.4 Empfehlungen für die großtechnische Umsetzung des Verfahrens gegeben.

8.1 Gegenüberstellung elektrischer Energiewirkungsgrade

Dass Wasserstoff aus ökologischen Gesichtspunkten sinnvoll ist, gilt als unbestritten. Ob fermentativ erzeugter Biowasserstoff auch aus energetischer Sicht Erfolg verspricht, soll im Folgenden beurteilt werden. Dabei wird die fermentative Erzeugung von Wasserstoff zum einen mit der konventionellen Methanherzeugung gegenübergestellt. Zum anderen wird die kombinierte H₂- und CH₄-Produktion (s. Kapitel 7) mit konventionellen Methananlagen verglichen. Außerdem erfolgt eine Gegenüberstellung mit der zurzeit wirtschaftlichsten und am weitesten verbreiteten Methode zur H₂-Erzeugung, der Dampfreformierung (vgl. Kapitel 2.2).

Die folgende Tabelle 8.1 stellt die drei Prozessvarianten (reine H₂-Stufe, reine CH₄-Stufe und kombinierte H₂- und CH₄-Erzeugung) hinsichtlich maximal erreichbarer Energieausbeuten am Beispiel des theoretischen Glucoseabbaus (Verbrennungswärme von Glucose 2872 kJ/mol) gegenüber. Dabei wird die in der Praxis wahrscheinlichere Wasserstoffbildung von 2,5 mol H₂/mol Glucose bei Bildung von Essig- und Buttersäure angesetzt (vgl. Kapitel 2.3.2). Zusätzlich ist im Anhang 11.4, Tabelle 11.6 die Berechnung der Energieausbeuten mit dem maximal möglichen Wasserstoffumsatz von 4 mol H₂/mol Glucose bei alleiniger Bildung von Essigsäure dargestellt.

²² Petajoule pro Jahr: 1 PJ = 278*10⁶ kWh bzw. 1 PJ/a = 31.740 kW

Tabelle 8.1: Maximal mögliche Energie- bzw. Stromausbeuten bei der reinen H₂-Produktion, reinen CH₄-Produktion sowie der kombinierten H₂- und CH₄-Produktion

Parameter	Einheit	reine H ₂ -Stufe	reine CH ₄ -Stufe	kombinierte H ₂ - & CH ₄ -Erzeugung			Gewinn ³⁾ [%]
				H ₂ -Stufe	CH ₄ -Stufe	Gesamt	
Heizwerte	MJ/kg	119,97	50,04	119,97	50,04	-	
	MJ/mol	0,24	0,80	0,24	0,80	-	
	kWh/mol	0,07	0,22	0,07	0,22	-	
Ausbeuten	mol/mol Glucose	2,5 mol H ₂ + 0,5 mol ES + 0,75 mol BS ⁴⁾	3 mol CH ₄	2,5 mol H ₂	0,5 mol CH ₄ aus ES ⁵⁾ + 2 mol CH ₄ aus BS ⁶⁾	-	
	NI/kg oTS	311	374	311	311	-	
Energiegehalt chemisch	MJ/mol Glucose	0,60	2,40	0,60	2,00	2,60	8
	kWh/mol Glucose	0,17	0,67	0,17	0,56	0,72	
Energiegehalt ¹⁾ nach CH ₄ -Reform.	MJ/mol Glucose	0,60	1,44	0,60	1,20	1,80	25
	kWh/mol Glucose	0,17	0,40	0,17	0,33	0,50	
elektrischer Energiegewinn ²⁾ mit BZ bzw. VM	MJ/mol Glucose	0,39	0,84	0,39	0,70	1,09	23
	kWh/mol Glucose	0,11	0,23	0,11	0,19	0,30	
	MJ/kg oTS	2,17	4,67	2,17	3,89	6,06	
	kWh/kg oTS	0,60	1,30	0,60	1,08	1,68	

ES = Essigsäure, BS = Buttersäure, BZ = Brennstoffzelle, VM = Verbrennungsmotor oder BHKW

¹⁾ Angenommener Wirkungsgrad bei der Reformierung von CH₄ zu H₂: 60 %

²⁾ Angenommene elektr. Wirkungsgrade für die Energieerzeugung: Brennstoffzelle 65 % und Verbrennungsmotor 35 %

³⁾ Energiegewinn der kombinierten H₂- und CH₄-Erzeugung gegenüber der reinen CH₄-Erzeugung

⁴⁾ Glucoseabbau zu H₂, Essig- und Buttersäure: siehe Kapitel 2.3.2, Gleichung 2.8

⁵⁾ Essigsäureabbau zu CH₄: siehe Kapitel 7.1, Gleichung 7.2

⁶⁾ Buttersäureabbau zu Essigsäure: siehe Kapitel 2.3.1, Gl. 2.2, dann Essigsäureabbau zu CH₄: siehe Kapitel 7.1, Gl. 7.2

Wasserstoff hat bei der Verbrennung einen Heizwert von rund 120 MJ/kg. Das ergibt einen molaren Heizwert von 0,24 MJ/mol bzw. 0,07 kWh/mol. Der Heizwert von Methan beträgt 50 MJ/kg und der molare Heizwert 0,8 MJ/mol bzw. 0,22 kWh/mol. Bei der fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff können bei Animpfung mit einer Mischkultur wie Klärschlamm 2,5 mol H₂ pro mol Glucose (s. Gl. 2.8, Kapitel 2.3.2) bzw. 311 NI H₂/kg oTS (s. Gl. 3.7, Kapitel 3.6) gebildet werden. Dabei entstehen neben dem Biogas 0,5 mol Essigsäure und 0,75 mol Buttersäure pro mol Glucose. Wie Tabelle 8.1 zeigt, beträgt der chemische Energiegehalt der 2,5 mol H₂ 0,6 MJ/mol bzw. 0,17 kWh/mol.

Der biologisch erzeugte Wasserstoff kann mittels Brennstoffzellen genutzt werden, die gegenüber Verbrennungsmotoren deutlich höhere elektrische Wirkungsgrade²³ aufweisen. So liefert der erzeugte Wasserstoff pro mol Glucose eine elektrische Energie von 0,39 MJ/mol bzw. 0,11 kWh/mol. Pro Kilogramm zugeführte organische Trockensubstanz ergibt sich ein elektrischer Energiegewinn aus Wasserstoff von 2,17 MJ/kg oTS bzw. 0,6 kWh/kg oTS.

Bei der konventionellen Biogaserzeugung von Methan können maximal 3 mol CH₄ pro mol Glucose gebildet werden, die einen chemischen Energiegehalt von 2,4 MJ/mol bzw. 0,67 kWh/mol besitzen (Tab. 8.1). Das heißt, dass bei der Methan-

²³ Elektrischer Wirkungsgrad Brennstoffzelle: 50-80 %, angenommener Wert in Tab. 8.1: 65 %

gärung rund 85 % (2,4 MJ/mol) der Verbrennungswärme von Glucose (2,872 MJ/mol) und bei der H₂-Produktion dagegen nur 21 % (0,6 MJ/mol) im Endprodukt gespeichert werden. Das Methangas kann zum einen direkt motorisch verwertet werden und zum anderen mittels Dampfreformierung²⁴ in H₂ umgewandelt werden (s. Kapitel 2.2). Mit einem mittleren Wirkungsgrad von 60 % ergibt die CH₄-Reformierung zu H₂ einen chemischen Energiegehalt von 1,44 MJ/mol bzw. 0,40 kWh/mol. Die direkte CH₄-Nutzung mittels eines Verbrennungsmotors²⁵ liefert pro mol Glucose eine elektrische Energie von 0,84 MJ/mol bzw. 0,23 kWh/mol. Pro Kilogramm zugeführte organische Trockensubstanz ergibt sich ein elektrischer Energiegewinn aus CH₄ von 4,67 MJ/kg oTS bzw. 1,30 kWh/kg oTS. Dieser Energiegewinn, wie auch der nach der CH₄-Reformierung zu H₂, ist im Vergleich zur Wasserstoffherzeugung rund doppelt so hoch, so dass die reine H₂-Produktion im Vergleich zur Methanbildung energetisch ungünstiger und daher kein effizienter Prozess zur Energieproduktion ist. Ein großer Anteil der verfügbaren Energie ist in den neben dem Wasserstoff gebildeten Säuren gespeichert, so dass diese weiter abgebaut werden müssen.

Dieser Aspekt wird bei dem Verfahren der kombinierten Wasserstoff- und Methanherzeugung berücksichtigt (Tab. 8.1, s. auch Kapitel 7). In dem zweistufigen Prozess wird in der ersten Stufe Biowasserstoff produziert, während die Gärrückstände (v.a. organische Säuren) des H₂-Reaktors in einer nachgeschalteten Anaerobstufe weiter zu Methan umgesetzt werden. So werden aus einem Mol Glucose in der ersten Stufe 2,5 mol H₂, 0,5 mol Essigsäure und 0,75 mol Buttersäure gebildet. Die Essig- und Buttersäure werden dann in der zweiten Prozessstufe zu 2,5 mol CH₄ abgebaut (s. Gl. 2.2, Kapitel 2.3.1 und Gl. 7.2, Kapitel 7.1), die einen chemischen Energiegehalt von 2 MJ/mol bzw. 0,56 kWh/mol besitzen (nach Dampfreformierung zu H₂: 1,2 MJ/mol bzw. 0,33 kWh/mol, Tab. 8.1). In Summe liefert die kombinierte H₂- und CH₄-Erzeugung mit 2,6 MJ/mol bzw. 0,72 kWh/mol einen 8 % höheren chemischen Energiegehalt als die reine Methanstufe. Wird das produzierte Methan der zweiten Prozessstufe zu H₂ reformiert, ergibt sich mit 1,8 MJ/mol bzw. 0,5 kWh/mol ein 25 % höherer chemischer Energiegehalt gegenüber der reinen CH₄-Stufe nach der Dampfreformierung zu H₂.

Nach der Nutzung des produzierten H₂ in einer Brennstoffzelle und des Methans in einem Verbrennungsmotor bzw. Blockheizkraftwerk liefert das zweistufige Konzept eine elektrische Energie von 1,09 MJ/mol bzw. 0,3 kWh/mol. Pro Kilogramm zugeführte organische Trockensubstanz ergibt sich ein elektrischer Energiegewinn von 6,06 MJ/kg oTS bzw. 1,68 kWh/kg oTS. Dieser Wert liegt im Vergleich zur konventionellen Methangärung **23 %** höher, so dass die kombinierte H₂- und CH₄-Erzeugung das Energiepotential der Substrate im Vergleich zur alleinigen H₂- oder alleinigen CH₄-Produktion deutlich besser ausnutzt und mehr Strom gewonnen wird.

²⁴ Dampfreformierung von Methan zu Wasserstoff: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{O}_2$

²⁵ Elektrischer Wirkungsgrad Verbrennungsmotor: 30-40 %, angenommener Wert in Tab. 8.1: 35 %

Die zusätzlich anfallende thermische Energie sollte primär für die Beheizung der Anlage genutzt werden (s. Kapitel 8.2).

Die energetische Gegenüberstellung der drei Prozessvarianten (reine H₂-Stufe, reine CH₄-Stufe und kombinierte H₂- und CH₄-Erzeugung) unter der Annahme eines maximalen H₂-Umsatzes von 4 mol H₂/mol Glucose (Anhang 11.4, Tabelle 11.6) ergibt für die kombinierte H₂- und CH₄-Erzeugung ebenfalls einen höheren elektrischen Energiegewinn. So werden im Vergleich zur konventionellen Methangärung rund **29 % mehr Strom** erzeugt.

In den durchgeführten Laboruntersuchungen (Kapitel 4-6) wurden im Batchbetrieb Wasserstoffausbeuten bis zu 280 NI H₂/kg oTS (2,25 mol H₂/mol Glucose) erreicht. In der semi-kontinuierlichen Betriebsweise wurde eine maximale H₂-Produktion von 451 NI H₂/kg oTS (3,6 mol H₂/mol Glucose) und im Mittel von 210 NI H₂/kg oTS (1,7 mol H₂/mol Glucose) erzielt (s. Tab. 6.1, Kapitel 6). Die Versuchsergebnisse zeigen somit, dass vor allem der oben angesetzte H₂-Umsatz von 2,5 mol H₂/mol Glucose (Tab. 8.1) durchaus realistisch ist.

Die in Laborversuchen erreichten Methanausbeuten aus den Gärrückständen der Wasserstoffstufe liegen mit Mittelwerten bis 316 NI CH₄/kg oTS bzw. Maximalwerten bis 683 NI CH₄/kg oTS (s. Kapitel 7.2) sogar auf einem höheren Niveau als die in Tab. 8.1 bzw. Tab. 11.6 angesetzten Werte (bis 311 NI CH₄/kg oTS für das Modellsubstrat Glucose).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die reine H₂-Produktion im Vergleich zur konventionellen Methanbildung bzw. der Dampfreformierung energetisch ungünstiger ist und daher keinen effizienten Prozess zur Energieproduktion darstellt. Werden jedoch die in der H₂-Stufe neben dem Biogas gebildeten Säuren in einer nachgeschalteten Anaerobstufe weiter zu Methan abgebaut, steigt der elektrische Gesamtenergiegewinn an. So können bei der kombinierten H₂- und CH₄-Produktion im Vergleich zur konventionellen Methangärung 23 % mehr Strom erzeugt werden. Der produzierte Wasserstoff kann dabei effizient und emissionsarm in Brennstoffzellen genutzt werden und ermöglicht auch die vielfältigen mobilen und portablen Anwendungen (s. Kapitel 2.6).

8.2 Energiebilanzierung einer zweistufigen H₂- und CH₄-Anlage

Die in Kapitel 8.1 erfolgte Gegenüberstellung der theoretischen elektrischen Energiewirkungsgrade hat gezeigt, dass das zweistufige Verfahren zur H₂- und CH₄-Produktion einen potentiellen Prozess zur effizienten Energieproduktion darstellt. Im Folgenden soll für eine beispielhafte Anlage (s. Kapitel 8.4 und Abb. 8.1) eine Bilanzierung der Input- und Outputenergieströme erfolgen, die auch die benötigte Wärmeenergie berücksichtigt. Für die Biogasproduktion werden dabei die mit dem Substrat Mais (getrocknete und zerkleinerte Körner) im kontinuierlichen Betrieb maximal erzielten

Werte angesetzt (vgl. Kapitel 5.2.4). Für die zweistufige Anaerobanlage zur kombinierten H₂- und CH₄-Produktion werden die folgenden Parameter angenommen:

- H₂-Reaktor: Volumen $V_{R,H_2} = 250 \text{ m}^3$
 Verweilzeit $HRT_{H_2} = 2 \text{ d}$
 Zulaufstrom, gesamt $\dot{m}_{Zulauf,H_2} = 125 \text{ m}^3/\text{d}$
 davon aus Vorlage: $\dot{m}_{Zulauf,H_2,Vorlage} = 50 \text{ m}^3/\text{d}$
 aus CH₄-Ablauf: $\dot{m}_{Zulauf,H_2,Rück} = 75 \text{ m}^3/\text{d}$

- CH₄-Reaktor: Volumen $V_{R,CH_4} = 2.500 \text{ m}^3$
 Verweilzeit $HRT_{CH_4} = 20 \text{ d}$
 Rücklaufstrom in H₂-Reaktor $\dot{m}_{Zulauf,H_2,Rück} = 75 \text{ m}^3/\text{d}$

Bei dem oben angenommenen Reaktorvolumen der H₂-Stufe von $V_{R,H_2} = 250 \text{ m}^3$ und einer hydraulischen Verweilzeit von $HRT_{H_2} = 2 \text{ d}$ ergibt sich ein täglicher Zulaufstrom von $\dot{m}_{Zulauf,H_2} = 125 \text{ m}^3/\text{d}$. Aufgrund der zehnfach höheren Verweilzeit in der Methanstufe ($HRT_{CH_4} = 20 \text{ d}$) ergibt sich das Reaktorvolumen der CH₄-Stufe zu 2.500 m^3 .

