

**Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie
der Technischen Universität München**

Biologische Entschwefelung von Biogas

Ralf L. Schneider

Dissertation

2007

Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie

Biologische Entschwefelung von Biogas

Ralf L. Schneider

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff, i.R.
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich

Die Dissertation wurde am 28.03.2007 bei der Technischen Universität eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 30.11.2007 angenommen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit zur biologischen Entschwefelung von Biogas entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am ATZ Entwicklungszentrum in Sulzbach-Rosenberg. Teile der Ergebnisse wurden im Rahmen des Vorhabens „Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas“ ermittelt, das durch das Bayerische Landesamt für Umweltschutz finanziell unterstützt wurde. Weitere Ergebnisse resultieren aus der Bearbeitung des Vorhabens „Effizienzsteigerung von Vergasungs- und Biogasanlagen durch ein innovatives Verfahren zur Gasaufbereitung“, das vom Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft, Verkehr und Technologie gefördert wurde.

Mein besonderer Dank gilt meinem ersten Prüfer Herrn Professor Roland Meyer-Pittroff für die Unterstützung während der Durchführung der Arbeit. Herrn Professor Martin Faulstich danke ich für die Übernahme des Korreferats. Seine Ratschläge waren über die Erstellung dieser Arbeit hinaus auch für meinen beruflichen Werdegang sehr wertvoll. Ich danke Herrn Professor Karl Sommer für die Übernahme des Vorsitzes.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen des ATZ Entwicklungszentrum. Bei Dipl.-Ing. Gerold Dimaczek, dem jetzigen Vorstand, und Dr. Stephan Prechtel, dem Abteilungsleiter Umwelttechnik dafür, dass sie mir den notwendigen Freiraum ließen und die erforderliche finanzielle und organisatorische Unterstützung gegeben haben. Eine große Hilfe waren Dr. Peter Quicker, Dr. Doris Schieder und Dipl.-Ing. (FH) Tobias Anzer, die maßgeblichen Anteil am Gelingen der Arbeit hatten. Ohne die tatkräftige Unterstützung von Johann Winter bei Aufbau und Betrieb der Anlagen, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Meinen Diplomanden Thorsten Grüner und Andreas Strauß sei gedankt für die Betreuung der Versuchsanlagen und die Aufbereitung der Messergebnisse.

Für die mikrobiologischen Hilfestellungen danke ich Dr. Harald Huber von der Universität Regensburg. Er hat mir das notwendige Feingefühl für mikrobiologische Prozesse und den Umgang mit Mikroorganismen vermittelt. Vielen Dank auch an die Betreiber der drei technischen Anlagen, Carl Graf zu Eltz, Franz Fruth und Franz Gebhardt, die mich das Versuchsprogramm durchführen ließen.

Ein sehr herzlicher Dank gilt meinen Eltern und der Frau meines Vaters, die durch die Unterstützung während meines Studiums die Grundlage für die Erstellung dieser Arbeit gelegt haben. Für ihre Geduld und ihr Verständnis bin ich meiner Frau Alexandra Simon zu tiefem Dank verpflichtet.

Ebenso spreche ich all denen ein Dankeschön aus, die nicht namentlich Erwähnung fanden, aber zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Kurzfassung

Biogas weist in der Regel Schwefelwasserstoffkonzentrationen in Höhe von 2000 bis 5000 ppm auf. Für die Verwertung von Biogas in Blockheizkraftwerken, in denen elektrische und thermische Energie erzeugt werden, ist eine weitgehende Entfernung von Schwefelwasserstoff (H_2S) erforderlich. In den meisten Biogasanlagen wird Schwefelwasserstoff mit Hilfe eines biologischen Verfahrens entfernt, bei dem eine geringe Luftmenge direkt in die Gaszone des Fermenters zugegeben wird. An der Behälterwand und auf der Flüssigkeitsoberfläche siedelnde Mikroorganismen verstoffwechseln H_2S zu elementarem Schwefel und Schwefelsäure. Dieses in Betriebs- und Investitionskosten günstige Verfahren kann allerdings zu einem instabilen und unzureichenden Schwefelwasserstoffabbau sowie zu Korrosionsproblemen im Biogasreaktor führen. Deshalb werden in größeren Biogasanlagen zunehmend dem Fermenter nachgeschaltete Biotropfkörper oder Rieselbettreaktoren zur Entfernung von H_2S verwendet. Bei stark schwankenden Konzentrationen im Rohgas, die im praktischen Betrieb von Biogasanlagen häufig auftreten, werden allerdings auch in Biotropfkörpern oftmals nur unzureichende Abbauraten erzielt.

Das generelle Ziel der Dissertation lag darin, Leistung und Stabilität des biologischen Schwefelwasserstoffabbaus in Biotropfkörpern zu erhöhen. Dazu wurden Untersuchungen in Labor und Technikum sowie an technischen Anlagen durchgeführt. Zur Übertragung der Labor- und Technikumsergebnisse in den technischen Maßstab wurde der Schwefelwasserstoffabbau in Biotropfkörpern mit Hilfe des Zellenmodells und einer Michaelis-Menten-Kinetik beschrieben.

Der mikrobiologische Abbau von Schwefelwasserstoff in Biotropfkörpern wird durch die Zugabe von Eisensalzen signifikant verbessert. In Phasen mit geringer Schwefelwasserstoffbelastung wird durch die Fähigkeit vieler Thiobazillen, auch zweiwertige Eisenionen zu oxidieren, ein Puffer an chemischen Oxidationsmitteln in Form von dreiwertigen Eisenionen im Biofilm gebildet. Dreiwertige Eisenionen oxidieren Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel und werden selbst zu Eisen(II)-Ionen reduziert. Des Weiteren wird Schwefelwasserstoff in Form von Eisensulfiden im Biofilm zwischengespeichert, wodurch Belastungsspitzen ausgeglichen werden.