Der tägliche Zulaufvolumenstrom der H₂-Stufe setzt sich zusammen aus einem Anteil aus der Vorlage $\dot{m}_{Zulauf,H_2,Vorlage}$ und dem Rücklaufstrom $\dot{m}_{Zulauf,H_2,Rück}$ aus dem Methanreaktorablauf (s. Abb. 8.1, Kapitel 8.4). In bisher durchgeführten Untersuchungen konnte aufgrund der Methanreaktorgröße (20 l, $HRT = 20 \text{ d}$) maximal nur 1 l/d in die H₂-Stufe (20 l) rezirkuliert werden. Da diese Maßnahme eine Erhöhung der Pufferkapazität in der H₂-Stufe (auf rund 3.000 mg HCO₃/l) und damit eine signifikante Steigerung der H₂-Produktion bewirkte (s. Kapitel 5.2.4.1), ist davon auszugehen, dass sich eine Steigerung des Anteils des Rücklaufstroms an dem gesamten Reaktorzulauf positiv auf den Prozess der Biogasproduktion auswirken wird. Außerdem hat der Rücklaufanteil einen Einfluss auf die in das System einzubringende Wärmeenergie, da dementsprechend ein geringerer Volumenstrom aus der Vorlage auf die thermophile Prozesstemperatur der H₂-Stufe erwärmt werden muss. Der Rücklaufstrom sollte jedoch zur Inhibierung der methanogenen Bakterien bei 80 °C hitzevorbehandelt werden (s. Kapitel 3.2.1, 4.1.1 und 5.2.4.1). Für die folgende Bilanzierung wird basierend auf einer gewünschten Pufferkapazität in der H₂-Stufe von 3.000 mg HCO₃/l ein Verhältnis von $\dot{m}_{Zulauf,H_2,Rück}$ zu $\dot{m}_{Zulauf,H_2,Vorlage}$ von 1,5 angesetzt (Berechnung siehe Anhang 11.4).

Tabelle 8.2: Thermischer Energiebedarf einer Modellanlage zur kombinierten H₂- und CH₄-Produktion

Parameter	Einheit	Modellanlage ¹⁾ zur H ₂ - und CH ₄ -Produktion
Zulaufstrom aus Vorlage	l/d bzw. kg/d	50.000
Temperatur in H ₂ -Stufe	°C	60
Temperatur im Zulauf ²⁾	°C	44
Temperaturdifferenz	K	16
Wärmekapazität des Zulaufs ³⁾	kWh/(kg·K)	0,0012
therm. Energiebedarf Zulauf Vorlage	kWh/d	929
Zulaufstrom Rückführung	l/d bzw. kg/d	75.000
Temperatur der Hitzevorbehandlung ⁴⁾	°C	80
Temperatur im Zulauf ²⁾	°C	48
Temperaturdifferenz	K	32
Wärmekapazität des Zulaufs ³⁾	kWh/(kg·K)	0,0012
therm. Energiebedarf Rückführung	kWh/d	2.787
gesamter therm. Energiebedarf	kWh/d	3.716

¹⁾ Parameter der Modellanlage: H₂-Stufe 60 °C, CH₄-Stufe 35 °C, Hitzevorbehandlung des Rücklaufstroms auf 80 °C

²⁾ unter der Annahme von Wärmetauschern, vgl. Anhang 11.4

³⁾ entspricht 4,18 kJ/(kg·K)

⁴⁾ Hitzevorbehandlung zur Inhibierung methanogener Bakterien in der H₂-Stufe, vgl. Kapitel 3.2.1, 4.1.1 und 5.2.4.1

In den Tabellen 8.2 und 8.3 erfolgt eine grobe Bilanzierung der Modellanlage zur kombinierten Produktion von Bio-H₂ und Bio-CH₄. Basierend auf den Ergebnissen des kontinuierlichen Versuchs CSTR V7 mit getrockneten Maiskörnern als Substrat (s. Kapitel 5.2.4) wird ein täglicher Substratdurchsatz von 12 kg oTS/(m³*d) bzw. 3.660 kg FM/d angenommen (oTS = 82 % FM, s. Tab. 3.1, Kapitel 3.1.7). Für eine spätere großtechnische Umsetzung des Verfahrens wäre der Einsatz von Maissilage oder Maisreststoffen zu empfehlen, wie es in derzeitigen Biogasanlagen üblich ist.

Basierend auf den durchgeführten Laboruntersuchungen wurden für die Modellanlage eine thermophile H₂-Stufe (60 °C) und eine nachgeschaltete mesophile CH₄-Stufe (35 °C) mit einer Hitzevorbehandlung des Rücklaufstroms auf 80 °C gewählt. Tabelle 8.2 stellt den erforderlichen thermischen Energiebedarf dieser Modellanlage zur kombinierten H₂- und CH₄-Produktion dar. Dabei wird bei der Berechnung eine vollkommene Wärmeisolation beider Fermenter sowie Zwischenstufen angenommen, so dass Wärmeverluste an die Umgebung vernachlässigt werden. Daher setzt sich der thermische Energiebedarf der Anlage nur aus der erforderlichen Wärmeenergie für die Temperierung der H₂-Zulaufströme aus der Vorlage (auf 60 °C) sowie aus der Rückführung (Hitzevorbehandlung bei 80 °C) zusammen. Die nachgeschaltete Methanstufe besitzt mit 35 °C eine niedrigere Reaktortemperatur, so dass hier keine weitere Wärmeenergie benötigt wird. Für die mittlere Temperatur des Substratzulaufs werden die in Europa im Jahresdurchschnitt üblichen 14 °C angenommen.

Der Rücklaufstrom verlässt den Methanreaktor mit einer Temperatur von 35 °C und wird in der Zwischenstufe zur Hitzevorbehandlung auf 80 °C aufgeheizt. Für die Wärmekapazität des Zulaufs wird der Wert von Wasser (4,18 kJ/(kg*K) bzw. 0,0012 kWh/(kg*K)) angesetzt.

Zur Minimierung der erforderlichen Wärmeenergiezufuhr werden in den Stoffströmen Wärmetauscher (auch Wärmeübertrager genannt) angenommen, die die thermische Energie von einem Stoffstrom auf einen anderen übertragen (s. Abb. 8.1, Kapitel 8.4). Der erste Wärmetauscher WT1 kann mit dem Ablaufstrom des H₂-Reaktors ($\dot{m}_{\text{Ablauf},\text{H}_2}$, 60 °C) den Zulaufstrom in die Zwischenstufe ($\dot{m}_{\text{Zulauf},\text{Zwischenstufe}}$) aus dem CH₄-Reaktor (35 °C) auf 48 °C vorwärmen (Berechnungen s. Anhang 11.4). Der zweite Wärmetauscher WT2 erwärmt den H₂-Zulauf aus der Vorlage (14 °C) mit dem Rezirkulationsstrom $\dot{m}_{\text{Zulauf},\text{H}_2,\text{Rück}}$ (80 °C) auf 44 °C.

Der gesamte thermische Energiebedarf der zweistufigen Modellanlage mit einer thermophilen H₂-Stufe und der Annahme von Wärmetauschern beträgt 3.716 kWh/d (Tab. 8.2).

Tabelle 8.3 stellt basierend auf der H₂- und CH₄-Produktion sowie nach Abzug des jeweiligen Energiebedarfs für die oben beschriebene Modellanlage den erzielten Energiegewinn dar. Für die thermophile Wasserstoffproduktion wird auf der Grundlage durchgeführter Laboruntersuchungen mit Mais ein Wert von 1,2 Nm³ H₂/(m³*d) angenommen (s. Kapitel 5.2.4). Basierend auf der täglichen H₂-Produktion von 300 Nm³ H₂/d ergibt sich ein Bruttoenergieaustrag von 900 kWh/d. Wasserstoff kann effizient und emissionsarm mittels Brennstoffzellen zu Strom umgewandelt werden, so dass die H₂-Stufe eine elektrische Energie von 585 kWh_{el}/d liefert.

Für die nachgeschaltete mesophile Methanproduktion wird auf der Grundlage durchgeführter Laboruntersuchungen mit Mais ein Wert von 0,43 Nm³ CH₄/(m³*d) angenommen (s. Kapitel 7.2). Basierend darauf ergibt sich aus dem produzierten Methan ein täglicher Bruttoenergieaustrag von 10.750 kWh/d. Mittels eines Blockheizkraftwerks BHKW oder eines Verbrennungsmotors kann das Methan in Strom (elektrischer Wirkungsgrad ca. 35 %) und Wärme (thermischer Wirkungsgrad ca. 50 %) umgewandelt werden. Somit liefert die Methanstufe eine elektrische Energie von 3.763 kWh_{el}/d und thermische Energie von 5.375 kWh_{therm}/d.

Die gesamte zweistufige Anaerobanlage liefert einen Bruttoenergieaustrag von 11.650 kWh/d. Die dabei produzierte Wärmemenge von 5.375 kWh_{therm}/d übersteigt die erforderliche thermische Energie von 3.716 kWh_{therm}/d (s. Tab. 8.2 und 8.3), so dass die vielseitig einsetzbare elektrische Energie von 4.348 kWh_{el}/d nicht zur Anlagenbeheizung genutzt werden muss.

Abzüglich des thermischen Energiebedarfs liefert die Modellanlage einen Energiegewinn von rund **6.000 kWh/d** bzw. **2.190.000 kWh/a**. Der Anteil an elektrischer Energie liegt dabei mit 1.590.000 kWh_{el}/a bei 73 % (s. Tab. 8.3).

Tabelle 8.3: Energieaustrag und -gewinn einer Modellanlage zur kombinierten H₂- und CH₄-Produktion

Parameter	Einheit	Modellanlage ¹⁾ zur H ₂ - und CH ₄ -Produktion
H₂-Stufe		
Verweilzeit	d	2
Reaktorvolumen	m ³	250
Spezifische H ₂ -Produktion ²⁾	Nm ³ H ₂ /(m ³ ·d)	1,2
Tägliche H ₂ -Produktion	Nm ³ H ₂ /d	300
Heizwert H ₂	kWh/Nm ³	3
Bruttoenergie aus H ₂	kWh/d	900
Wirkungsgrad Brennstoffzelle	%	65
elektr. Energie aus H ₂	kWh _{el} /d	585
CH₄-Stufe		
Verweilzeit	d	20
Reaktorvolumen	m ³	2.500
Spezifische CH ₄ -Produktion ³⁾	Nm ³ CH ₄ /(m ³ ·d)	0,43
Tägliche CH ₄ -Produktion	Nm ³ CH ₄ /d	1075
Heizwert CH ₄	kWh/Nm ³	10
Bruttoenergie aus CH ₄	kWh/d	10.750
elektr. Wirkungsgrad BHKW	%	35
therm. Wirkungsgrad BHKW	%	50
elektr. Energie aus CH ₄	kWh _{el} /d	3.763
therm. Energie aus CH ₄	kWh _{therm} /d	5.375
Bruttoenergie gesamt	kWh/d	11.650
davon elektr. Energie	kWh _{el} /d	4.348
davon therm. Energie	kWh _{therm} /d	5.375
therm. Energiebedarf der Anlage ⁴⁾	kWh _{therm} /d	3.716
Energiegewinn	kWh/d	6.007
	kWh/a	2.192.535
davon Strom	kWh _{el} /a	1.586.838
davon Wärme	kWh _{therm} /a	605.697

¹⁾ Parameter der Modellanlage: H₂-Stufe 60 °C, CH₄-Stufe 35 °C, Hitzevorbehandlung des Rücklaufstroms auf 80 °C

²⁾ erzielter Versuchswert mit Mais als Substrat, Versuch CSTR V7, siehe Kapitel 5.2.4

³⁾ erzielter Versuchswert mit Mais als Substrat, Versuch M3, siehe Kapitel 7.2

⁴⁾ siehe Tabelle 8.2

Die oben bilanzierte Modellanlage besitzt einen täglichen Substratdurchsatz von 12 kg oTS/(m³H₂*d) bzw. 3.660 kg FM/d (oTS = 82 % FM, s. Tab. 3.1, Kapitel 3.1.7) und stellt somit eine kleine Biogasanlage dar. Konventionelle Biogasanlagen mit einem ähnlichen Durchsatz (ca. 7 t FM/d) und einem BHKW zur Energienutzung liefern aus dem produzierten Methan eine Gesamtenergie von ca. 1.200.000 kWh/a. Der Anteil an elektrischer Energie beträgt dabei rund 550.000 kWh_{el}/a und an thermischer Energie 670.000 kWh_{therm}/a [Keymer et al., 2005]. Vergleicht man nun den er-

warteten Energiegewinn der Modellanlage zur kombinierten H₂- und CH₄-Produktion mit den oben genannten konventionellen Biogasanlagen, so liegt der durchschnittliche Gesamtenergiegewinn von ca. 2.190.000 kWh/a fast doppelt so hoch. Somit scheint die zweistufige Anaerobanlage zur H₂- und CH₄-Produktion das Energiepotential der eingesetzten Substrate im Vergleich zu konventionellen Methananlagen deutlich besser auszunutzen.

Ein weiterer Vorteil der kombinierten H₂- und CH₄-Produktion wird bei der Betrachtung des elektrischen Energiegewinns ersichtlich. So liefert die Wasserstoffstufe mit der nachgeschalteten Methanbildung mit durchschnittlich 1.590.000 kWh_{el}/a rund **2-3 Mal mehr Strom**.

Zusammenfassend kann auf Basis der Bilanzen von Kapitel 8.1 und 8.2 gefolgert werden, dass die zweistufige Produktion von Biowasserstoff und Biomethan neben den ökologischen Vorteilen auch energetisch sinnvoll ist. Im theoretischen Vergleich zur konventionellen Methanerzeugung (ohne Berücksichtigung erforderlicher Wärmemengen und erzielter Untersuchungsergebnisse) kann rund 25 % mehr Strom erzeugt werden. Auch im Vergleich zur Dampfreformierung von Methan zu Wasserstoff liefert die zweistufige H₂- und CH₄-Produktion einen ca. 20 % höheren Austrag an elektrischer Energie (Tab. 8.1 und Tab. 11.6).

Die Berechnung der erwarteten Energiegewinne an einer Modellanlage zur Produktion von Biowasserstoff und Biomethan lieferte einen Gesamtenergiegewinn von 2.190.000 kWh/a (mit Berücksichtigung erforderlicher Wärmeenergien und erzielter Untersuchungsergebnisse). Die dabei produzierte Wärmemenge übersteigt die erforderliche thermische Energie. Der Anteil an elektrischer Energie liegt bei 1.590.000 kWh_{el}/a und übersteigt damit vergleichbare konventionelle Biogasanlagen (ca. 550.000 kWh_{el}/a) deutlich. Somit bietet die zweistufige H₂- und CH₄-Produktion im Vergleich zur konventionellen Methanerzeugung einen deutlich höheren Gesamtenergiegewinn sowie Austrag an Strom, der verglichen mit Wärme multifunktional nutzbar ist bzw. gewinnbringend verkauft werden kann (11,3-20,3 ct/kWh [BMU, 2004]).

8.3 Wirtschaftlichkeit

Das Konzept der kombinierten H_2 - und CH_4 -Erzeugung stellt ein anaerobes Verfahren dar, das prozesstechnisch im Wesentlichen der konventionellen (zweistufigen) anaeroben Vergärung zu Methan entspricht. Somit bietet das Verfahren neben der höheren Gesamtenergie- und Stromproduktion (s. Kapitel 8.1 und 8.2) auch den Vorteil, dass auf die erprobte Technologie der Biogaserzeugung aufgebaut werden kann. Der apparative und monetäre Aufwand entspricht somit etwa dem einer nach dem Stand der Technik gebauten zweistufigen Biogasanlage. Zusätzliche Aufwendungen beschränken sich in erster Linie auf die Wasserstoffaufbreitung und H_2 -Nutzung in Brennstoffzellen. Dafür wird in der folgenden Kostenabschätzung pauschal ein 20 % höherer Kostenaufwand der H_2 - und CH_4 -Erzeugung gegenüber der konventionellen Biogasproduktion angesetzt. Diese Annahme liegt auf der sicheren Seite, da unter Umständen gleiche bzw. sogar niedrigere Kosten im Vergleich zur Biogasproduktion möglich sind (höherer Gesamt- und elektrischer Energieaustrag und kürzere Verweilzeiten der kombinierten H_2 - und CH_4 -Erzeugung, s. Kapitel 8.1-8.2).

Eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsprüfung ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, da sie von vielen Faktoren wie Anlagengröße, Substratart, Aufenthaltszeit, Stromerlöse usw. abhängig ist. So sind beispielsweise eventuelle Kosten für die eingesetzten Substrate, deren Transport und Aufbereitung kaum abschätzbar, da sie stark von der Substratart variieren (kostenneutrale Bioabfälle bis nachwachsende Rohstoffe). Außerdem ist die realistische Abschätzung einiger Parameter momentan noch nicht möglich, wie zum Beispiel die der Brennstoffzellenkosten. Brennstoffzellen sind technisch oft noch nicht voll ausgereift und aufgrund der noch fehlenden Serienproduktion teuer (s. Kapitel 2.6).

Die Kosten einer Biogasanlage ergeben sich im Allgemeinen aus den auf die Nutzungsdauer verteilten Investitionskosten (Abschreibung, Verzinsung) und den laufenden jährlichen Kosten (Substratkosten, Reparatur, Unterhalt, Betriebsmittel und Arbeitseinsatz). Einnahmen sind in erster Linie die monetären Erträge für die Bereitstellung der elektrischen Energie (11,3-20,3 ct/kWh [BMU, 2004]). Unter Umständen können auch Geldeinnahmen für die thermische Energie sowie Effekte der Güllebehandlung (Substituieren von mineralischem Dünger, Dungwertverbesserung usw.) angesetzt werden.

Das dreijährige Biogas-Messprogramm der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) untersuchte 59 Biogasanlagen unter anderem hinsichtlich der Kosten und Wirtschaftlichkeit [FAL, 2005]. Die Mehrzahl der untersuchten Biogasanlagen war mehrstufig (41 % zwei- und 13 % dreistufige), 46 % wurden einstufig betrieben. 16 % der mehrstufigen Anlagen verfügten über eine vorgeschaltete Hydrolysestufe, die restlichen stellten Reaktorkaskaden dar. Die Mehrheit der Anlagen wurde bei einer mesophilen Temperatur betrieben. 5 % der Anlagen wurden thermophil bzw. in einer Kombination aus thermophiler und mesophiler Temperatur betrieben. Die

Arbeitsvolumina lagen zwischen 200-8.000 m³ und die installierte elektrische Leistung zwischen 30-830 kW_{el}. Die Auswertung der Untersuchung ergab durchschnittliche Investitionskosten von 3.200 €/kW_{el} bzw. 440 €/m³ Arbeitsvolumen. Mehrstufige Anlagen waren dabei mit durchschnittlich 463 €/m³ nicht signifikant teurer als einstufige (422 €/m³).

Die Stromgestehungskosten²⁶ lagen bei 75 % der Anlagen zwischen 8-13 ct/kWh_{el}. Dabei hatte die Betriebstemperatur keinen signifikanten Einfluss auf die Kosten. So lag beispielsweise die thermophil betriebene zweistufige Anlage BMP 15 mit Stromgestehungskosten von 11 ct/kWh_{el} im Mittelfeld [FAL, 2005].

Auf Basis dieser Untersuchungsergebnisse konventioneller Biogasanlagen sowie des oben genannten pauschalen Kostenaufschlags von 20 % können für die kombinierte H₂- und CH₄-Erzeugung folgende Kosten angenommen werden:

- Investitionskosten: 4.000 €/kW_{el}²⁷ bzw. 260 €/m³ Arbeitsvolumen²⁸
- Stromgestehungskosten: 13 ct/kWh_{el}²⁹ bzw. 40 ct/Nm³ H₂ bzw. CH₄³⁰

Die Stromgestehungskosten der zweistufigen Anlage zur H₂- und CH₄-Erzeugung können somit mit **13 ct/kWh_{el}** abgeschätzt werden. Ein Kubikmeter des fermentativ erzeugten Biowasserstoffs bzw. Biomethans kostet ca. 40 ct/Nm³.

In der folgenden Tabelle 8.4 werden die Kosten des fermentativ erzeugten Biowasserstoffs mit Literaturangaben sowie anderen H₂-Herstellungsverfahren verglichen. Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert von **13 ct/kWh** bzw. **40 ct/Nm³ H₂** (kleine Anlage, Substratdurchsatz von 1.340 Mg/a, s. Kapitel 8.2) stimmt gut mit einer vergleichbaren Studie zur fermentativen H₂-Erzeugung von Krupp (2007) überein. Dabei wurden abhängig von dem jährlichen Substratdurchsatz Wasserstoffkosten von 23 ct/Nm³ H₂ (6.000 Mg/a) bis 43 ct/Nm³ H₂ (2.000 Mg/a) bestimmt (Tab. 8.4) [Krupp, 2007].

²⁶ Kosten (variable und fixe) pro kWh produzierten Stroms

²⁷ 3.200 €/kW_{el} * 1,2 = 3.840 €/kW_{el} ~ 4.000 €/kW_{el}

²⁸ Wert berechnet auf Basis der Modellanlage (Kap. 8.2, Tab. 8.3): Elektr. Leistung der Anlage:

180 kW_{el}, Arbeitsvolumen: 2.750 m³ ⇒ 4.000 €/kW_{el} * 180 kW_{el} / 2.750 m³ = 260 €/m³

²⁹ Stromgestehungskosten der thermophilen zweistufigen Anlage BMP 15 von 11 ct/kWh_{el} + 20 %

³⁰ Wert berechnet auf Basis der Modellanlage (Kapitel 8.2, Tab. 8.3):

13 ct/kWh_{el} * 4.348 kWh_{el}/d = 565 €/d

mit einer Biogasproduktion von 1.375 Nm³/d (300 Nm³ H₂/d + 1.075 Nm³ CH₄/d) folgt: 40 ct/Nm³.

Tabelle 8.4: Wasserstoffkosten unterschiedlicher Herstellungsverfahren

Herstellungsverfahren	Kosten [ct/kWh ¹⁾]	Kosten [ct/Nm ³ H ₂]	Literaturquelle
Biomassevergasung großtechnisch kleine Anlagen	3 3-10	9 9-30	[Tetzlaff, 2008] [Lehmann, 2001], [Petrovic et al., 2005]
Elektrolyse Wasserkraft Wind Solartherm. Kraftwerk Photovoltaik	7-9 10-23 13-18 21-75	21-27 30-69 39-54 63-225	[Lehmann, 2001], [Nitsch et al., 2001] [Lehmann, 2001], [Nitsch et al., 2001] [Nitsch et al., 2001] [Lehmann, 2001], [Nitsch et al., 2001]
Dampfreformierung aus Erdgas aus Methan	3-8 5-8	9-24 14-25	[Lehmann, 2001], [Petrovic et al., 2005] [Petrovic et al., 2005]
Fermentation zu Bio-H ₂	8-14 13	23-43 40	[Krupp, 2007] vorliegende Arbeit (kleine Anlage)

¹⁾ Heizwert Wasserstoff: 3 kWh/Nm³ H₂

Laut Tabelle 8.4 besitzt der fermentativ erzeugte Wasserstoff zwar deutlich höhere Herstellungskosten als das derzeit kostengünstigste Verfahren (großtechnische Biomassevergasung, 9 ct/Nm³ H₂), kann aber mit den anderen Verfahren wie z.B. der Dampfreformierung durchaus konkurrieren. Die Kosten für Wasserstoff, der mittels Elektrolyse gewonnen wird, übersteigen mit bis zu 225 ct/Nm³ H₂ die Herstellungskosten des fermentativen Biowasserstoffs sogar deutlich.

Es kann somit festgehalten werden, dass vor allem vor dem Hintergrund der weiteren Verknappung und Verteuerung fossiler Energien sowie des kontinuierlichen technischen Fortschritts und der Kostenreduzierung der Brennstoffzellen das Verfahren der fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff und Biomethan einen kosteneffizienten und praktikablen Prozess zur Behandlung organischer Roh- und Reststoffe und zur alternativen Energieerzeugung darstellt. Für die Zukunft kann eine weitere Steigerung der wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit des Energieträgers Wasserstoff (wie auch anderer alternativer Energieträger) prognostiziert werden.

Außerdem bietet die fermentative H₂- und CH₄-Erzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen der Landwirtschaft und Industrie zusätzliche Produktions- und Einkommensalternativen. So können zum einen Reststoffe aus dem Bereich der Agrar- und Lebensmittelindustrie (z.B. Zucker- und Stärkeerzeugung) sowie Überschussprodukte aus der Landwirtschaft sinnvoll und gewinnbringend verwertet werden. Zum anderen können landwirtschaftliche Stilllegungsflächen zum Anbau von nachwachsenden Rohstoffen genutzt werden.

8.4 Großtechnische Umsetzung des Verfahrens zur H₂- und CH₄-Produktion

Auf der Grundlage der Laborergebnisse von Kapitel 4-7 sowie der Energiebetrachtungen (Kapitel 8.1-8.2) sollen in diesem Kapitel abschließend Empfehlungen hinsichtlich einer späteren großtechnischen Umsetzung des Verfahrens zur fermentativen Wasserstoff- und Methanerzeugung gegeben werden.

Die energetische Gegenüberstellung von Kapitel 8.1 hat eindeutig gezeigt, dass die reine H₂-Produktion ohne eine weitere Nutzung der Gärrückstände energetisch ungünstig ist und daher keinen effizienten Prozess zur Energieproduktion darstellt. Somit sollte die fermentative H₂-Produktion immer an eine nachgeschaltete Stufe gekoppelt werden, in der die gebildeten organischen Säuren beispielsweise zu Methan umgesetzt werden. Andere Möglichkeiten zur Verwertung der H₂-Gärrückstände sind die photofermentative H₂-Erzeugung, Einsatz als Co-Substrat in konventionellen Biogasanlagen oder Einsatz als Kohlenstoffquelle in Denitrifikationssystemen (s. Kapitel 7).

Als optimale Prozessparameter für die kontinuierliche **Wasserstoffbildung** können die folgenden Größen festgelegt werden:

- Substrate: Futter-, Zuckerrübe, Mais und Kartoffel bzw. vor allem deren Reststoffe (aus der Verarbeitung bzw. Weiterverarbeitung, z.B. zu Stärke),
- Inokulum: Klärschlamm (hitzevorbehandelt bei 80 °C),
- thermophile Prozesstemperatur: 60 °C
- Nachgeschaltete Methanstufe mit Rückführung eines Teilstroms aus dem CH₄-Reaktorablauf in die H₂-Stufe,
- pH-Regelung auf pH 5-5,5,
- Optimale Verweilzeit HRT: 2 d (Mais) bzw. 3 d (Glucose),
- Optimale Raumbelastung B_R: 12 g oTS Mais/l_R/d (Mais) bzw. 3-5 g oTS/l_R/d (Glucose)

Für die nachgeschaltete **Methanstufe** wurden bislang keine Prozessvariationen zur Festlegung optimaler Größen vorgenommen, so dass im Folgenden nur die bisher untersuchten Parameter aufgelistet werden:

- Substrat: Ablauf der H₂-Stufe (ggf. Zugabe eines Co-Substrats),
- Inokulum: Klärschlamm,
- mesophile Prozesstemperatur: 35 °C,
- Verweilzeit HRT: 20 d,
- Optimierungsmöglichkeiten: Reaktorvolumen (ca. 10 Mal größer als H₂-Stufe), organische Belastung, pH-Regelung, Temperatur, Verweilzeit, Nährstoffe.

Abbildung 8.1 zeigt ein verfahrenstechnisches Fließbild einer möglichen zweistufigen Anaerobanlage zur H_2 - und CH_4 -Produktion. Die Substratzufuhr in den Wasserstoffreaktor erfolgt über die Pumpe P1 aus der Substratvorlage. Über die Pumpen P2 (Lauge) und P3 (Säure) wird der pH-Wert geregelt (Optimum pH 5). Die Pumpe P4 fördert den Ablauf des H_2 -Reaktors in die nachgeschaltete Methanstufe. Ein Teilstrom des CH_4 -Reaktorablaufs wird mittels der Pumpen P5 und P6 in die H_2 -Stufe zurückgeführt, wobei in einer Zwischenstufe die Hitzebehandlung (80 °C, 30 min) zur Inhibierung methanogener Bakterien erfolgt. Der Ablauf des Methanreaktors erfolgt über das Ventil V1. Die Gärrückstände können in vielen Fällen entweder direkt oder nach einer Entwässerung und ggf. Nachbehandlung wieder in der Landwirtschaft oder im Landschaftsbau verwertet werden. Eine Entwässerung der Gärreste könnte auch eine Rückführung der Flüssigphase in die Wasserstoffstufe ermöglichen, mit dem Vorteil eines geringeren Energiebedarfs zur Aufheizung und einer Erhöhung der Pufferkapazität (s. Kapitel 5.2.4.1). Die Feststoffe können als Dünger bzw. Bodenverbesserungsmittel verwertet werden.

Zur Minimierung der erforderlichen Wärmeenergiezufuhr werden zwei Wärmetauscher (WT1 und WT2) angenommen. Der erste Wärmetauscher WT1 erwärmt den Zulaufstrom in die Zwischenstufe aus dem CH_4 -Reaktor (35 °C) mit dem Ablaufstrom des H_2 -Reaktors (60 °C). Der zweite Wärmetauscher WT2 erwärmt den H_2 -Zulauf aus der Substratvorlage (14 °C) mit dem Rezirkulationsstrom (80 °C, s. Kapitel 8.2).

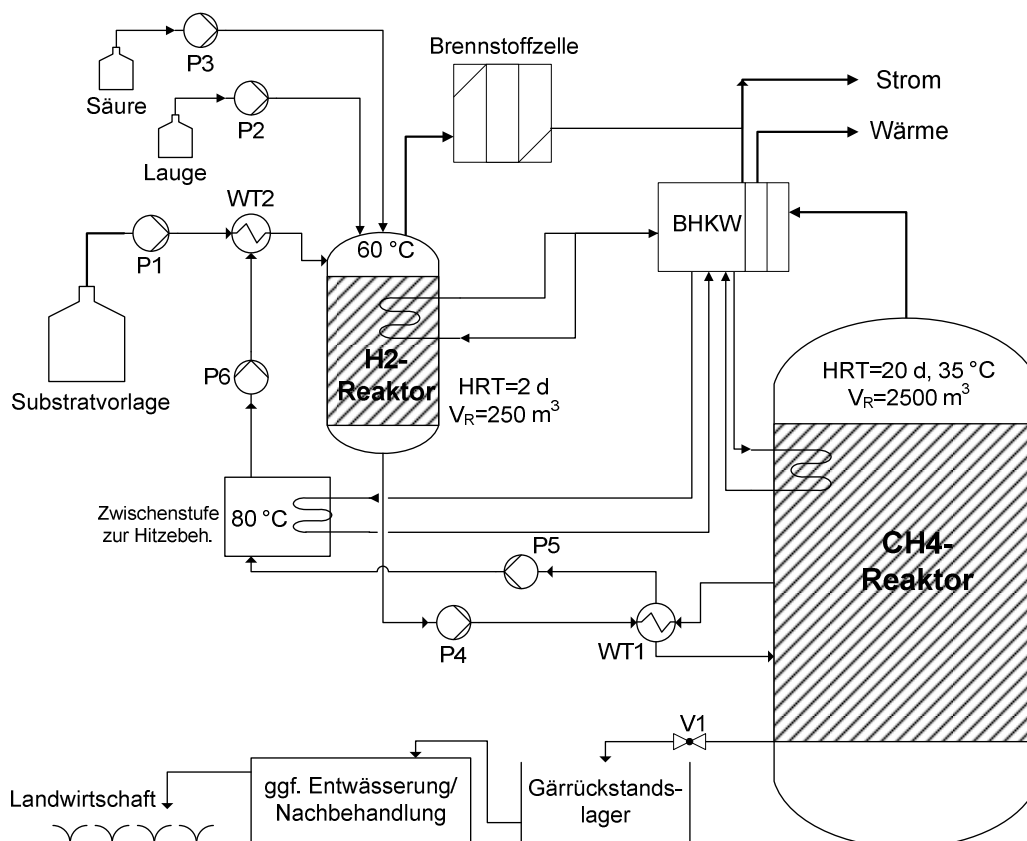


Abbildung 8.1: Verfahrenstechnisches Fließbild einer möglichen zweistufigen Anaerobanlage zur H_2 - und CH_4 -Produktion

Eine weitere Verminderung der erforderlichen Wärmeenergiezufuhr könnte durch den Wegfall der Zwischenstufe zur Hitzebehandlung des Rückführvolumenstroms aus dem CH_4 - in den H_2 -Reaktor erreicht werden. Hierzu müsste eine hinreichend pH-sensitive Bakterienkultur gewährleistet werden, die bei pH 5 unabhängig von einer vorgeschalteten Hitzebehandlung im H_2 -Reaktor nur Wasserstoff produziert. So könnte auf die energieintensive Hitzevorbehandlung verzichtet werden.