Thiobazillen oxidieren Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Schwefelsäure. Bei ausreichendem Sauerstoffangebot wird bevorzugt das thermodynamisch begünstigte Endprodukt Schwefelsäure gebildet. Aus der Bildung von Schwefelsäure resultiert ein Abfall des pH-Werts. Schwefelbakterien sind hinsichtlich ihrer optimalen Lebensbedingungen nur wenig tolerant gegenüber Schwankungen des pH-Werts. In der Praxis wird deshalb der pH-Wert durch die Zugabe von alkalischen Medien konstant gehalten. Die Untersuchungen zeigen, dass bei Sulfat-Konzentrationen von größer als 30 g/l die Selektivität zum Produkt elementarer Schwefel stark zunimmt und der pH-Wert auch ohne die Dosierung von alkalischen Medien konstant bleibt.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass der am ATZ Entwicklungszentrum entwickelte Biotropfkörper gut geeignet ist, effektiv Schwefelwasserstoff aus Biogas zu entfernen. Durch die Zugabe von Eisensalzen und Sulfatkonzentrationen von größer als 30 g/l in der Prozessflüssigkeit werden bei sehr geringem Wartungsaufwand langzeitstabil Reingaskonzentrationen von deutlich unter 200 ppm erzielt.

Summary

Biogas usually contains 2,000 to 5,000 ppm hydrogen sulphide (H_2S). In CHP engines biogas is converted to electrical and thermal energy. For cogeneration the reduction of H_2S is necessary. In most biogas plants H_2S is reduced in a biological oxidation process in which a small amount of air is directly added to the gas zone of the biogas reactor. Microorganisms located on the wall and on the surface of the liquid convert H_2S into elemental sulphur and sulphuric acid. This low cost process is often very instable, shows insufficient degradation rates and may cause corrosion in the biogas reactor. Therefore biotrickling filters are increasingly used in larger plants in order to reduce H_2S . Biotrickling filters are also sensitive relating to fluctuating H_2S concentrations, which are often observed in biogas plants. Rapid increasing concentrations of H_2S cause decreasing degradation rates.

The general target of the dissertation was to enhance the performance and stability of the biological H_2S degradation in biotrickling filters. To obtain this target, investigations were carried out in lab and full-scale plants. In order to scale up the process, an exemplary description of the biological degradation of H_2S in biotrickling filters was developed. This description is based on cell model and Michaelis-Menten kinetics.

The biological degradation of H_2S is significantly enhanced by adding iron salts. During periods of increasing concentrations H_2S is absorbed by ferric ions, which are reduced to ferrous ions. Most thiobacilli are able to oxidize sulphur and ferrous ions. During phases of decreasing concentrations the thiobacilli re-oxidize the formed ferrous ions. Furthermore hydrogen sulphide is stored in the biofilm by formation of iron sulphide. Thus load peaks are compensated.

Thiobacilli oxidize H_2S to elemental sulphur and sulphuric acid. If a sufficient quantity of oxygen is supplied, most bacteria produce sulphuric acid. Thus the pH-value decreases. Most thiobacilli are intolerant regarding fluctuations of the pH-value. In order to maintain a constant pH-value, controlling measures and the addition of alkaline solutions are required. The investigations show that sulphate concentrations of more than 30 g/l cause an increasing selectivity to elemental sulphur. Thus the pH-value remains constant without adding alkaline media.

The full-scale biotrickling filter, which was developed at ATZ Entwicklungszentrum, is well fit for the reduction of hydrogen sulphide in biogas. With a small amount of maintenance long-term stable concentrations in clean gas less than 200 ppm are achieved by adding iron salts and sulphate concentrations of more than 30 g/l in the process liquid.

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung und Zielsetzung</i>	1
2	<i>Biogasbildung und -nutzung</i>	5
2.1	Biogasbildung.....	5
2.2	Biogaszusammensetzung	6
2.3	Biogasnutzung	7
2.4	Schwefelwasserstoffbildung	7
3	<i>Entschwefelung von Biogas</i>	10
3.1	Chemisch-physikalische Verfahren	10
3.1.1	Fällung durch direkte Eisensalzzugabe.....	10
3.1.2	Adsorption und Oxidation an eisenhaltigen Massen.....	11
3.1.3	Reaktivadsorption an Aktivkohle	11
3.1.4	Laugenwäsche.....	12
3.2	Biologische Verfahren	13
3.2.1	Mikrobiologische Grundlagen.....	13
3.2.2	Biologische Entschwefelung im Fermenter.....	17
3.2.3	Entschwefelung in Biotropfkörpern.....	18
3.3	Eisen-Bio-Prozess.....	20
3.4	Zusammenfassung Entschwefelung von Biogas.....	21
4	<i>Ableitung des Forschungsbedarfs</i>	22
4.1	Biotropfkörper mit dem Hauptprodukt elementarer Schwefel.....	22
4.2	Eisen-Bio-Prozess in einem Biotropfkörper	23
5	<i>Modellhafte Beschreibung der biologischen Schwefelwasserstoffoxidation</i>	24
5.1	Stofftransport.....	25
5.2	Kinetische Grundlagen des Schwefelwasserstoffabbaus.....	27
5.2.1	Schwefelwasserstoffoxidation	29
5.2.2	Produkthemmung.....	31
5.2.3	Unterstützung durch Eisensalze.....	32
5.3	Reaktionstechnische Kennzahlen.....	34
5.4	Grundlagen der Reaktormodellierung.....	35
5.4.1	Verweilzeitverteilung	35
5.4.2	Rührkesselkaskade.....	36
5.4.3	Verweilzeitverteilung einer Rührkesselkaskade	37