Der geringste Energiebedarf bzw. der höchste Energiegewinn könnte erzielt werden, wenn beide Anaerobstufen bei einer mesophilen Temperatur ohne eine zwischengeschaltete Hitzevorbehandlung betrieben würden. Diese Prozessvariante würde den energetisch und prozesstechnisch günstigsten Fall darstellen, da keine Wärmetauscher benötigt werden würden. Wie die mesophile Temperatur die H_2 -Bildung beeinflussen würde und inwieweit sich die fehlende Inhibierung der methanogenen Bakterien auf die Prozessstabilität und Gasausbeute ausüben würde, sollte in weiteren Arbeiten untersucht werden.

Der produzierte Wasserstoff der ersten Anaerobstufe der Anlage kann effizient und emissionsarm in einer Brennstoffzelle (ggf. nach einer Aufreinigung) zu elektrischer Energie umgewandelt und anschließend prozessintern genutzt sowie in das Stromnetz eingespeist werden. Das erzeugte CH_4 -/ CO_2 -Gasgemisch der zweiten Prozessstufe kann nach einer Entfeuchtung entweder direkt oder nach einer Aufreinigung im Blockheizkraftwerk (BHKW) zur Strom- und Wärmeerzeugung genutzt werden. Die erzeugte Wärmeenergie wird in erster Linie prozessintern für die Beheizung der beiden Reaktoren sowie zum Aufheizen der Zwischenstufe genutzt. Überschüssige Wärme und Strom können bei entsprechend vorhandenen Netzen eingespeist werden und so monetäre Gewinne erzielen.

9 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Der Klimawandel und die Endlichkeit fossiler Energieträger machen den Einsatz neuer umweltfreundlicher und nachhaltiger Energieträger dringend notwendig. Auch durch die steigenden Rohstoff- und Energiepreise geraten erneuerbare Energien immer stärker in den Fokus der Öffentlichkeit. Wasserstoff (H_2) kann klimafreundlich und CO_2 -neutral verbrannt oder in energieeffizienten Brennstoffzellen in Strom umgewandelt werden und ermöglicht neben dem stationären Einsatz vielfältige mobile und portable Anwendungen. Daher gilt Wasserstoff als einer der Hauptenergieträger der Zukunft.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Erzeugung von Biowasserstoff im Rahmen der Vergärung untersucht, die im Vergleich zu photofermentativen Verfahren einen geringeren technischen und energetischen Aufwand besitzt und ein breites Spektrum einsetzbarer Substrate bietet. Neben nachwachsenden Rohstoffen und Energiepflanzen können als Substrat auch organische Abfälle eingesetzt werden, so dass eine Kopplung der energetischen Verwertung biogener Reststoffe zu H_2 mit gleichzeitiger Reststoffbehandlung ermöglicht wird. Die gewählte thermophile Prozesstemperatur gewährleistet dabei eine gleichzeitige Hygienisierung.

Hauptziel der Arbeit war die verfahrenstechnische Entwicklung und Optimierung der fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff, so dass aus verschiedenen biogenen Roh- und Reststoffen eine möglichst hohe H_2 -Produktion erreicht wird. Dabei wurden drei Testsysteme eingesetzt, die alle bei 60 °C betrieben wurden. Das Sensomat System (100 ml) wurde diskontinuierlich betrieben und diente in erster Linie zur Untersuchung verschiedener Substrate und Inokula auf ihr Potential zur Wasserstoffbildung. Die Testsysteme ATS (5 l) und CSTR (20 l) erlaubten neben dem Batchbetrieb auch eine kontinuierliche Substratbeschickung, so dass wichtige Prozessparameter (wie Substratbelastung, Verweilzeit usw.) für eine spätere großtechnische Umsetzung des Verfahrens untersucht und optimiert werden konnten.

Neben dem Modellsubstrat Glucose wurden Mais-, Kartoffelstärke, Zucker-, Futter-, Steckrübe, Kartoffel (-schale), Mais sowie Glycerin (als Nebenprodukt der Biodieselherstellung) im Batchbetrieb auf ihr H_2 -Bildungspotential untersucht. Die kontinuierliche Wasserstoffproduktion wurde mit Glucose, Glycerin und Mais untersucht. Zur Animpfung des Prozesses wurde überwiegend ausgefauter Klärschlamm als eine ubiquitäre Mischkultur an Mikroorganismen eingesetzt. Dieser wurde zuvor bei 80 °C hitzevorbehandelt, da aufgrund der Sporenbildung H_2 -produzierender Mikroorganismen (Methanogene bilden keine Sporen) mit dieser Maßnahme die H_2 -Bildung etwa verdoppelt werden konnte. Hinsichtlich der Animpfmenge lieferten die Versuche mit 25 Vol.-% die besten Ergebnisse, so dass diese Klärschlammkonzentration für alle Versuchsreihen gewählt wurde.

Im Rahmen der Arbeit wurden neben der Mischkultur Klärschlamm auch sechs Reinkulturen auf ihr Potential zur H₂-Bildung im Batchbetrieb untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass nur mit dem Stamm *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* (DSMZ 571) eine hohe H₂-Produktion erreicht werden konnte. Vergleicht man diese H₂-Bildung mit Werten bei Animpfung mit Klärschlamm, so liegen sie für Glucose, Zucker- und Futterrübe auf einem leicht niedrigeren bzw. gleichen Niveau. Beim Einsatz von Mais und Glycerin konnte mit der Reinkultur DSMZ 571 hingegen eine ca. 30 % höhere Wasserstoffbildung erzielt werden. Da der Einsatz von Reinkulturen jedoch aufgrund eines deutlich höheren Betriebs- und Kostenaufwands (v.a. Sterilisation aller Anlagenteile sowie der Substrate) nicht praxistauglich erscheint, wird für alle Substrate eine Inokulation des Prozesses mit der Mischkultur Klärschlamm empfohlen.

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen zeigen, dass die höchste H₂-Produktion erwartungsgemäß mit Glucose erreicht wurde, da das Monosaccharid einfach und schnell von den Mikroorganismen abgebaut werden kann. Auffällig bei den Glucose-Versuchen im Batchbetrieb war, dass die höchsten H₂-Umsatzraten von 90 % in dem Testsystem Bioreaktor erzielt wurden, da in diesen Versuchen neben H₂ und CO₂ überwiegend nur Essig- und Buttersäure gebildet wurden. In den Versuchen im Sensomat System sind hingegen signifikante Mengen an Milchsäure gebildet worden, die eine Reduzierung des möglichen H₂-Umsatzes bewirkt. Substrate mit einem hohen Zuckergehalt, wie Glucose und Zuckerrübe, werden von den Mikroorganismen schnell zu Biogas und organischen Säuren abgebaut, der pH-Wert fällt dementsprechend schnell auf Werte < pH 5 ab und der Wasserstoffpartialdruck p_{H₂} des Systems steigt an. Durch das konstante Rühren (100 rpm) im Bioreaktor sowie den kontinuierlichen Abzug des produzierten Biogases wird im Vergleich zum ungerührten und geschlossenen Sensomat System kontinuierlich der gelöste Wasserstoff stärker aus dem System ausgetrieben und somit der Wasserstoffpartialdruck p_{H₂} auf einem niedrigeren Niveau gehalten. Da bei der unerwünschten Milchsäurebildung kein Wasserstoff freigesetzt wird, lagen dementsprechend die H₂-Produktionswerte im Sensomat System bei maximal 221 NI/kg oTS und konnten durch den Einsatz eines Carbonatpuffers auf 266 NI H₂/kg oTS gesteigert werden. Im Bioreaktor mit Regelung auf pH 5 konnte dieser Wert auf 280 NI H₂/kg oTS gesteigert werden und entspricht einem H₂-Umsatz von 90 % (Annahme eines theoretischen Maximums von 2,5 mol H₂/mol Glucose).

Für die untersuchten Polysaccharide Mais- und Kartoffelstärke wurde im Batchbetrieb und mit Klärschlamm als Inokulum vor allem mit Maisstärke eine hohe Biogasproduktion von 190 NI H₂/kg oTS (H₂-Umsatz 55 %) erreicht. Die untersuchten Agrarprodukte zeigten auch hohe H₂-Produktionswerte bis 188 NI H₂/kg oTS. So wurden vor allem aus der Futter- und Zuckerrübe bei pH-Pufferung mit Carbonat hohe Wasserstoffumsatzraten von rund 60 % erzielt. Beim Einsatz von Mais als Substrat wurde der höchste H₂-Umsatz von 57 % (177 NI H₂/kg oTS) mit der Reinkultur DSMZ

571 erreicht. Der fermentative Abbau von Steckrübe und Kartoffel lieferte eine zufriedenstellende Wasserstoffproduktion von rund 150 NI H₂/kg oTS (H₂-Umsatz 46-49 %). Der Bioabfall Kartoffelschale stellt mit 85 NI H₂/kg oTS (H₂-Umsatz 27 %) ebenfalls ein geeignetes Substrat für die Wasserstoffherzeugung dar. Beim Einsatz von Glycerin als Substrat wurde unabhängig von der Art der Animpfung nur eine geringe Wasserstoffproduktion (H₂-Umsatz < 7 %) erzielt, so dass ein weiterer Einsatz von Glycerin als Substrat zur H₂-Erzeugung nicht empfohlen wird. Eventuell ist ein Aufschluss von Glycerin durch höhere Temperaturen oder eine enzymatische Vorbehandlung möglich.

Die Ergebnisse der semikontinuierlichen Versuche belegen eindeutig die Eignung der fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff für den kontinuierlichen Betrieb. Die längste und erfolgreichste semikontinuierliche Versuchsreihe wurde 311 Tage lang betrieben und lieferte beim Einsatz des Substrats Glucose eine hohe maximale (451 NI H₂/kg oTS) bzw. mittlere H₂-Bildung (210 NI H₂/kg oTS). Beim Einsatz feststofffreier Substrate wie Glucose besteht jedoch aufgrund der relativ kurzen (aber aufgrund der Säurebildung erforderlichen) Verweilzeit HRT von 2-3 d die Gefahr einer vermehrten Biomasse- und Nährstoffauswaschung, gefolgt von geringen H₂-Produktionswerten sowie einer erhöhten Prozessinstabilität. Als Gegenmaßnahme sollten daher beim Einsatz von Glucose dem System täglich 4 ml/(l_R*d) an hitzevorbehandeltem Klärschlamm zugegeben werden, um einen Teil der ausgewaschenen Mikroorganismen und Nährstoffe wie Stickstoff zu ersetzen. Bei der kontinuierlichen H₂-Produktion aus Mais als Substrat war hingegen keine zusätzliche Inokulumzugabe erforderlich und die maximal erzielte H₂-Ausbeute von 160 NI H₂/kg oTS lag im Vergleich zum Batchbetrieb rund 20 % höher (Mittelwert 108 NI H₂/kg oTS). Auffallend beim Einsatz von Mais war auch eine geringe Schwankungsbreite der Biogaswerte (± 8 %), was für eine spätere großtechnische Umsetzung des Verfahrens vorteilhaft ist.

Basierend auf den Ergebnissen der dis- und kontinuierlichen Laboruntersuchungen werden somit als Substrate mit dem höchsten H₂-Bildungspotential Futter-, Zuckerrübe, Mais und Kartoffel sowie in erster Linie deren Reststoffe (aus der Verarbeitung bzw. Weiterverarbeitung z.B. zu Stärke) empfohlen.

Als optimale Betriebsparameter für die thermophile H₂-Erzeugung werden auf der Grundlage der kontinuierlichen Versuchsergebnisse die folgenden Größen festgelegt. So sollte die Substratzufuhr regelmäßig (mindestens einmal täglich) erfolgen, um eine stabile Gasbildung zu gewährleisten. Die hydraulische Verweilzeit HRT sollte so gewählt werden, dass zum einen genügend gebildete organische Säuren aus dem System ausgetragen werden, zum anderen eine ausreichende Bakterienpopulation im Reaktor gewährleistet wird. Als optimal hat sich dabei eine Verweilzeit HRT von 2-3 d erwiesen. Trotz einer optimalen Verweilzeit werden jedoch prozessbedingt neben H₂ auch immer organische Säuren gebildet, so dass eine Regelung

auf pH 5-5,5 erfolgen sollte. Die optimale Raumbelastung B_R ist von dem jeweils eingesetzten Substrat abhängig und beträgt $12 \text{ g oTS}/(l_R \cdot d)$ beim Einsatz von Mais bzw. $3-5 \text{ g oTS}/(l_R \cdot d)$ für Glucose. Außerdem wirkt sich eine Kopplung der Wasserstoffstufe mit einer nachgeschalteten CH_4 -Stufe durch Rückführung eines Teilstroms des Methanreaktorablaufs in den H_2 -Reaktor positiv auf die H_2 -Bildung aus. Aufgrund der deutlich höheren Konzentration an Hydrogencarbonat im Methanreaktor ($2.500-7.000 \text{ mg/l}$) als in der H_2 -Stufe ($< 1.000 \text{ mg/l}$), führt die Rückführung eines Teilstroms des Methanreaktorablaufs in den Wasserstoffreaktor zur Steigerung der Pufferkapazität, gefolgt von einer höheren H_2 -Produktion.

Bei der fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff fallen prozessbedingt neben den Gasen H_2 und CO_2 auch immer organische Säuren an, so dass die Wasserstoffherzeugung grundsätzlich als die erste Stufe eines Gesamtkonzepts angesehen werden sollte. Eine Möglichkeit zur Verwertung der Gärrückstände der H_2 -Stufe stellt die nachgeschaltete Vergärung zu Methan dar. Die durchgeführten Methanversuche zeigen, dass die Gärrückstände der Wasserstoffstufe als Substrat für eine nachgeschaltete Methanstufe verwendet werden können. Durch den Abbau der organischen Säuren der H_2 -Stufe zu Methan konnte ein TOC-Abbau von durchschnittlich 82 % und maximal 89 % erreicht werden. Der Abbaugrad der organischen Säuren (VFA) durch die methanogenen Bakterien betrug im Mittel 95 %. Die maximal erzielte Methanbildung lag beim Einsatz von Glucose als Substrat in der H_2 -Stufe bei $0,27 \text{ NI CH}_4/(l_R \cdot d)$ und beim Einsatz von Mais bei $0,43 \text{ NI CH}_4/(l_R \cdot d)$. Diese Werte entsprechen einer zur H_2 -Bildung zusätzlichen hohen Biogasausbeute von bis zu $426 \text{ NI CH}_4/\text{kg oTS}$ (mit Mais) bzw. $683 \text{ NI CH}_4/\text{kg oTS}$ (mit Glucose). Der Methananteil betrug im Mittel 60-70 %.

Die Gegenüberstellung der elektrischen Energiewirkungsgrade hat gezeigt, dass die reine H_2 -Produktion im Vergleich zur konventionellen Methanherzeugung im Rahmen der Vergärung sowie der Dampfreformierung von CH_4 zu H_2 energetisch ungünstiger ist. Werden jedoch die in der H_2 -Stufe gebildeten Säuren in einer nachgeschalteten Anaerobstufe weiter zu Methan abgebaut, steigt der elektrische Gesamtenergiegewinn an. So können bei der kombinierten H_2 - und CH_4 -Produktion im Vergleich zur konventionellen Biogaserzeugung rund 25 % und im Vergleich zur Dampfreformierung rund 20 % mehr Strom erzeugt werden.

Die Bilanzierung der Input- und Outputenergieströme für eine Modellanlage zur kombinierten H_2 - und CH_4 -Produktion (mit Berücksichtigung der erforderlichen Wärmeenergie sowie in Laborversuchen erzielter Biogasproduktionswerte) hat einen Gesamtenergiegewinn von ca. $2.190.000 \text{ kWh/a}$ ergeben, mit einem Anteil an elektrischer Energie von $1.590.000 \text{ kWh}_{el}/a$. Die dabei produzierte Wärmemenge ($5.375 \text{ kWh}_{therm}/d$) übersteigt die erforderliche thermische Energie ($3.716 \text{ kWh}_{therm}/d$). Im Vergleich zu konventionellen Biogasanlagen ähnlicher Größenordnung (Durchsatz $< 9 \text{ t FM/d}$) bietet die zweistufige H_2 - und CH_4 -Produktion somit einen deutlich

höheren Gesamtenergiegewinn sowie Austrag an Strom, der verglichen mit Wärme multifunktional nutzbar ist bzw. gewinnbringend verkauft werden kann. Außerdem bietet der produzierte Wasserstoff den Vorteil einer effizienten und emissionsarmen Nutzung in Brennstoffzellen und ermöglicht vielfältige stationäre, mobile und portable Anwendungen. Die zweistufige Produktion von Biowasserstoff und Biomethan ist somit neben den ökologischen Vorteilen auch energetisch sinnvoll. Außerdem bietet das Verfahren den Vorteil, dass auf die erprobte Technologie der Biogaserzeugung aufgebaut werden kann. Der apparative und monetäre Aufwand entspricht somit etwa dem einer nach dem Stand der Technik gebauten zweistufigen Biogasanlage und kann mit rund 13 ct/kWh_{el} bzw. 40 ct/Nm³ H₂ durchaus mit anderen H₂-Herstellungsverfahren konkurrieren.