5.4.4	Ableitung Zellenmodell.....	37
6	Experimentelle Untersuchungen.....	39
6.1	Untersuchungsprogramm	39
6.2	Aufbau und Durchführung der Versuche	40
6.2.1	Untersuchungen im Labormaßstab	40
6.2.1.1	Bakterienansätze in Agar-Kulturröhrchen	40
6.2.1.2	Bakterienkultivierung in Serumflaschen.....	42
6.2.1.3	Laborfermenter.....	42
6.2.2	Technikumsanlage.....	44
6.2.3	Technische Anlagen	46
6.3	Analytik	48
7	Auswertung und Diskussion.....	49
7.1	Laborversuche	49
7.1.1	Kulturenbezeichnungen	49
7.1.2	Vorselektionierung	49
7.1.3	Hauptselektionierung	50
7.1.4	Optimierung der Kultivierungsbedingungen.....	53
7.1.5	Sulfidabbau.....	55
7.1.6	Sulfat- und Schwefelbildung.....	57
7.1.7	Bewertung der Kulturen SIM3, EEV27 und FRU1	58
7.1.8	Kultivierung im Fermenter	59
7.1.8.1	Charakterisierung der Kultur FRU1.....	59
7.1.8.2	Ergebnisse des Betriebs des Laborfermenters	60
7.1.9	Bewertung und Zusammenfassung der Laboruntersuchungen	61
7.2	Untersuchungen in der Technikumsanlage.....	63
7.2.1	Reaktionstechnische Untersuchungen	63
7.2.1.1	Verweilzeitverhalten des Biotropfkörpers.....	63
7.2.1.3	Eisensalzwäsche.....	65
7.2.2	Mikrobiologische Untersuchungen	68
7.2.2.1	Einfluss der Temperatur	68
7.2.2.2	Betrieb mit selektionierter Biomasse.....	69
7.2.2.3	Einfluss des pH-Wertes	72
7.2.2.4	Morphologie der ausgebildeten Biozönosen.....	74
7.2.3	Unterstützung durch Eisensalze.....	77
7.3	Verifizierung der Resultate in technischen Anlagen.....	82
7.3.1	Verifizierung des aufgestellten Modells	82

7.3.2	Einfluss der Spülung	85
7.3.3	Einfluss der Sauerstoffkonzentration.....	88
7.3.4	Einfluss des pH-Werts.....	89
7.3.5	Stabilisierung des pH-Werts durch hohe Salzkonzentrationen	91
8	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	96
9	<i>Literaturverzeichnis</i>	99

1 Einleitung und Zielsetzung

Eine nachhaltige Energieversorgung ist der Schlüsselbaustein für die zukünftige Entwicklung unserer globalisierten Gesellschaft. Aus Gründen der Klima- und Ressourcenschonung ist ein schrittweiser Umbau unserer heutigen Strukturen der Energieerzeugung hin zu einer verstärkten Nutzung von erneuerbaren Energien unerlässlich. Entsprechend den Zielen der Europäischen Union und der Bundesrepublik Deutschland soll deshalb der Anteil der erneuerbaren Energien am gesamten Energieverbrauch bis zum Jahr 2010 mindestens verdoppelt werden.

Für die energetische Verwertung feuchter, relativ strukturarmer organischer Stoffe bietet sich deren Umsetzung zu Biogas an. Mit dem derzeitigen Aufkommen an vergärbaren organischen Materialien aus der Landwirtschaft, den Abfällen aus Kommunen (Grüngut- und Bioabfälle) und Industrie ist in Deutschland die jährliche Erzeugung von insgesamt 50 TWh elektrischer Energie aus Biogas möglich [Kaltschmitt, 2001]. Dies entspricht einem Anteil von 8,5 % des Bruttostromverbrauchs.

Bei der Vergärung findet eine mikrobiologische Umsetzung von organischen Stoffen unter Ausschluss von Luftsauerstoff statt. Der anaerobe biologische Abbau von Biopolymeren erfordert eine Vergesellschaftung verschiedener Bakteriengruppen, die das entsprechende Substrat schrittweise über syntrophe, stoffwechselphysiologisch und energetisch bedingte Wechselwirkungen zu Biogas umsetzen. Biogas, das im wesentlichen aus Methan und Kohlendioxid besteht, enthält weitere, zum Teil unerwünschte Bestandteile, wie Schwefelwasserstoff, Wasserdampf, Ammoniak, halogenierte organische Verbindungen, Schwebstoffe und Siloxane. Insbesondere Schwefelwasserstoff verursacht bei der derzeit überwiegend praktizierten Verbrennung der Biogase in motorischen Anlagen, meist Blockheizkraftwerken (BHKW) mit Kraft-Wärme-Kopplung, technische Probleme.

Bei anaeroben biologischen Prozessen entsteht Schwefelwasserstoff vor allem durch den Abbau schwefelhaltiger Aminosäuren, wie Methionin und Cystein, sowie durch Desulfurikation von Sulfationen. Seine Konzentration ist in erster Linie vom Substrat abhängig. Typische Konzentrationen bei der Vergärung von landwirtschaftlichen Reststoffen, Bioabfällen und Speiseabfällen sowie bei Klär- oder Deponiegas liegen im Bereich von 2000 bis 5000 ppm. Beim anaeroben Abbau von Schlempe oder bei der anaeroben Abwasserreinigung in der Papierindustrie können H_2S -Konzentrationen von bis zu 30000 ppm auftreten [Köberle, 1999].

H_2S ist ähnlich toxisch wie Blausäure und stark korrosiv gegenüber metallischen Werkstoffen. Die bei der Verbrennung aus Schwefelwasserstoff entstehenden Schwefeloxide belasten die Umwelt im erheblichen Maße. Auf den Betrieb einer Biogasanlage wirkt sich vor allem die stark korrosive Wirkung des Gases negativ aus. Betroffen sind hiervon alle Teile, die mit H_2S in Berührung kommen. Besonders das BHKW, in dem das Biogas verbrannt und elektrische und thermische Energie erzeugt wird, wird durch zu hohe Schwefelwasserstoffgehalte geschädigt. Des Weiteren verursachen die bei der Verbrennung entstehenden Schwefeloxide eine Versauerung der Motoröle, was zu einer Verkürzung der Ölwechselintervalle führt. Aber auch Rohrleitungen, Armaturen, Wärmetauscher sowie weitere Anlagenteile des BHKW sind betroffen. Die Folge ist oftmals eine drastische Verkürzung der Anlagenstandzeiten. In Tab. 1 ist eine Korrelation zwischen H_2S -Konzentration und Wartungsaufwand dargestellt.