Daher stellt das Verfahren der fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff und Biomethan einen kosteneffizienten und praktikablen Prozess zur Behandlung organischer Roh- und Reststoffe und zur alternativen Energieerzeugung dar, insbesondere vor dem Hintergrund der weiteren Verknappung und Verteuerung fossiler Energien sowie des kontinuierlichen technischen Fortschritts und der Kostenreduzierung der Brennstoffzellen. Für die Zukunft kann eine weitere Steigerung der wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit des Energieträgers Wasserstoff (wie auch anderer alternativer Energieträger) prognostiziert werden.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit sollte das Ziel zukünftiger Forschung sein, die kombinierte Produktion von Biowasserstoff und Biomethan im Rahmen der Vergärung weiter in Richtung Marktreife zu forcieren, sprich kontinuierlich arbeitende Anlagen im Pilotmaßstab zu entwickeln. Neben einer hohen Gesamtenergieausbeute aus dem jeweils eingesetzten Substrat ermöglicht eine vernetzte Anlage zur kombinierten H₂- und CH₄-Produktion auch eine variable Rückführung der Gärreste der Methanstufe. Dadurch wird die pH-Pufferkapazität der Wasserstoffstufe verbessert, die H₂-Ausbeute steigt und die Gärrückstände werden weiter zu Methan verwertet.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen somit, dass die biologische Wasserstoffherzeugung im Rahmen der Vergärung in Kombination mit einer nachgeschalteten Methanstufe eine vielversprechende Alternative zur Nutzung fossiler Energieträger bietet. Natürlich könnte der hohe Weltenergiebedarf nicht annähernd durch Biowasserstoff und Biomethan gedeckt werden, doch er kann einen Beitrag zur nachhaltigen Rohstoff- und Energiebereitstellung leisten sowie die Umwelt durch Ressourcenschutz und CO₂-Emissionsverminderung entlasten. Insbesondere für dezentrale Lösungen bietet sich das kombinierte Verfahren der fermentativen H₂- und CH₄-Erzeugung an (vergleichbar mit der heutigen Biogaserzeugung durch Landwirte). Nicht zu vernachlässigen ist auch die Möglichkeit der effizienten, emissionsarmen und vielfältigen Nutzung des Biowasserstoffs in Brennstoffzellen.

10 Literatur

- Agrana (2005): Von der Rübe zum Wiener Zucker – Zahlen und Fakten 2004. Broschüre der AGRANA Beteiligungs-Aktiengesellschaft, Wien, Österreich.
- AGQM (2005): Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. <http://www.agqm-biodiesel.de/>
- Alibardi, L.; Lavagnolo, M.C. (2008): Biological hydrogen production from agricultural waste. Venice 2008; Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice, Italy, 17-20.11.2008, Proceedings.
- Antranikian, G.; Qoura, F.; Haller, I. (2006): Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstoffherzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen. FNR Verbundvorhaben FKZ 22021203, zweiter Zwischenbericht, Teilvorhaben 2, unveröffentlicht.
- Biokraftstoffe (2007): Biokraftstoffseiten der FNR, Stand 31.10.07: www.bio-kraftstoffe.info/cms35/Biokraftstoffe.817.0.html, www.bio-kraftstoffe.info/cms35/Methan-aus-Biogas.841.0.html
- bioSicherheit (2005): Im Rahmen des Projektverbundes Kommunikationsmanagement in der Biologischen Sicherheitsforschung im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) erstellte Website. <http://www.bioSicherheit.de>
- Bischofsberger, W.; Dichtl, N.; Rosenwinkel, K.-H.; Seyfried, C.F.; Bohnke, B. (2005): Anaerobtechnik. Bd. 2., vollständig überarbeitete Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Biol, F. (2008): Die Sirenen schrillen. Gespräch von Astrid Schneider und Fatih Biol. Erschienen in der Zeitschrift „Internationale Politik“, Ausgabe April 2008.
- BMU (2004): Novelle des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG), Überblick über die Regelungen des neuen EEG vom 21. Juli 2004. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit BMU, Z III 1, Juli 2004.
- BMW (2007): Pressemitteilung der BMW AG München.
- BMW (2008): Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie. In: EnergieAgentur.NRW <http://www.energieagentur.nrw.de/infografik/grafik.asp?RubrikID=3273>
- Bockey, D. (2007): Biodiesel – ein Sachstandsbericht und Ausblick. Rapsmarkt mit guten Perspektiven. Zeitschrift „Raps“ (Ausgabe 3/2007)
- Böhnke, B.; Bischofsberger, W.; Seyfried, C.F. (1993): Anaerobtechnik. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- Bursche, W. (2004): Untersuchungen zur biologischen Wasserstoffherzeugung aus verschiedenen biogenen Roh- und Reststoffen. Diplomarbeit am Institut für Abfallwirtschaft, TUHH, unveröffentlicht.
- Cai, M. L.; Liu, J.X.; Wei, Y.S. (2004): Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment. *Environmental Science & Technology*, 38(11), 3195-3202.
- Cann, I.K.O.; Stroot, P.G.; Mackie, K.R.; White, B.A.; Mackie, R.I. (2001): Characterization of two novel saccharolytic, anaerobic thermophiles, *Thermoanaerobacterium polysaccharolyticum* sp. nov. and *Thermoanaerobacterium zeae* sp. nov., and emendation of the genus *Thermoanaerobacterium*. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 51, 293–302.
- Canganella, F., Wiegel, J. (1993): The Potential of Thermophilic Clostridia in Biotechnology. In: Woods, D. R. (Hrsg.): *The Clostridia and Biotechnology*. Butterworth-Heinemann, Stoneham.
- Chen, W.M.; Tseng, Z.-J.; Lee, K.-S.; Chang, J.-S. (2005): Fermentative hydrogen production with *Clostridium butyricum* CGS5 isolated from anaerobic sewage sludge. *Inter. Journal of Hydrogen Energy* 30, S. 1063 – 1070.

- Chin, H.L.; Chen, Z.S.; Chou, C.P. (2003): Fedbatch operation using *Clostridium acetobutylicum* suspension culture as biocatalyst for enhancing hydrogen production. *Biotechnology Progress*, 19(2), S. 383-388.
- Conrad, R., Wetter, B. (1990). Influence of temperature on energetics of hydrogen metabolism in homoacetogenic, methanogenic, and other anaerobic bacteria. *Archives of Microbiology*, 155(1), S. 94-98.
- Conteau, D.: Biological hydrogen production using (extreme) thermophilic microorganisms in a semi-continuous anaerobic testsystem. Diplomarbeit (Universität Savoie, Frankreich) am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Del Din, C. (2005): Fermentative production of biohydrogen from glucose and glycerine using digested sewage sludge as inoculum. Diplomarbeit (Universität von Padua) am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, TUHH, unveröffentlicht.
- Desai, S. G.; Guerinot, M. L.; Lynd, L. R. (2004): Cloning of L-lactate dehydrogenase and elimination of lactic acid production via gene knockout in *Thermoanaerobacterium saccharolyticum* JW/SL-YS485. *Appl Microbiol Biotechnol* 65, S. 600–605.
- Diekert, G., Wohlfarth, G. (1994). Metabolism of homoacetogens. *Antonie van Leeuwenhoek*, V66(1), S. 209-221.
- Dornack, Ch. (2001): Thermophile Vergärung von Mischsubstrat. *Dresdner Berichte* 18, Institut für Siedlungs- und Industrieressourcenwirtschaft, Technische Universität Dresden, 2001, ISSN: 1615-083X.
- DSMZ (2006): Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH. www.dsmz.de
- Dworkin, M.; Falkow, S.; Rosenberg, E.; Schleifer, K.-H.; Stackebrandt, E. (2006): *The Prokaryotes*, 3. Auflage, Bd. 4: Bacteria: Firmicutes, Cyanobacteria. Springer Verlag, New York 2006, ISBN 978-0-387-25494-4.
- DWV (2008): Wasserstoff und Brennstoffzellen 2007. Bericht des Deutschen Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verbandes (DWV) anlässlich seiner Jahrespressekonferenz. <http://www.dwv-info.de/aktuelles/Pressemeldungen/2008/pm0802jb.pdf>
- DWV (2004): Wasserstoff - Der neue Energieträger. Deutscher Wasserstoff-Verband e.V., 22.03.2004.
- Edelmann, W. (2001): Biogaserzeugung und -nutzung. In: Kaltschmitt M., Hartmann, H. (Hrsg.) *Energie aus Biomasse*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2001, S. 641-694.
- EnergieAgentur NRW (2008): Treibstoff Biogas. In: *Innovation & Energie*, Magazin der EnergieAgentur.NRW 03/2008.ISSN 1611-4094
- EU (2008): *research*eu*, Magazin des Europäischen Forschungsraumes. Sonderausgabe März 2008. ISSN 1830-7973.
- FAL (2005): Ergebnisse des Biogas-Messprogramms. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL). Hrsg: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
- Fardeau, M.-L., Ollivier, B., Garcia, J.-L., Patel, B. K. C. (2001): Transfer of *Thermobacteroides leptospartum* and *Clostridium thermolacticum* as *Clostridium stercorarium* subsp. *leptospartum* subsp. nov., comb. nov. and *C. stercorarium* subsp. *thermolacticum* subsp. nov., comb. nov. In: *International Journal of Systematic and Evolutionary Mikrobiology* Bd. 51, 2001, S. 1127–1131.
- FNL (2005): Fördergemeinschaft Nachhaltige Landwirtschaft e.V. <http://www.fnl.de>
- Garche, J. (2001): Wasserstoffspeicherung und Verkehr; Forschungsverbund Sonnenenergie (FVS) Themen.
- García, A.A. (2007): Fermentative hydrogen production with pure and mixed cultures in the Sensomat System. Diplomarbeit an der Politechnischen Universität Valencia Spanien und am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Göller, A.; Nacke, T. (2005): Bio-Trockensubstanzkontrolle - Online-Mikrowellen-Messsystem optimiert Biogaserzeugung. *Wasser, Luft und Boden* 5/2005, S. 52-53.

- Göttel, M.; Gautier, L.; Dhainaut, T.; Posten, C.; Schaub, G. (2005): Fermentative H₂ production from waste and wastewater, a literature survey. Proceedings International Hydrogen Energy Congress an Exhibition IHEC 2005; July 2005; S. 1-4.
- Hallenbeck, P.C. (2004): Fundamentals of the fermentative production of biohydrogen. Proceedings of the 10th World Congress of Anaerobic Digestion, Montreal, Canada, S. 241-248.
- Hallenbeck, P.C. (2005): Fundamentals of the fermentative production of biohydrogen. Water Science & Technology, Vol 52 No 1-2, S. 21–29, IWA Publishing.
- Hernandez Leal, L. (2005): Lab-scale investigations on fermentative production of hydrogen and methane using digested sewage sludge as inoculum: influences of temperature, substrate concentration and steps towards the continuous fermentation. Master Thesis am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, TUHH, unveröffentlicht.
- Hinrichs, R.-A.; Kleinbach, M. (2002): Energy: Its use and the environment. Fort Worth, Harcourt, 3. Ausgabe, ISBN 0-03-031834-3.
- Hoffmann, V.U. (1994): Wasserstoff - Energie mit Zukunft, Teubner Verlag, Leipzig. ISBN:3-519-12547-9.
- Horbelt, R.; Spindle, S. (2000): Die deutsche Küche im 20. Jahrhundert. Von der Mehlsuppe im Kaiserreich bis zum Designerjoghurt der Berliner Republik, Ereignisse, Geschichten, Rezepte. Eichborn Verlag, Frankfurt/M., ISBN: 3821815930.
- Hussy, I.; Hawkes, F.R.; Dinsdale, R.; Hawkes, D.L. (2005): Continuous fermentative hydrogen production from sucrose and sugarbeet. International Journal of Hydrogen Energy 30, S. 471-483.
- Hüsing, B.; Reiß, T. (1993): Biologische Wasserstoffgewinnung: Stand der Forschung, künftige Entwicklung. In: Biologische Wasserstoffgewinnung, (Dr. Hariolf Grupp), ISBN: 3-8249-0150-1
- Jorde, F. (2006): Wasserstoffherzeugung aus Biomasse durch Gärungsprozesse, Laboruntersuchungen unter thermophilen Bedingungen mit Rein- und Mischkulturen. Diplomarbeit (FH Darmstadt) am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, TUHH, unveröffentlicht.
- Jurschik, E.-M. (2007): Optimierung diskontinuierlicher Versuche zur fermentativen Bio-Wasserstoffproduktion, sowie Aufbau und Inbetriebnahme eines Bio-Methanreaktors. Diplomarbeit (TU Dresden) am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Kalb, S. (2005): Laboruntersuchungen zur fermentativen Erzeugung von Wasserstoff und Methan mit ausgefaultem Klärschlamm als Inokulum. Bachelor Thesis (FH Furtwangen) am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Kaltschmitt, M.; Hartmann, H. (2001): Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, ISBN: 3540648534.
- Kaltwasser, B.J. (1980): Biogas. Bauverlag, Wiesbaden Berlin.
- Kataoka, N.; Miya, A.; Kiriya, K. (1997): Studies on hydrogen production by continuous culture system of hydrogen-producing anaerobic bacteria. Water Science and Technology, 36(6-7), S. 41-47.
- Keymer, U.; Reinhold, G. (2005): Grundsätze bei der Projektplanung. In: Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung. Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe FNR, Gülzow, ISBN 3-00-014333-5.
- Klingeberg, M., Hippe, H., Antranikian, G. (1990): Production of novel pullulanases at high concentrations by two newly isolated thermophilic clostridia. In: FEMS Microbiology Letters. 69. Elsevier, S. 145–152.
- Klose M.C. (2000): Fermentation mit In-situ-Extraktion und In-situ-Elektroextraktion. Dissertation am Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik, Fakultät für Maschinenwesen, TU München <http://tumb1.biblio.tu-muenchen.de/publ/diss/mw/2000/klose.pdf>
- Ko, I. B.; Noike, T. (2004): Continuous hydrogen production from the glucose by a two-stage system in the non-sterilization culture. 15th World Hydrogen Energy Conference, Japan.
- Köberle, E. (1995): Verstromung von Biogas in BHKW. Tagungsband zur Biogastagung, 03.-06.01.1995, Weckelweiler.

- Koepf-Bank, H.J. (1989): Mikrobiologische Grundlagen des anaeroben Abbaus organischer Substanzen. In: Thomé-Kozmiensky K. J. (Hrsg.) Biogas. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin.
- Kraemer, J.T.; Bagley, D.M. (2007): Improving the yield from fermentative hydrogen production. In: *Biotechnology Letters* 29/2007, February, S. 685–695.
- Kraus, S. (2003): Biologische Erzeugung von Wasserstoff im Rahmen der anaeroben Vergärung – Untersuchungen im Labormaßstab. Diplomarbeit am Institut für Abfallwirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Krupp, M. (2007): Biohydrogen production from organic waste and wastewater by dark fermentation – a promising module for renewable energy production. Dissertation an der Universität Duisburg-Essen, Schriftenreihe: Forum Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft Universität Duisburg-Essen, Aachen, Shaker Verlag, ISBN 3-8322-6478-7
- Landvolk (2006): Weizen ist die Nummer eins auf Deutschlands Feldern. Fördergemeinschaft Nachhaltige Landwirtschaft e.V.
<http://www.fnl.de/landwirtschaft/jahreszeitenkalender/jahreszeitenkalender-monate/detailansicht-kalender/article/weizen-ist-die-nummer-eins-auf-deutschlands-feldern/321.html>
- Lay, J.J.; Fan, K.S., Chang, J.; Ku, C.H. (2003): Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat-shock digested sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(12), S. 1361-1367.
- Lehmann, J. (2001): Costs and niches – hydrogen prices today. Hypothesis IV, Stralsund, 10.-14.09.2001. In: Geitmann, S. (2004): Wasserstoff & Brennstoffzellen - Die Technik von morgen. ISBN 978-3-937863-04-7, Hydrogeit Verlag.
- Le Ruyet, P., Dubourguier, H. C., Albagnac, G., Prensier, G. (1985): Characterisation of *Clostridium thermolacticum* sp. nov., a hydrolytic thermophilic anaerobe producing high amounts of lactate. In: *Systematic and Applied Microbiology* Bd. 6, S. 196–202.
- Lin, C.-Y.; Chang, R.-C. (2004a): Fermentative hydrogen production at ambient temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004), S. 715-720.
- Lin, C.Y.; Lay, C.H. (2004b): Effects of carbonate and phosphate concentrations on hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004), S. 275-281.
- Liu, H.; Fang, H. H. P. (2003): Hydrogen production from wastewater by acidogenic granular sludge. *Water Science and Technology*, 47(1), S. 153-158.
- Logan, B.E.; Oh, S.-E.; Kim I.S.; van Ginkel, S. (2002): Biological Hydrogen Production measured in batch anaerobic respirometers. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2530-2535.
- Maurer; Winkler (1982): Biogas. Theoretische Grundlagen Bau und Betrieb von Anlagen. KWK Aktuell 31. C.F. Müller Verlag, Karlsruhe.
- Meier, T. (2008): Strategien zur Optimierung der fermentativen Biowasserstoffherzeugung unter semi-kontinuierlicher Substratzufuhr. Diplomarbeit am Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft, Gruppe Biokonversion und Emissionsminderung, TUHH, unveröffentlicht.
- Meyer, M., Rechtenbach, D., Stegmann, R. (2006): Fermentative Produktion von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen. 5. Fachtagung Anaerobe biologische Abfallbehandlung, Dresden 2006, Proceedings.
- Mizuno, O.; Ohara, T.; Shinya, M.; Noike, T. (2000a): Characteristics of hydrogen production from bean curd manufacturing waste by anaerobic microflora. *Waste Science and Technology* Vol 42, Nos 3 - 4, S. 345 – 350.
- Mizuno, O.; Dinsdale, R.; Hawkes, F.R.; Hawkes, D.L.; Noike, T. (2000b): Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging. *Bioresource Technology* 73, S. 59-65.
- Möhlen, F. (2008): Planung, Aufbau und Inbetriebnahme einer zweistufigen Versuchsanlage mit Perkolationstufe zur Erzeugung von Wasserstoff aus Maissilage. Diplomarbeit am Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft, Gruppe Biokonversion und Emissionsminderung, TUHH, unveröffentlicht.

- Mojen, A.M. (2007): Laboruntersuchungen im Sensomat-System zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff unter Einsatz der Reinkultur *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum*. Studienarbeit am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Morimoto, M.; Atsuko, M.; Atif, A.A.Y.; Ngan, M.A.; Fakhru'l-Razi, A.; Iyuke, S.E.; Bakir, A.M. (2004) : Biological production of hydrogen from glucose by natural anaerobic microflora. International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004), S. 709-713.
- Niebaum, A.; Döhler, H. (2005): Modellanlagen. In: Handreichung Biogasgewinnung und –nutzung. Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe FNR, Gülzow, ISBN 3-00-014333-5.
- Nitsch, J.; Rösch, C. (2001): Schlüsseltechnologie Regenerative Energien. Teilbericht im Rahmen des HGF-Verbundprojekts „Global zukunftsfähige Entwicklung – Perspektiven für Deutschland. DLR Stuttgart, ITAS (FZ Karlsruhe). In: Nitsch, J.; Fishedick, M.: Eine vollständig regenerative Energieversorgung mit Wasserstoff – Illusion oder realistische Perspektive? Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR).
- Noike, T.; Mizuno, O. (2000): Hydrogen fermentation of organic municipal wastes. Water Science and Technology, 42(12), S. 155-162.
- Noike, T.; Takabatake, H.; Mizuno, O.; Ohba, M. (2002): Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria. Int. J. Hydrogen Energy, 27, S. 1367-1371.
- NZZ (2007): Chemikalien aus der Bioraffinerie - Nachwachsende Rohstoffe als Ausgangsmaterial für die organischen Grundstoffe der chemischen Industrie. Neue Zürcher Zeitung, 21.11.2007.
- Petrovic, T. J.; Wagner, H.-J.; Lente, A.; Krupp, M.; Widmann, R. (2005): Photobiologische Wasserstoffherzeugung durch Mikroalgen – Beschreibung konkurrierender Systeme zur H₂-Erzeugung. Förderungskennziffer: 85.65.69-T-170, Stärkung der technologischen Position an den Ruhruniversitäten, Teilprojekt 8, ef.Ruhr Forschungs-GmbH.
- Plath, M. (2006): Untersuchung und Optimierung der diskontinuierlichen Erzeugung von Biowasserstoff in dem Testsystem ATS unter Einsatz von Klärschlamm und Glucose. Studienarbeit am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, TUHH, unveröffentlicht.
- Radtke, A. (2006): Inbetriebnahme und Testbetrieb im Bioreaktor zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff. Diplomarbeit (FH Bremen) am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft, TUHH, unveröffentlicht.
- Rank, P. (2002): Wartung und Service an biogasbetriebenen Blockheizkraftwerken. Biogas Journal Nr. 2. In: Handreichung Biogasgewinnung und –nutzung. Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe FNR, Gülzow, ISBN 3-00-014333-5, 2005.
- Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2005): Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstoffherzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen. Erster Jahresbericht (01.10.2004 – 31.09.2005) zum Forschungsvorhaben, gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., im Auftrag des BMELV, FKZ 22021203, unveröffentlicht.
- Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2006): Fermentative production of biohydrogen from organic raw and waste materials. International Conference Orbit 2006, Weimar, Biological Waste Management, From Local to Global, Proceedings, S. 869-877.
- Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2007): Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstoffherzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen. Dritter Jahresbericht (01.10.2006 - 30.09.2007) zum FNR-Forschungsvorhaben, gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., FKZ 22021203, unveröffentlicht.
- Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2008): Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstoffherzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen. Abschlussbericht (01.10.2004 – 31.03.2008) zum Forschungsvorhaben, gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., im Auftrag des BMELV, FKZ 22021203, unveröffentlicht.
- Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2008): Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff und Biomethan. In: Beiträge zur Abfallwirtschaft / Altlasten, Band 57, 6. Fachtagung Anaerobe biologische Abfallbehandlung, Dresden, 23./24.09.08, Proceedings, S. 195-204, ISBN 978-3-934253-49-0.
- Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2008): (Dis-) continuous production of biohydrogen from organic raw and waste materials by fermentation. H2Expo 2008, International Conference and

- Trade Fair on Hydrogen and Fuel Cell Technologies, 22.-23.10.2008, Hamburg, Proceedings-CD.
- Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2008): (Dis-) continuous production of biohydrogen and biomethane from organic raw and waste materials by fermentation. Venice 2008; Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice, Italy, 17-20.11.2008, Proceedings.
- Reiß, T.; Hüsing, B. (1993): Biologische Wasserstoffgewinnung – Forschungsperspektiven und Technikfolgen. Verlag TÜV Rheinland, Köln, ISBN 3-8249-0150-1.
- Riessen, S., Antranikian, G. (2001): Isolation of *Thermoanaerobacter keratinophilus* sp. nov., a novel thermophilic, anaerobic bacterium with keratinolytic activity. *Extremophiles* 5: S. 399-408.
- Rösch, Ch. (1999): Energetische Nutzung von Biomasse mit Brennstoffzellen, Grundlagen und Systeme. In: Gülzower Fachgespräche „Energetische Nutzung von Biomasse in Brennstoffzellen“. Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow.
- Rogers, P.; Gottschalk, G. (1993): Biochemistry and Regulation of Acid and Solvent Production in Clostridia. In: Woods, D. R. (Hrsg.): *The Clostridia and Biotechnology*. Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1993.
- Schaab, R.; Gerwe, M. (2001): Einsatz von Klärgas in Brennstoffzellen. VDI Wissensforum „Einsatz von Biomasse in Anlagenkonzepten für erneuerbare Energien“, 11./12. Okt. 2001, Freiburg.
- Scheffler, U.; Lalowski, K. (2007): Planung und Konzeption einer zweistufigen Anlage zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff und Biomethan. Studienarbeit am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Schindler, J.; Wurster, R.; Zerta, M.; Landinger, H.; Schmidt, P.; Weindorf, W.; Blandow, V. (2008): Wasserstoff und Brennstoffzellen – Starke Partner erneuerbarer Energiesysteme. Herausgeber: Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband (DWV) und European Hydrogen Association (EHA).
- Schlegel, H.G. (1992): *Allgemeine Mikrobiologie*. 7. Auflage, Göttingen.
- Schlünder, E.-U. (1991): *Einführung in die Wärmeübertragung*, 7. überarbeitete Auflage Vieweg, Braunschweig.
- Schmersahl, R.; Ellner, J.; Scholz, V. (2007): Dampfreformierung von Biogas für PEM-Brennstoffzellen. Freiburger Forschungsforum – 58. Berg- und Hüttenmännischer Tag, TU Bergakademie Freiberg, 13.-15. Juni 2007.
- Schön, M. (1994): Verfahren zur Vergärung organischer Rückstände in der Abfallwirtschaft. *Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis*, Bd. 66, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Shin, H.-S.; Youn, J.-H.; Kim, S.-H. (2004): Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004), S. 1355-1363.
- Shiva, V. (2008): Die Herausforderung der Zeit nach dem Erdöl. In *research*eu*, Magazin des Europäischen Forschungsraumes. Sonderausgabe März 2008. ISSN 1830-7973, S. 4-8.
- Statistisches Bundesamt (2005): Statistisches Bundesamt Deutschland
<http://www.destatis.de/>
- Strube, S. (2006): Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff – Stand internationaler Forschungsaktivitäten. Studienarbeit am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Susanto, A. (2004): Preliminary Studies on Biohydrogen Production by Thermophilic Fermentation using Digested Sewage Sludge as Inoculum. Master Thesis am Institut für Abfallwirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Taguchi, F.; Yamada, K.; Hasegawa, K.; TakiSaito, T.; Hara, K. (1996): Continuous hydrogen production by *Clostridium* sp strain no 2 from cellulose hydrolysate in an aqueous two-phase system. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 82(1), S. 80-83.
- TAZ (2004): Glycerin ist kein Abfall. *Die Tageszeitung (TAZ)*, 22.11.2004
- Tecson (2009): TECSON-DIGITAL. Weltmarktpreise für Rohöl.
<http://www.tecson.de/prohoel.htm>

- Tetzlaff, K.-H. (2008): Ein Ausweg aus der Öl-, Klima-, und Kostenfalle: Bio-Wasserstoff.
<http://www.bio-wasserstoff.de/h2/index.html>
- Thauer, R. (1976): Limitation of microbial H₂-formation via fermentation. In: Microbial Energy Conversion, Schlegel N.G., Barnea J., ISBN: 0080217915.
- Trommler, H. (2007): Laboruntersuchungen im Sensomat-System zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff unter Einsatz der Reinkulturen *Thermoanaerobacter thermohydrosulfuricus*, *Clostridium stercorarium* subsp. *thermolacticum*. Studienarbeit am Institut für AbfallRessourcen-Wirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Ueno, Y.; Kawai, T.; Sato, S.; Otsuka, S.; Morimoto, M. (1995): Biological Production of Hydrogen from Cellulose by Natural Anaerobic Microflora. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 79(4), 395-397.
- Ueno, Y.; Otsuka, S.; Morimoto, M. (1996): Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 82(2), S. 194-197.
- UFOP (2005): Statusbericht Biodieselproduktion und Vermarktung in Deutschland 2005. Hrsg.: Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V. (UFOP), Berlin.
- VDI 4630 (2004): Vergärung organischer Stoffe. VDI-Richtlinien, Entwurf 4630, Verein Deutscher Ingenieure VDI, Düsseldorf, August 2004.
- Vahrenholt, F. (1999): Globale Markenpotentiale für erneuerbare Energien. Deutsche Shell AG.
- Van Ginkel, S.; Sung, S.; Lay, J.J. (2001): Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration. *Environmental science and technology*, S. 4726-4730.
- Van Ginkel, S. W.; Logan, B. (2005): Increased biological hydrogen production with reduced organic loading. *Water Research*, 39(16), S. 3819-3826.
- Van Niel, E.W.J. van; Budde, M.A.W.; Haas, G.G. de; Wal, F.J. van der; Claassen, P.A.M.; Stams, A.J.M. (2002): Distinctive properties of high hydrogen producing extreme thermophiles, *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* and *Thermotoga elfii*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 27, S. 1391-1398.
- Von Borstel, T. (2006): Laboruntersuchungen im Sensomat-System zur fermentativen Erzeugung von Biowasserstoff unter Einsatz von Reinkulturen. Studienarbeit am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Wassong, J. (2008): Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff im semikontinuierlichen Versuchsaufbau. Studienarbeit am Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der TUHH, unveröffentlicht.
- Wellinger, A.; Baserga, U.; Edelmann, W.; Egger, K.; Seiler, B. (1991): *Biogas-Handbuch, Grundlagen – Planung – Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen*. Verlag Wirz – Aarau.
- Wu, S.-Y.; Lin, C.-N.; Chang, J.-S.; Chang, J.-S (2005): Biohydrogen production with anaerobic sludge immobilized by ethylene-vinyl acetate copolymer. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005), S.1375-1381.
- Yokoi, H.; Saitsu, A.; Uchida, H.; Hirose, J.; Hayashi, S.; Takasaki, Y. (2001): Microbial hydrogen production from sweet potato starch residue. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 91(1), S. 58-63.
- ZFT (2008): Zuckerforschung Tulln Gesellschaft m.b.H., Stärketechnologie
<http://www.zuckerforschung.at/>
- Zurawski, D.; Susanto, A.L.; Stegmann, R. (2004a): Fermentative Erzeugung von Bio-Wasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen. In: Proceedings (CD-ROM) des 10. Internationalen Kongresses für nachwachsende Rohstoffe und Pflanzenbiotechnologie NAROSSA, 07.-08.06.04, Magdeburg.
- Zurawski, D.; Susanto, A.L.; Stegmann, R. (2004b): Sind Bioabfälle und Energiepflanzen zur biologischen Wasserstoffherstellung geeignet? In: Schriftenreihe des ANS, 65. Informationsgespräch des ANS e.V. „EEG und Emissionshandel – Neue Chancen für Biomassennutzung und Abfallwirtschaft“, Herausgeber: K. Fricke, G. Kosak, R. Wallmann, J. Fischer, H. Vogtman, 06.-07.12.04, Braunschweig, S. 189-200, ISBN 3-935974-06-X.

Zurawski, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2005): Fermentative production of biohydrogen from biowaste using digested sewage sludge as inoculum. In: Proceedings of Sardinia 2005 - Tenth International Waste Management and Landfill Symposium. Cossu, R.; Stegmann, R. (Hrsg.). CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre. S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.