Tab. 1 Standzeiterwartung von Schmierölen und Zündkerzen bei BHKW in Abhängigkeit vom H_2S -Gehalt des zu verbrennenden Biogases [Köhler, 1999]

H_2S -Konzentration	Betriebseinschränkung	Ölwechselintervall
0	uneingeschränkt	bis 1500 h
< 200 ppm	geringer Wartungsaufwand	800 – 1000 h
250 – 450 ppm	erhöhter Wartungsaufwand	400 – 700 h
> 500 ppm	hoher Wartungsaufwand	max. 300 h

Zur Sicherstellung der Biogasverwertung in Verbrennungsmotoren ist deshalb die Reduktion des Schwefelwasserstoffs erforderlich. Für sich zukünftig abzeichnende Verwertungsmöglichkeiten, wie beispielsweise die direkte Einspeisung in bestehende Erdgasnetze, die Verwendung als Treibstoff oder der Einsatz in Brennstoffzellen, ist eine effektive, nahezu vollständige Entfernung des Schwefelwasserstoffs unabdingbar.

In der Praxis kommen physikalisch-chemische Verfahren, insbesondere Trockenfilter mit Aktivkohle oder Eisenoxid, Fällung als Eisensulfid im Fermenter, Absorption mit Laugen sowie die biologische Entschwefelung zum Einsatz. Mit physikalisch-chemischen Verfahren werden sehr niedrige Reingaskonzentrationen erreicht. Dies ist jedoch nur mit einem hohen Verbrauch an chemischen Agenzien erreichbar. Da sich die daraus resultierenden Betriebskosten ökonomisch negativ auswirken, werden physikalisch-chemische Verfahren relativ selten genutzt. In der Praxis werden die Reaktivadsorption an Aktivkohle nach einer biologischen Vorreinigung sowie die direkte Zugabe von Eisensalzen zur Unterstützung der biologischen Entschwefelung eingesetzt.

Bei der biologischen Entschwefelung oxidieren Mikroorganismen H_2S in Anwesenheit von Sauerstoff zu elementarem Schwefel und Schwefelsäure. Diese Umsetzung erfolgt entweder direkt im Gasraum des Fermenters oder in einem externen Bioreaktor. Aufgrund einer besseren Steuerbarkeit für die biologische Entschwefelung wichtiger Prozessparameter, wie Sauerstoffkonzentration, Nährstoffgehalt, Siedlungsfläche und Temperatur, weisen dem Fermenter nachgeschaltete Biotropfkörper technische Vorteile auf. Langzeitstabile Reingaskonzentrationen von deutlich kleiner 100 ppm werden allerdings auch nicht mit Biotropfkörpern erreicht. Dies liegt zum einen an den Konzentrationsspitzen, die häufig beim Betrieb von Biogasanlagen durch die Verwendung verschiedener Substrate beobachtet werden. Zum anderen fällt durch die vermehrte Bildung von Schwefelsäure der pH-Wert in der biologischen Reaktionszone. Nicht konstante pH-Werte wirken sich allerdings negativ auf das Wachstum der am Schwefelwasserstoffabbau beteiligten Mikroorganismen aus, so dass deren Aktivität drastisch reduziert wird. Dadurch können insbesondere bei der biologischen Entschwefelung im Fermenter unzulässig hohe Schwefelwasserstoffgehalte von über 2000 ppm im Reingas auftreten [Öchsner, 2000]. Allerdings haben biologische Verfahren, bedingt durch

einen geringen Chemikalien- und Energieverbrauch, vergleichsweise niedrige Betriebskosten und werden in nahezu jeder Biogasanlage verwendet [Schulz und Eder, 2001].

Forschungsbedarf besteht hinsichtlich der Frage, inwieweit durch eine geeignete Prozessführung und die Verwendung selektionierter Bakterien der pH-Wert in biologischen Entschwefelungsanlagen konstant gehalten werden kann. Das primäre Ziel dieser Arbeit liegt in der Ermittlung der Parameter und Anlagenkonfiguration für eine langzeitstabile biologische Entschwefelung in einem dem Fermenter nachgeschalteten Biotropfkörper. Des Weiteren scheint die Kombination von biologischer und chemischer Oxidation von Schwefelwasserstoff ein wissenschaftlich interessanter Ansatz, um beim Betrieb von Biotropfkörpern beobachtete Belastungsspitzen auszugleichen.

Als systematische Vorgehensweise wird vorgeschlagen, zuerst anhand biologischer und chemisch-physikalischer Zusammenhänge die biologische Oxidation von Schwefelwasserstoff in Biotropfkörpern modellhaft zu beschreiben. Des Weiteren wird der Einfluss der Zugabe von Eisensalzen als chemisches Agens auf den biologischen Abbau in das Modell integriert. Theoretische Überlegungen, die Selektivität zum Produkt elementarer Schwefel durch eine Produktinhibierung aufgrund hoher Sulfatkonzentrationen zu erhöhen, werden ebenfalls mit einem formalkinetischen Ansatz beschrieben. Durch die nachfolgenden experimentellen Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab sollen die erforderlichen Parameter für die modellhafte Beschreibung ermittelt werden. Die Untersuchungen weisen dabei folgende Schwerpunkte auf:

- In Laboruntersuchungen sollen die am besten geeigneten Bakterienkulturen hinsichtlich der Oxidation von Schwefelwasserstoff ermittelt werden. Dabei werden die Bakterien selektioniert, die hohe Abbauraten bei gleichzeitig hohen Selektivitäten zum Produkt Schwefel aufweisen. Durch die Reduktion der Weiteroxidation von elementarem Schwefel zu Schwefelsäure werden konstante pH-Werte und erwartungsgemäß stabilere Abbauleistungen erzielt.
- In den anschließenden, kontinuierlichen Labor- und Technikumsuntersuchungen sollen die im Modell beschriebenen Relationen bestätigt und die erforderlichen Parameter ermittelt werden. Des Weiteren wird der Einfluss der Prozessparameter Sauerstoffgehalt, Temperatur, Berieselungsdichte und Spülintervall auf den biologischen Schwefelwasserstoffabbau untersucht. Das Verweilzeitverhalten der Technikumsreaktoren wird zur Überprüfung herangezogen, inwieweit das gewählte Modell die tatsächlichen Verhältnisse in Biotropfkörpern abbildet.
- Die Ermittlung des Potenzials der Prozesskombination mikrobiologische und chemische Oxidation zur Leistungs- und Stabilitätssteigerung des Abbaus von Schwefelwasserstoff in Biotropfkörpern erfolgt in der kontinuierlich betriebenen Technikumsanlage. Der Einfluss der Faktoren Rohgas- und Eisensalzkonzentration, Berieselungsdichte sowie Biogasstrom auf die Abbauleistung der Reaktivabsorption mit Eisensalzen wird mit Hilfe einer statistischen Versuchsplanung ermittelt. Durch vergleichende Untersuchungen eines Biotropfkörpers mit und ohne Eisensalzzugabe bei nahezu konstanten Bedingungen sollen die Wirkung der Eisensalzzugabe auf die Abbauleistung und die

daraus resultierenden Modellparameter erfasst werden. Beim Betrieb der Verfahrenskombination sollen die für eine weitgehende biologische Regeneration der Eisensalze notwendigen Prozessparameter ermittelt werden.

- Durch die Experimente in Labor- und Technikumsanlagen soll eine exakte modellhafte Beschreibung der Prozessvorgänge bestehend aus Stofftransport und enzymatischer Reaktion erhalten werden, mit der die Übertragung in den technischen Maßstab ermöglicht wird.
- In drei technischen Anlagen wird die biologische Entschwefelung in Biotropfkörpern optimiert und das Modell verifiziert. Des Weiteren soll der Einfluss von Parametern untersucht werden, die in den vorangegangenen Untersuchungen nur unzureichend bestimmt werden konnten. Insbesondere werden Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, die Selektivität zum Produkt Schwefel zu erhöhen. Dabei soll die Auswirkung hoher Sulfatkonzentrationen und geringer Sauerstoffkonzentrationen auf den Abbau von Schwefelwasserstoff in Rieselbettreaktoren ermittelt werden.

2 Biogasbildung und -nutzung

Der anaerobe Abbau organischer Materie ist ein weitverbreiteter Prozess sowohl in natürlichen als auch in technischen Umgebungen, wie Sümpfen, Reisfeldern, Klär- und Biogasanlagen. Unter anaeroben Bedingungen lebende Mikroorganismen können organische Substanzen nicht veratmen sondern lediglich vergären. Reaktionsprodukte sind Faulschlamm, nicht abgebautes Substrat sowie die gasförmigen Bestandteile Methan, Kohlendioxid, Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

2.1 Biogasbildung

Der anaerobe biologische Abbau von Biopolymeren erfordert eine Vergesellschaftung verschiedener Bakteriengruppen, die das entsprechende Substrat schrittweise über syntrophe Interaktionen zu Biogas umsetzen. Die Biopolymere werden über einen vierstufigen Prozess aus Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese zu den Endprodukten Methan und Kohlendioxid umgesetzt.

In der *Hydrolyse-Phase* werden hochmolekulare, oft partikulär vorliegende, organische Verbindungen durch Exoenzyme (z. B. Cellulasen, Amylasen, Proteasen, Lipasen) fermentativer Bakterien in lösliche, Zellmembran permeable, monomere oder oligomere Spaltprodukte überführt.

Fakultativ und obligat anaerob lebende Bakterien, oftmals identisch mit den hydrolysierenden Bakterien, verstoffwechseln in der *acidogenen Phase* die Hydrolyseprodukte (z.B. Mono-, Disaccharide, Di-, Oligopeptide, Aminosäuren, Glycerin, langkettige Fettsäuren) intrazellulär zu kurzkettigen Fettsäuren, Alkoholen, Wasserstoff und Kohlendioxid. Weitere Produkte der Acidogenese sind Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

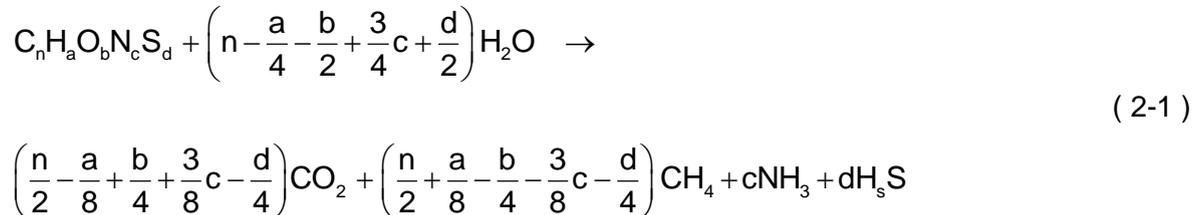
In der sich anschließenden *acetogenen Phase* werden diese organischen Säuren und Alkohole von den acetogenen Bakterien aufgenommen und nach β -Oxidation als Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid wieder ausgeschieden.

In der *methanogenen Phase* reduzieren die methanogenen Bakterien Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Methan und setzen Essigsäure in Methan und Kohlendioxid um.