11 Anhang

11.1 Testsysteme

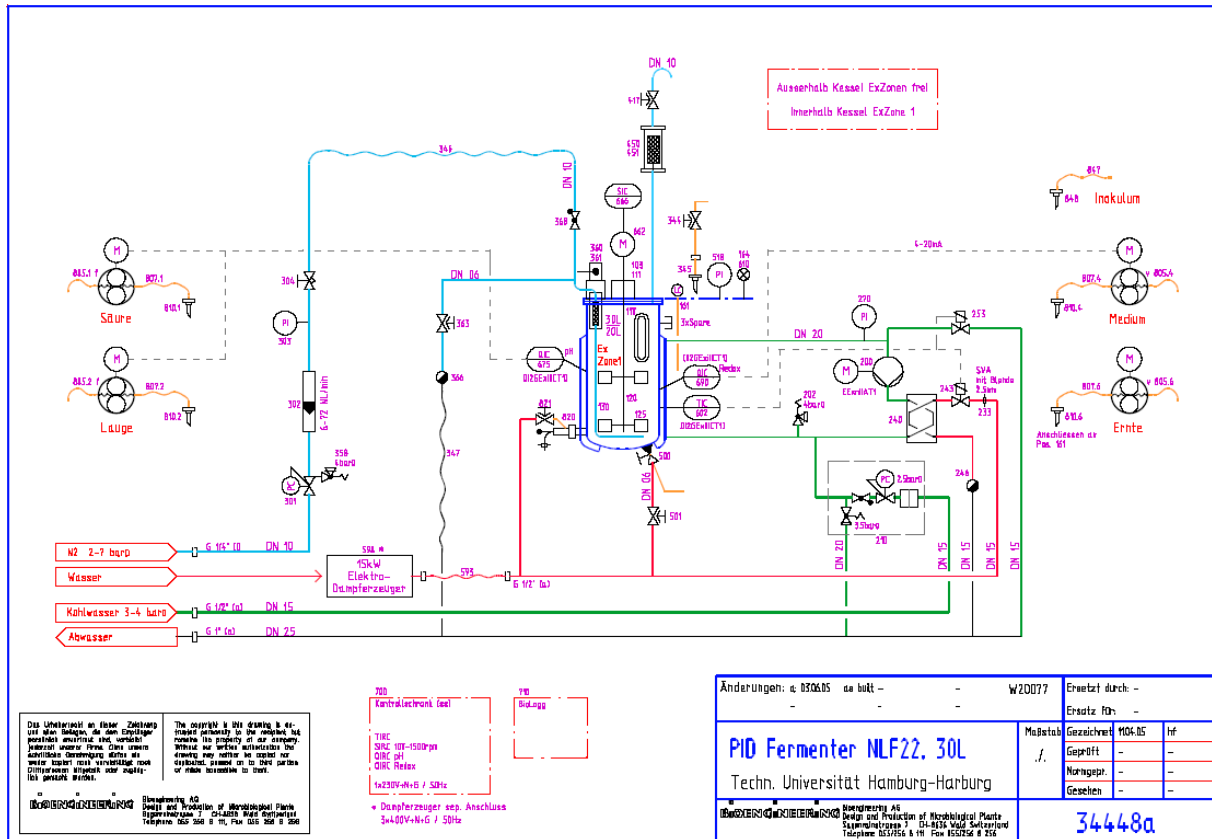


Abbildung 11.1: Schema des Anaerob-Bioreaktors CSTR und der Regelung (PID)

Tabelle 11.1: Zusammensetzung der verwendeten Nährmedien

Inokulum	DSMZ 14007 DSMZ 568	DSMZ 2910	DSMZ 7021 DSMZ 571 Isolat A61G
Nährmedium	KM ¹⁾	326	modif. 61 ²⁾
NaCl	3,0 g	2,25 g	-
K ₂ HPO ₄	3,5 g	0,348 g	-
NaH ₂ PO ₄ x 1 H ₂ O	0,8 g	-	-
MgSO ₄ x 1 H ₂ O	0,1 g	0,5 g	-
CaCl ₂ x 2 H ₂ O	0,05 g	0,25 g	-
FeCl ₃ x 6 H ₂ O	0,01g	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,5 g	-	-
SrCl ₂ x 6 H ₂ O	0,03 g	-	-
H ₃ BO ₄	0,03 g	-	-
Na ₂ WO ₄ x 2 H ₂ O	0,03 g	-	-
Hefeextrakt	1,0 g	0,5 g	1,0 g
Peptone	1,0 g	-	-
SL 141 (Spurenelemente)	1,0 ml	2,2 ml	-
Vitamin 141	1,0 ml	2,2 ml	-
Resazurin (Redox-Indikator)	1 mg	1 mg	1 mg
H ₂ O _{dest.}	1000 ml	1000 ml	1000 ml
Cystein	0,3 g	0,3 g	-
NaHCO ₃	1,0 g	0,85 g	-
FeSO ₄ x 7 H ₂ O	-	0,002 g	-
NH ₄ Cl	-	0,5 g	-
KH ₂ PO ₄	-	0,227 g	-
Trypton	-	-	2,0 g
Saccharose	-	-	2,0 g
Na ₂ SO ₃	-	-	0,2 g
Na ₂ S ₂ O ₃	-	-	0,05 g

¹⁾ KM=Komplexmedium²⁾ Modifiziertes Medium DSMZ 61

11.2 Semikontinuierliche H₂-Versuche im ATS

Tabelle 11.2: Übersicht semikontinuierlicher Versuche V1 und V2 im ATS ($V_R = 5$ l, Inokulum: Klärschlamm, 60 °C)

Versuch	Substratart	Zeitraum [d]	B_R [g/(l _R *d)]	HRT [d]	$Q_{zu} = Q_{ab}$ [l/d]
ATS V1 Rk1	Glucose	1 - 8	1	25	0,2
		9 - 15	2	25	0,2
		16 - 18	3	25	0,2
		19 - 29	3	10	0,5
ATS V1 Rk2	Glucose	1 - 8	1	25	0,2
		9 - 15	2	25	0,2
		16 - 18	3	25	0,2
		19 - 23	3	10	0,5
		24 - 29	4	10	0,5
ATS V1 Rk3 + Rk4	Glycerin	1 - 10	12	25	0,2
		11 - 18	13	25	0,2
		19 - 23	13	10	0,5
		24 - 29	14	10	0,5
ATS V2 Rk1 + Rk2 ¹⁾	Glucose	1 - 6	1	12,5	0,4
		7 - 33	1	5	1,0
		34 - 42	2	5	1,0
		43 - 63	2 ²⁾	5 ²⁾	1,0 ²⁾
		64 - 106	2 ²⁾	3,3 ²⁾	1,5 ²⁾
ATS V2 Rk3 + Rk4 ¹⁾	Glycerin	1 - 6	12	12,5	0,4
		7 - 33	12	5	1,0
		34 - 42	13	5	1,0
		43 - 63	13 ²⁾	5 ²⁾	1,0 ²⁾
		64 - 106	13 ²⁾	3,3 ²⁾	1,5 ²⁾

¹⁾ Einsatz von Jura Perlen als pH-Puffer ab dem 14. Versuchstag

²⁾ Substratbeschickung und Abzug nur 2 x pro Woche

Tabelle 11.3: Übersicht des semikontinuierlichen ATS-Versuchs V3 ($V_R=5$ l, Inokulum 25 % Klärschlamm, 60 °C, Glucose, HRT = 3,3 d, $Q_{zu}=Q_{ab} = 1,5$ l/d)

Versuch	Zeitraum [d]	B_R [g/(l \cdot d)]	Klärschlamm-Zugabe [ml/(l \cdot d)]	pH-Puffer/Einstellung
ATS V3 Reaktor 1	1-15 (Startphase)	1 ¹⁾		ohne
	16-87	2		
	90-106	1		
	83-87		6	
	90-94		2	
	97-106		4	
ATS V3 Reaktor 2	1-15 (Startphase)	1 ¹⁾		Jura Perls
	16-29	2		
	30-77	3		
	78-87	5		
	90-94	1		
	83-87 90-92		6 2	
ATS V3 Reaktor 3	1-15 (Startphase)	1 ¹⁾		pH manuell
	16-77	2		
	78-87	3		
	90-106	1		
	83-87		6	
	90-94 97-106		2 4	
ATS V3 Reaktor 4	1-15 (Startphase)	1 ¹⁾		Jura Perls
	16-29	2		
	30-77	3		
	79-87	4		
	90-92	1		
	83-87 90-92		6 2	

¹⁾ Substratbeschickung während der Startphase nur am 1, 7 und 14 Tag, Austauschrate an Tag 7 und Tag 14 500 ml

²⁾ doppelte Substratzugabe (4 g/l) an Tag 4, 7, 11, 18, 23

³⁾ doppelte Substratzugabe (6 g/l) an Tag 25, 32, 39

⁴⁾ doppelte Substratzugabe (8 g/l) an Tag 53, 61

⁵⁾ erhöhte Klärschlammzugabe 4 ml/l an Tag 17 und 22, 8 ml/l Tag 24

⁶⁾ erhöhte Klärschlammzugabe 8 ml/l Tag 24

Tabelle 11.4: Übersicht des semikontinuierlichen ATS-Versuchs V4 ($V_R=5$ l, Inokulum 25 % Klärschlamm, 60 °C, Glucose, HRT = 3,3 d⁴⁾, $Q_{zu}=Q_{ab} = 1,5$ l/d⁴⁾)

Versuch	Zeitraum [d]	B_R [g/(l ^R *d)]	Klärschlamm-Zugabe [ml/(l*d)]	pH-Puffer/Einstellung
ATS V4 Reaktor 1	0-2 (Startphase)	2	1 ⁵⁾ (Tag 7-30) 3 ⁵⁾ (Tag 31-311)	Jura Perlen
	3-24	2 ¹⁾		
	25-49	3 ¹⁾		
	50-78	4 ¹⁾		
	79-134	5 ¹⁾²⁾		
	135-160	6 ¹⁾		
	161-181	7 ¹⁾		
	182-202	8 ¹⁾		
	203-223	9 ¹⁾³⁾		
	224-237	10 ¹⁾²⁾		
	238-241	9		
	242-248	7 ¹⁾		
	249-295	5 ¹⁾		
	296-311	2,5 ⁴⁾		
ATS V4 Reaktor 2	0-2 (Startphase)	2	2 ⁵⁾ (Tag 7-30) 4 ⁵⁾ (Tag 31-311)	Jura Perlen
	3-24	2 ¹⁾		
	25-49	3 ¹⁾		
	50-78	4 ¹⁾		
	79-134	5 ¹⁾²⁾		
	135-160	6 ¹⁾		
	161-181	7 ¹⁾		
	182-202	8 ¹⁾		
	203-223	9 ¹⁾³⁾		
	224-237	10 ¹⁾²⁾		
	238-241	9		
	242-248	7 ¹⁾		
	249-295	5 ¹⁾		
	296-311	2,5 ⁴⁾		
ATS V4 Reaktor 3	0-1 (Startphase)	2	1 ⁵⁾ (Tag 7-30) 3 ⁵⁾ (Tag 31-311)	pH manuell
	2-24	2 ¹⁾		
	25-49	3 ¹⁾		
	50-78	4 ¹⁾		
	79-134	5 ¹⁾²⁾		
	135-160	6 ¹⁾		
	161-181	7 ¹⁾		
	182-202	8 ¹⁾		
	203-223	9 ¹⁾³⁾		
	224-237	10 ¹⁾²⁾		
	238-241	9		
	242-248	7 ¹⁾		
	249-295	7 ¹⁾		
	296-311	3,5 ⁴⁾		
ATS V4	0-1 (Startphase)	2		pH manuell

Reaktor 4	2-24	2 ¹⁾	2 ⁵⁾ (Tag 7-30)	
	25-49	3 ¹⁾	4 ⁵⁾ (Tag 31-64)	
	50-78	4 ¹⁾	5 ⁵⁾ (Tag 65-311)	
	79-134	5 ¹⁾²⁾		
	135-160	6 ¹⁾		
	161-181	7 ¹⁾		
	182-202	8 ¹⁾		
	203-223	9 ¹⁾³⁾		
	224-237	10 ¹⁾²⁾		
	238-241	9		
	242-248	7 ¹⁾		
	249-295	7 ¹⁾		
	296-311	3,5 ⁴⁾		

¹⁾ doppelte Substratzugabe an den Tagen 4, 7, 11, 18, 23, 25, 32, 39, 53, 61, 66, 73, 80, 87, 94, 115, 122, 129, 136, 143, 150, 157, 164, 171, 178, 185, 192, 206, 213, 220, 234, 241, 248, 255, 262, 269, 276, 283, 290

²⁾ dreifache Substratzugabe an den Tagen 99, 108, 227

³⁾ anderthalbfache Substratzugabe am Tag 218

⁴⁾ Substratzugabe alle zwei Tage (Mo, Mi und Fr), HRT=6,6 d, $Q_{zu}=Q_{ab}=0,75$ l/d

⁵⁾ doppelte Klärschlammzugabe an den Tagen 17, 22, 24, 253, 255, 269, 283, 311 (nur R2)

Tabelle 11.5: Übersicht des semikontinuierlichen ATS-Versuchs V5 ($V_R = 5$ l, Inokulum 25 % hitzevorbehandelter Klärschlamm, 60 °C, Glucose, 700g Jura Perlen, HRT = 3,3 d, $Q_{zu} = Q_{ab} = 1,5$ l/d)

Versuch	Zeitraum [d]	B_R [g/(l ^R *d)]	Klärschlamm-Zugabe [ml/(l*d)]	pH-Puffer und Zugaben
ATS V5 Reaktor <u>1</u> + 2	0-3 (Startphase)	2	2	Jura Perlen + Füllkörper
	4-15	2 ¹⁾		
	16-35	3 ¹⁾		
	36-63	4 ¹⁾		
	64-77	4,5 ¹⁾		
	78-207	5 ¹⁾		
ATS V5 Reaktor <u>3</u> + 4	0-3 (Startphase)	2	2	Jura Perlen
	4-15	2 ¹⁾		
	16-35	3 ¹⁾		
	36-63	4 ¹⁾		
	64-77	4,5 ¹⁾		
	78-207	5 ¹⁾		

¹⁾ doppelte Substratzugabe vor den Wochenenden

11.3 Semikontinuierliche H₂-Versuche im CSTR

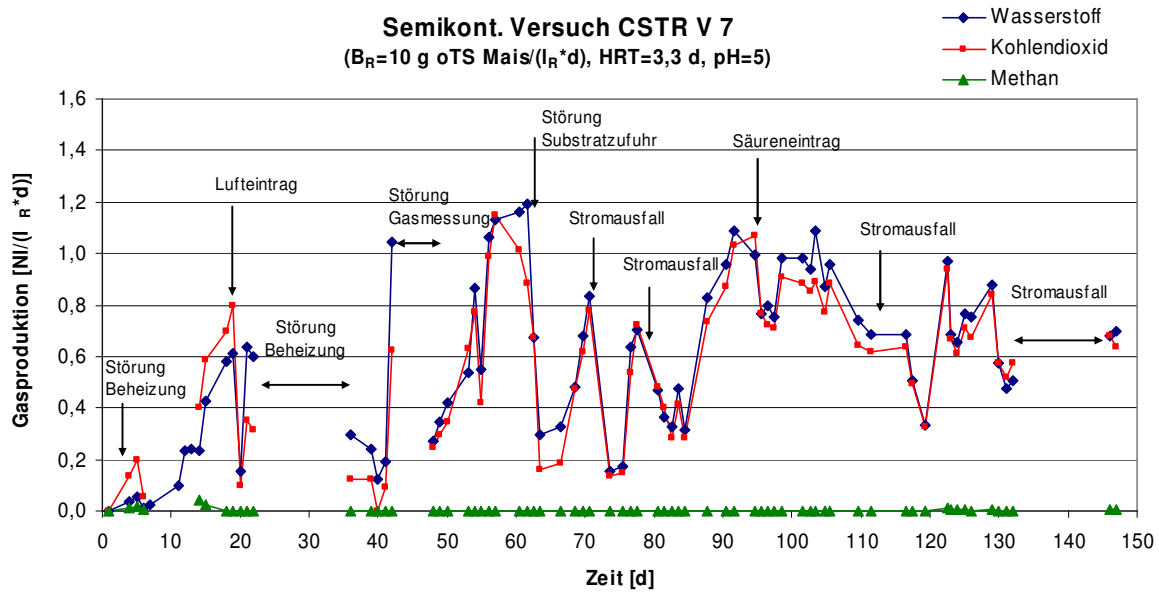


Abbildung 11.2: Semikontinuierliche Gasproduktion des Versuchs CSTR V7 mit Berücksichtigungen der Prozessstörungen (HRT=3,3 d, B_R=10 g oTS Mais/(l_R*d), pH=5)

11.4 Energetische Betrachtungen

Tabelle 11.6: Maximal mögliche Energie- bzw. Stromausbeuten bei der reinen H₂-Produktion, reinen CH₄-Produktion sowie der kombinierten H₂- und CH₄-Produktion unter der Annahme eines maximalen H₂-Umsatzes von 4 mol H₂/mol Glucose

Parameter	Einheit	reine H ₂ -Stufe	reine CH ₄ -Stufe	kombinierte H ₂ - & CH ₄ -Erzeugung			Gewinn ³⁾ [%]
				H ₂ -Stufe	CH ₄ -Stufe	Gesamt	
Heizwerte	MJ/kg	119,97	50,04	119,97	50,04	-	
	MJ/mol	0,24	0,80	0,24	0,80	-	
	kWh/mol	0,07	0,22	0,07	0,22	-	
Ausbeuten	mol/mol Glucose	4 mol H ₂ + 2 mol ES	3 mol CH ₄	4 mol H ₂	2 mol CH ₄ aus ES	-	
	NI/kg oTS	498	374	498	249	-	
Energiegehalt chemisch	MJ/mol Glucose	0,96	2,40	0,96	1,60	2,56	7
	kWh/mol Glucose	0,27	0,67	0,27	0,44	0,71	
Energiegehalt ¹⁾ nach CH ₄ -Reform.	MJ/mol Glucose	0,96	1,44	0,96	0,96	1,92	33
	kWh/mol Glucose	0,27	0,40	0,27	0,27	0,53	
elektrischer Energiegewinn ²⁾ mit BZ bzw. VM	MJ/mol Glucose	0,62	0,84	0,62	0,56	1,18	29
	kWh/mol Glucose	0,17	0,23	0,17	0,16	0,33	
	MJ/kg oTS	3,47	4,67	3,47	3,11	6,58	
	kWh/kg oTS	0,96	1,30	0,96	0,86	1,83	

ES = Essigsäure, BZ = Brennstoffzelle, VM = Verbrennungsmotor oder BHKW

¹⁾ Angenommener Wirkungsgrad bei der Reformierung von CH₄ zu H₂: 60 %

²⁾ Angenommene elektr. Wirkungsgrade für die Energieerzeugung: Brennstoffzelle 65 % und Verbrennungsmotor 35 %

³⁾ Energiegewinn der kombinierten H₂- und CH₄-Erzeugung gegenüber der reinen CH₄-Erzeugung

Berechnungen des erforderlichen Rücklaufstroms aus dem CH₄-Reaktor in den H₂-Reaktor

Als Basis für die folgende Berechnung wird die unterschiedliche Pufferkapazität (gemessen als Konzentration an Hydrogencarbonat HCO₃⁻) der beiden Anaerobstufen H₂- und CH₄-Reaktor herangezogen. Während in der H₂-Stufe ohne eine zusätzliche Pufferung bzw. pH-Regelung die Eigenpufferung des Systems in der Regel nicht ausreicht (c(HCO₃⁻) ~ 0 mg/l), besitzt die nachgeschaltete CH₄-Stufe eine hohe Pufferkapazität von durchschnittlich 4.850 mg HCO₃⁻/l (vgl. Kapitel 5.1.6, 5.2.4.1 und [Rechtenbach et al., 2005]).