Neben der Anwesenheit von Spurenelementen (z.B. Fe, Co, Ni, Mo, Se, W) ist eine Mindestmenge an Nährsalzen (N, P, K) Voraussetzung für einen stabilen anaeroben Abbau. Anaerobe Prozesse finden in einem weiten Temperaturbereich statt. Praktische Bedeutung haben der mesophile (30 - 42 °C) und der thermophile (50 - 55 °C) Betrieb von Biogasanlagen [Schattner und Gronauer, 2000].

2.2 Biogaszusammensetzung

Bei der anaeroben Umwandlung von organischen Verbindungen durch Mikroorganismen entstehen CH_4 und CO_2 sowie Ammoniak und Schwefelwasserstoff, sofern im Ausgangsstoff Stickstoff und Schwefel enthalten sind [Langhans, 1998]:



Die aus Gleichung 2-1 errechenbaren Methanerträge entsprechen den theoretisch erreichbaren Werten bei einem vollständigen Abbau der organischen Substanz. In der Praxis schwanken die Biogaserträge von 20 m^3/Mg bei Gülle bis hin zu 650 m^3/Mg bei Altfetten [Weiland, 2000].

Die Zusammensetzung von Biogas hängt von der Art der eingesetzten Rohstoffe ab und kann durch die Prozessführung lediglich gering beeinflusst werden. Die durchschnittliche Biogaszusammensetzung zeigt Tab. 2. Klärgas unterscheidet sich von Biogas im Wesentlichen durch die Konzentration der Spurengase.

Tab. 2 Biogaszusammensetzung [Weiland, 2000, ATV, 1994]

	Formel	Biogas	Klärgas
Hauptkomponenten:	CH_4	50 – 70 Vol.%	50 – 70 Vol.%
	CO_2	30 – 40 Vol.%	30 – 40 Vol.%
Feuchte: (mesophil)	H_2O	4 – 6 Vol.%	4 – 6 Vol.%
	(thermophil)	H_2O	10 – 15 Vol.%
Spurengase:	H_2S	50 – 10.000 mg/m^3	< 100 mg/m^3
	NH_3	2 – 300 mg/m^3	< 10 mg/m^3
	Cl, F	Spuren	< 5 mg/m^3
	Si-Verbindungen	Spuren	5 – 700 mg/m^3
Schwebstoffe:	Staub	< 50 mg/m^3	< 50 mg/m^3

2.3 Biogasnutzung

Derzeit wird der überwiegende Teil des erzeugten Biogases in KWK-Anlagen zur Strom- und Wärmeproduktion genutzt. Der Einsatz von Biogas in Brennstoffzellen, die Nutzung als Kraftstoff oder Erdgassubstitut sowie Verwendung als Rohstoff zur Wasserstoffproduktion befinden sich noch im Entwicklungsstadium. Für die unterschiedlichen Arten der Biogasnutzung, die in Abb. 1 dargestellt sind, ist immer ein zumindest teilweiser Entzug des Schwefelwasserstoffs erforderlich. Die Verwertung von Biogas in Brennstoffzellen, als Erdgassubstitut und für die Wasserstofferzeugung erfordert darüber hinaus eine weitergehende Gasreinigung und Aufbereitung.

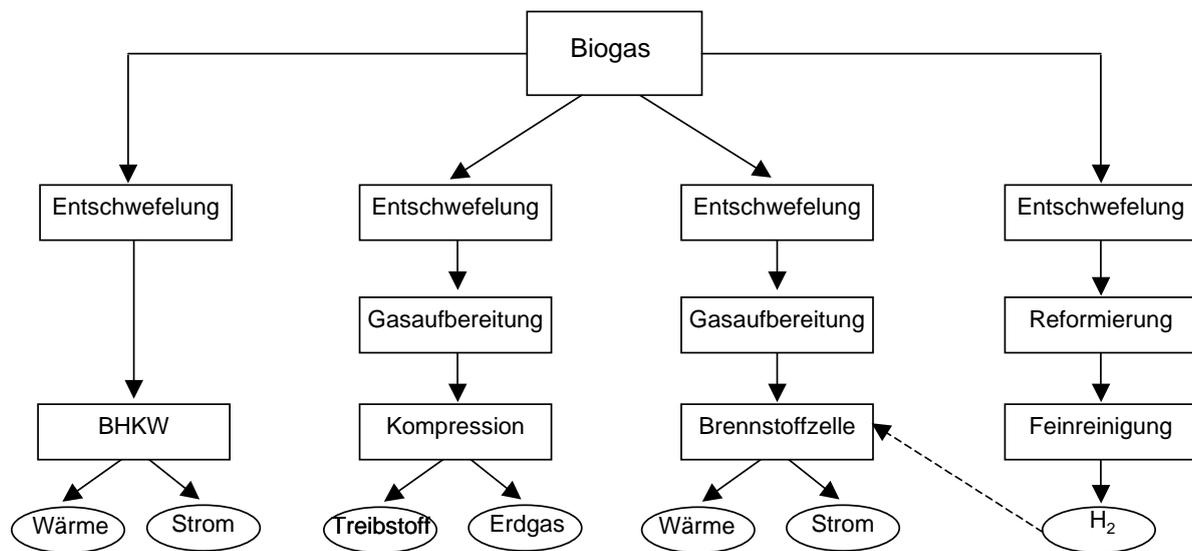


Abb. 1 Mögliche Nutzungspfade von Biogas, verändert nach Weiland [2000]

2.4 Schwefelwasserstoffbildung

Neben dem Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorkreislauf ist der des Schwefels zur Aufrechterhaltung des Naturhaushalts von entscheidender Bedeutung. Abb. 2 veranschaulicht die dabei ablaufenden Umwandlungsvorgänge in einer Biogasanlage. Schwefelwasserstoff entsteht bei anaeroben Abbauprozessen sowohl aus organisch gebundenem Schwefel als auch aus Sulfat.

Bei der assimilatorischen Sulfatreduktion wird das Sulfat von Mikroorganismen aufgenommen und in organischen Verbindungen, beispielsweise in den Aminosäuren Cystein und Methionin, gebunden. Der organische Schwefel S_{org} wird bei der Desulfuration durch verschiedene Bakterien zu Sulfid abgebaut. Die zweite Art der Schwefelwasserstoffbildung beruht auf der Fähigkeit obligat anaerober Bakterien (Desulfurikanten), Sulfat zu Sulfid zu reduzieren. Als Wasserstoffdonatoren dienen hierbei Acetat, höhere Fettsäuren, Alkohole und Wasserstoff. Das Hauptprodukt der Desulfurikation ist ebenfalls Sulfid.

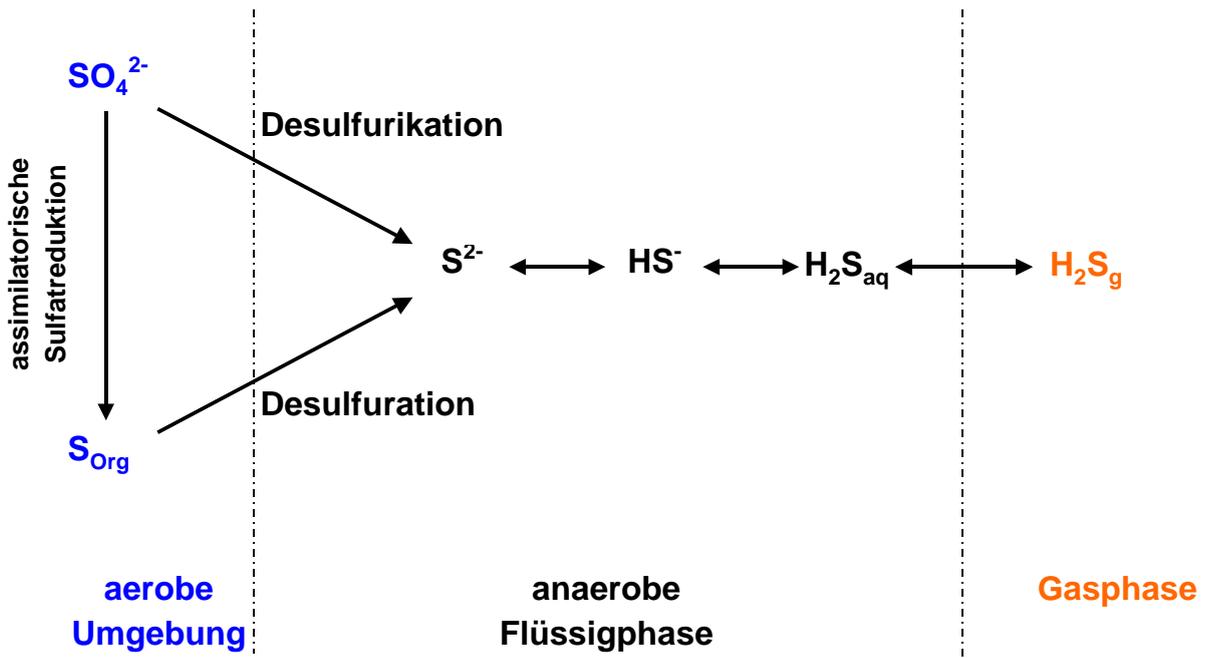


Abb. 2 Biochemische Umsetzung des Schwefels im anaeroben Milieu
[nach Ries, 1993]

Sulfide stellen die Vorstufe für die Bildung von Schwefelwasserstoff dar. Sie liegen in der Flüssigphase in dissoziierter, ionischer Form vor. Die gebildeten Sulfidionen (S^{2-}) stehen im Gleichgewicht mit Hydrogensulfidionen (HS^-) und über diese mit undissoziiertem Schwefelwasserstoff. Gelangt Schwefelwasserstoff in die aerobe Umgebung, wird dieser durch biotische und abiotische Prozesse über das Zwischenprodukt Schwefel wiederum zu Sulfat umgewandelt.

Bei Drücken bis 200 kPa gilt für die Lösung von Schwefelwasserstoff in Wasser das Gesetz von Henry [Carroll, 1991]. Nach erfolgter Lösung in Wasser dissoziiert Schwefelwasserstoff zu Hydrogensulfid und Sulfid. In reinem Wasser hat eine gesättigte Schwefelwasserstofflösung einen pH-Wert von ca. 4. In Abb. 3 wird der Einfluss des pH-Wertes auf die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff dargestellt. Für die Berechnung bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 101,3 kPa werden die Konstanten von Carroll [Carroll, 1990] für das binäre System $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ herangezogen. Aufgrund der sehr niedrigen Dissoziationskonstante kann der Einfluss von Sulfid-Ionen bis zu einem pH-Wert von etwa 8 vernachlässigt werden [Deshmukh und Mathers, 1981].