Es gilt

$$\dot{m}_{\text{Zulauf},H_2} * c(\text{HCO}_3^-)_{H_2} = \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Rück}} * c(\text{HCO}_3^-)_{CH_4} + \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Vorlage}} * c(\text{HCO}_3^-)_{\text{Vorlage}}$$

$$\dot{m}_{\text{Zulauf},H_2} = \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Rück}} + \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Vorlage}} = 125 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \quad (\text{vgl. Kapitel 8.2})$$

$$\dot{m}_{\text{Zulauf},H_2} = 125 \text{ m}^3/\text{d} \text{ gesamter Zulaufstrom (s. Kapitel 8.2)}$$

$$c(\text{HCO}_3^-)_{H_2} = \text{gewünschte Konzentration an Hydrogencarbonat in der H}_2\text{-Stufe}$$

$$= 3.000 \text{ mg HCO}_3^-/\text{l (s. Kapitel 5.2.4.1)}$$

$$\dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Rück}} = \text{Zulaufstrom aus dem Ablauf des CH}_4\text{-Reaktors}$$

$$c(\text{HCO}_3^-)_{CH_4} = \text{Konzentration an Hydrogencarbonat in der CH}_4\text{-Stufe}$$

$$= 4.850 \text{ mg HCO}_3^-/\text{l (Mittelwert durchgeführter Methanversuche, s. Kapitel 7.2)}$$

$$\dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Vorlage}} = \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2} - \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Rück}} \text{ Zulaufstrom aus Vorlagenbehälter}$$

$$c(\text{HCO}_3^-)_{\text{Vorlage}} = \text{Konzentration an Hydrogencarbonat im Vorlagenbehälter}$$

$$= 200 \text{ mg HCO}_3^-/\text{l (Analysenwert Leitungswasser)}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 125 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} * 3.000 \frac{\text{mgHCO}_3^-}{\text{l}} &= \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Rück}} * 4.850 \frac{\text{mgHCO}_3^-}{\text{l}} + \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Vorlage}} * 200 \frac{\text{mgHCO}_3^-}{\text{l}} \\ &= \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Rück}} * 4.850 \frac{\text{mgHCO}_3^-}{\text{l}} + (125 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} - \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Rück}}) * 200 \frac{\text{mgHCO}_3^-}{\text{l}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Rück}} = \frac{125 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} * (3.000 \frac{\text{mgHCO}_3^-}{\text{l}} - 200 \frac{\text{mgHCO}_3^-}{\text{l}})}{4.850 \frac{\text{mgHCO}_3^-}{\text{l}} - 200 \frac{\text{mgHCO}_3^-}{\text{l}}} = 75 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$$

$$\Rightarrow \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Vorlage}} = \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2} - \dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Rück}} = 125 \frac{m^3}{d} - 75 \frac{m^3}{d} = 50 \frac{m^3}{d}$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Rück}}}{\dot{m}_{\text{Zulauf},H_2,\text{Vorlage}}} = \frac{75 \frac{m^3}{d}}{50 \frac{m^3}{d}} = 1,5$$

Berechnungen der Wärmetauscher

Für die Berechnungen des Wärmeübertrags an den Wärmetauschern werden ein in der Literatur üblicher Wärmedurchgangskoeffizient von $200 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ und eine Wärmeübertragerfläche von 15 m^2 angenommen [Meier, 2008; Schlünder, 1991].

Übertragene Wärmemenge Q am Wärmetauscher:

$$Q = k \cdot A \cdot \Delta T_m$$

$$Q = \text{übertragene Wärmemenge [W]}$$

$$k = \text{Wärmedurchgangskoeffizient} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}} \right]$$

$$A = \text{Wärmeübertragerfläche} \left[\text{m}^2 \right]$$

$$\Delta T_m = \text{mittlere Temperaturdifferenz [K]}$$

Wärmebilanz am Strom $\dot{m}_{\text{Ablauf},H_2}$:

$$\dot{m}_{\text{Ablauf},H_2} \cdot c_p \cdot T_{\text{Ablauf},H_2} = \dot{m}_{\text{Ablauf},H_2} \cdot c_p \cdot T_{\text{Zulauf},CH_4} + Q$$

$$\Rightarrow T_{\text{Zulauf},CH_4} = \frac{-k \cdot A \cdot \Delta T_m}{\dot{m}_{\text{Ablauf},H_2} \cdot c_p} + T_{\text{Ablauf},H_2}$$

$$\dot{m}_{\text{Ablauf},H_2} = \text{austretender Massenstrom aus dem Wasserstoffreaktor} \left[\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right]$$

$$T_{\text{Ablauf},H_2} = \text{Eintrittstemperatur in den Wärmeübertrager} \left[^\circ\text{C} \right]$$

$$T_{\text{Zulauf},CH_4} = \text{Austrittstemperatur aus dem Wärmeübertrager} \left[^\circ\text{C} \right]$$

Wärmebilanz am Strom $\dot{m}_{\text{Ablauf,CH}_4}$:

$$\begin{aligned}\dot{m}_{\text{Ablauf,CH}_4} \cdot c_p \cdot T_{\text{Ablauf,CH}_4,\text{ein}} &= \dot{m}_{\text{Ablauf,CH}_4} \cdot c_p \cdot T_{\text{Zulauf,H}_2} - Q \\ \Rightarrow T_{\text{Zulauf,H}_2} &= \frac{k \cdot A \cdot \Delta T_m}{\dot{m}_{\text{Ablauf,CH}_4} \cdot c_p} + T_{\text{Ablauf,CH}_4}\end{aligned}$$

Bestimmung der Austrittstemperatur aus dem Wärmetauscher (d.h. Aufheizen des Zulaufstroms, Wärmebilanz des gesamten Wärmetauschers):

$$\begin{aligned}\dot{m}_{\text{Zulauf,H}_2,\text{Vorlage}} \cdot c_p \cdot (T_{\text{Zulauf,H}_2,\text{ein}} - T_{\text{Zulauf,H}_2,\text{aus}}) &= -\dot{m}_{\text{Zulauf,H}_2,\text{Rück}} \cdot c_p \cdot (T_{\text{Rück,H}_2,\text{ein}} - T_{\text{Rück,H}_2,\text{aus}}) \\ \Rightarrow T_{\text{Zulauf,H}_2,\text{aus}} &= \frac{\dot{m}_{\text{Zulauf,H}_2,\text{Rück}} \cdot c_p \cdot (T_{\text{Rück,H}_2,\text{ein}} - T_{\text{Rück,H}_2,\text{aus}})}{\dot{m}_{\text{Zulauf,H}_2,\text{Vorlage}}} + T_{\text{Zulauf,H}_2,\text{ein}}\end{aligned}$$

$T_{\text{Zulauf,H}_2,\text{ein}}$ = Eintrittstemperatur in den
Wärmeübertrager des Stromes $\dot{m}_{\text{Zulauf,H}_2,\text{Vorlage}}$ [°C]

$T_{\text{Zulauf,H}_2,\text{aus}}$ = Austrittstemperatur aus
dem Wärmeübertrager des Stromes $\dot{m}_{\text{Zulauf,H}_2,\text{Vorlage}}$ [°C]

$T_{\text{Rück,H}_2,\text{ein}}$ = Eintrittstemperatur in den
Wärmeübertrager des Stromes $\dot{m}_{\text{Zulauf,H}_2,\text{Rück}}$ [°C]

$T_{\text{Rück,H}_2,\text{aus}}$ = Austrittstemperatur aus dem
Wärmeübertrager des Stromes $\dot{m}_{\text{Zulauf,H}_2,\text{Rück}}$ [°C]

PUBLIKATIONEN VON D. RECHTENBACH, GEB. ZURAWSKI:

Rechtenbach, D.; Stegmann, R. (2009): **Gespeicherte Sonnenenergie - Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff**. In: HZwei - Das Magazin für Wasserstoff und Brennstoffzellen, Hydrogeit Verlag, April 2009, ISSN 1862-393X, S. 16-17.

Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2008): **Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstofferzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen**. Abschlussbericht (01.10.2004 - 31.03.2008) zum Forschungsvorhaben, gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., im Auftrag des BMELV, FKZ 22021203, unveröffentlicht.

Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2008): **Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff und Biomethan**. In: Beiträge zur Abfallwirtschaft / Altlasten, Band 57, 6. Fachtagung Anaerobe biologische Abfallbehandlung, Dresden, 23./24.09.08, Proceedings, S. 195-204, ISBN 978-3-934253-49-0.

Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2008): **(Dis-) continuous production of biohydrogen from organic raw and waste materials by fermentation**. H₂Expo 2008, International Conference and Trade Fair on Hydrogen and Fuel Cell Technologies, 22.-23.10.2008, Hamburg, Proceedings-CD.

Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2008): **(Dis-) continuous production of biohydrogen and biomethane from organic raw and waste materials by fermentation**. Venice 2008; Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice, Italy, 17-20.11.2008, Proceedings.

Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2007): **Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstofferzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen**. Dritter Jahresbericht (01.10.2006 - 30.09.2007) zum FNR-Forschungsvorhaben, gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., im Auftrag des BMELV, FKZ 22021203, unveröffentlicht.

Meyer, M.; Rechtenbach, D.; Stegmann, R. (2007): **Biological production of hydrogen from organic raw and waste materials by fermentation with pure and mixed cultures**. 15th European Biomass Conference, Berlin 2007, 07.05 -11.05.2007, Proceedings CD.

Meyer, M.; Rechtenbach, D.; Stegmann, R. (2007): **Gewinnung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen**. 4. Köthener Biotechnologie – Kolloquium am 29.06.2007.

Meyer, M.; Rechtenbach, D.; Stegmann, R. (2007): **Biogene Wasserstofferzeugung aus organischen Roh- und Reststoffen**. 10. Münsteraner Abfallwirtschaftstage 05.02.-07.02.07, Münster, Proceedings S. 153-160.

Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2006): **Fermentative production of biohydrogen from organic raw and waste materials**. Proceedings of the international conference ORBIT 2006 – Biological Waste Management from Local to Global, 13.-15.09.2006, Weimar, Germany; Kraft, E.; Bidlingmaier, W.; de Bertoldi, M.; Diaz, L.F.; Barth, J. (Hrsg.), Lombego Systems & Goldwiege; Visuelle Projekte, Weimar, Germany; ISBN 3-

935974-09-4; S. 869-877.

Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2006): **Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstofferzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen**. Zweiter Jahresbericht (01.10.2005 - 30.09.2006) zum FNR-Forschungsvorhaben, gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., im Auftrag des BMELV, FKZ 22021203, unveröffentlicht.

Meyer, M.; Rechtenbach, D.; Stegmann, R. (2006): **Fermentative Produktion von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen**. 5. Fachtagung anaerobe biologische Abfallbehandlung, Dresden, 27./28.09.06 Proceedings, S. 122-133.

Meyer, M.; Rechtenbach, D.; Stegmann, R. (2006): **Biologische Wasserstofferzeugung – Chancen und Probleme**. Fachtagung „Wasserstoff aus Biomasse?“, Gölzower Fachgespräche, Band 25, Herausgeber: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 17./18.10.2006, S. 163-182.

Meyer, M.; Rechtenbach, D.; Stegmann, R. (2006): **Biological production of hydrogen by fermentation in batch- and discontinuous tests**. Venice 2006; Biomass and Waste to Energy Symposium, Venice Nov 29th to Dec 1st, conference proceedings CD.

Zurawski, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2005): **Fermentative production of biohydrogen from biowaste using digested sewage sludge as inoculum**. In: Proceedings of Sardinia 2005 - Tenth International Waste Management and Landfill Symposium. Cossu, R.; Stegmann, R. (Hrsg.). CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre. S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 03-07.10.2005.

Zurawski, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2005): **Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstofferzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen**. Erster Jahresbericht (01.10.2004 - 30.09.2005) zum FNR-Forschungsvorhaben, gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., im Auftrag des BMELV, FKZ 22021203, unveröffentlicht.

Zurawski, D.; Susanto, A.L.; Stegmann, R. (2004): **Fermentative Erzeugung von Bio-Wasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen**. In: Proceedings (CD-ROM) des 10. Internationalen Kongresses für nachwachsende Rohstoffe und Pflanzenbiotechnologie NAROSSA, 07.-08.06.04, Magdeburg.

Susanto, A. L.; Zurawski, D.; Stegmann, R. (2004): **Thermophilic Fermentative Biohydrogen Production**. In: Proceedings of the 1st Biannual Meeting on Bioprocess Engineering, 22-26.11.2004, in Bandung, Indonesia.

Zurawski, D.; Susanto, A.L.; Stegmann, R. (2004): **Sind Bioabfälle und Energiepflanzen zur biologischen Wasserstofferzeugung geeignet?** In: Schriftenreihe des ANS, 65. Informationsgesprächs des ANS e.V. „EEG und Emissionshandel - Neue Chancen für Biomassenutzung und Abfallwirtschaft“, Herausgeber: K. Fricke, G. Kosak, R. Wallmann, J. Fischer, H. Vogtmann, 06.-07.12.04, Braunschweig, S. 189-200, ISBN 3-935974-06-X.

POSTERPRÄSENTATIONEN

Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2008): **Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstofferzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen: Ergebnisse des Projekts.** Poster für die Tagung Deponietechnik 2008, 21.-22.02.2008, Hamburg.

Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2006): **Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstofferzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen: Ziele, Inhalte und Zwischenergebnisse des Projekts.** Poster für die Tagung Deponietechnik 2006, 10.-11.01.2006, Hamburg.

Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2006): **Einsatz (extrem) thermophiler Mikroorganismen zur biologischen Wasserstofferzeugung aus biogenen Roh- und Reststoffen.** Poster für das Fachseminar „Chancen und Perspektiven der Nutzung von Bioenergie in Form von Biokraftstoffen“ bei der TuTech Innovation GmbH, 17.03.2006, Hamburg.

Rechtenbach, D.; Meyer, M.; Stegmann, R. (2006): **Fermentative production of hydrogen from organic raw and waste materials.** Poster für die Jahrestagung der Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie (VAAM) 19.03.2006, Jena.

Zurawski, D.; Kraus, S.; Stegmann, R. (2004): **Thermophile Erzeugung von Bio-Wasserstoff im Rahmen der Vergärung.** Posterpräsentation auf der Deponietechnik 2004; Dokumentation der 4. Hamburger Abfallwirtschaftstage vom 28.-29.01.2004. Hamburger Berichte Band 22, R. Stegmann, G. Rettenberger, W. Bidlingmaier, H.-J. Ehrig, K. Fricke (Hrsg.), Veranstalter TUHH, Arbeitsbereich Abfallwirtschaft. Verlag Abfall *aktuell*. ISBN 3-9808180-5-5.