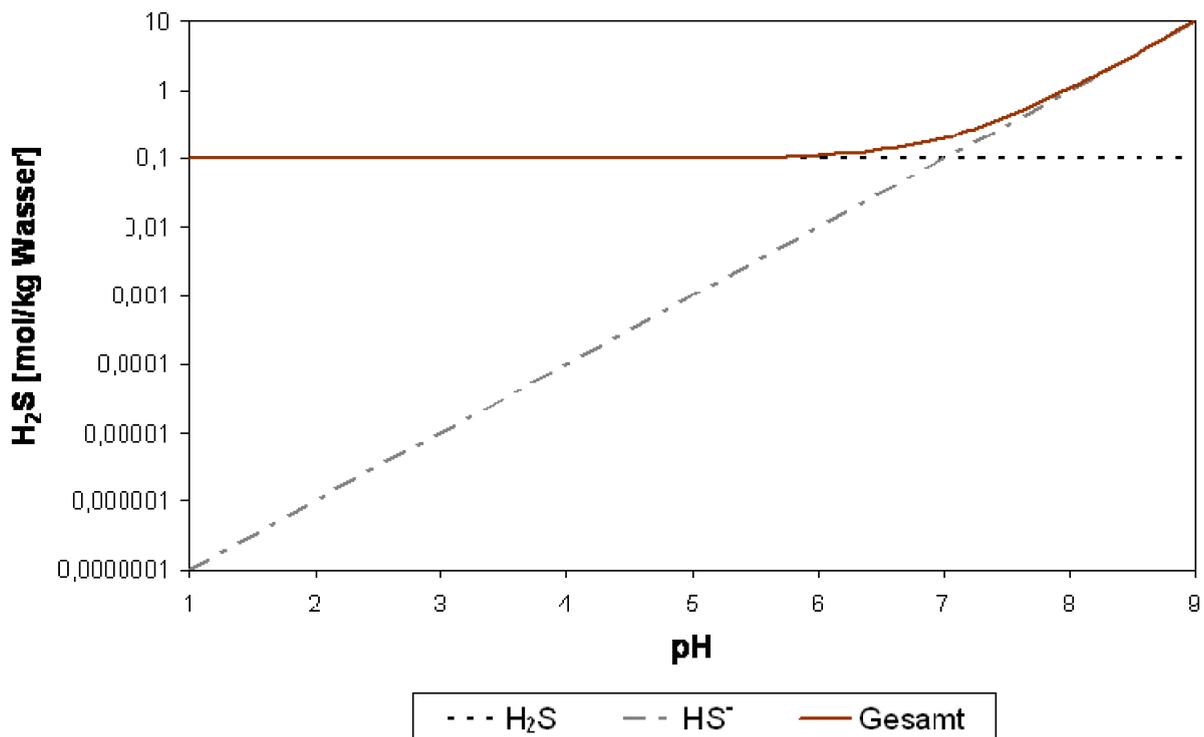


Abb. 3 Die Löslichkeit von H_2S in Wasser in Abhängigkeit des pH-Wertes

Weist Biogas eine Schwefelwasserstoffkonzentration von 2000 ppm auf, ergibt sich eine theoretisch Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs von etwa 5 mg/l bei 40 °C bis 8 mg/l bei 20 °C in reinem Wasser. Im Faulraum des Fermenters wird der Austritt von H_2S durch die Anlagerung an Schlammteilchen und die höhere Viskosität des Substrates im Vergleich zu reinem Wasser erschwert. Zudem wird durch die Freisetzung von anderen Gasen, wie Kohlendioxid und Methan, der Übergang von H_2S in die Gasphase behindert [Ries, 1993]. Letztendlich können Überlöslichkeiten mit nahezu den doppelten Werten im Vergleich zu Wasser auftreten [Neumann et al., 1998]. Mit einsetzendem Rührvorgang im Fermenter findet dann eine schlagartige Entgasung statt, so dass deutlich erhöhte Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Biogas bestimmt werden [Schnell, 2003].

Bedingt durch die reduzierenden Bedingungen im Fermenter wird aus organischen und anorganischen Schwefelwasserstoffverbindungen überwiegend Schwefelwasserstoff gebildet. Die Konzentrationen an Schwefelwasserstoff im Biogas von im Mittel 2000 bis 3000 ppm können beim anaeroben Abbau von Einsatzstoffen mit hohen Schwefelgehalten sowie durch nicht kontinuierliche Substratbeschickung oder intervallweises Rühren deutlich höher liegen. Da bei allen Nutzungsmöglichkeiten von Biogas die Entfernung von Schwefelwasserstoff erforderlich ist, wird im folgenden Kapitel anhand der in der Technik eingesetzten und in der Wissenschaft untersuchten Verfahren der Forschungsbedarf abgeleitet.

3 Entschwefelung von Biogas

Bei der Entschwefelung wird wie in Abb. 4 dargestellt zwischen biologischen und chemisch-physikalischen Verfahren unterschieden.

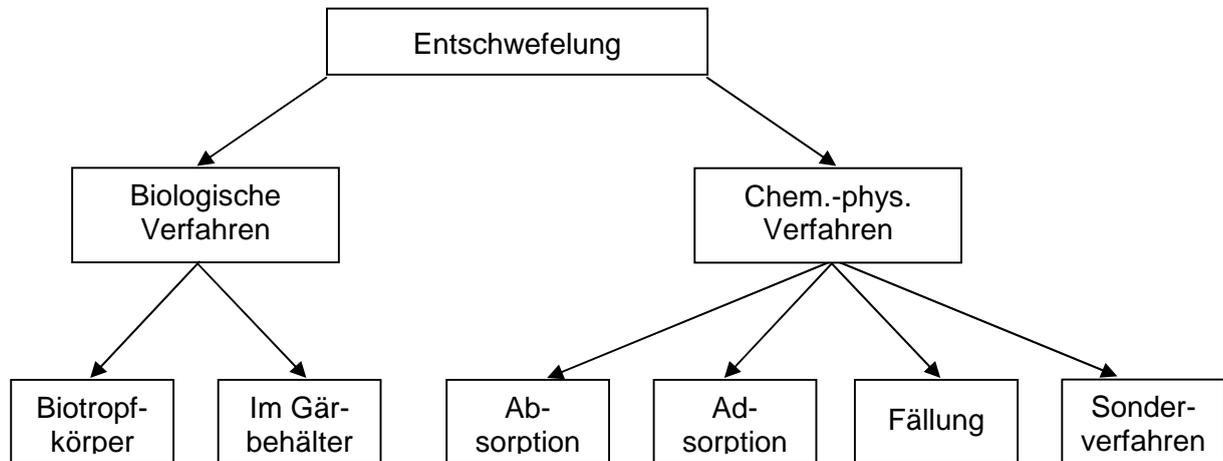


Abb. 4 Verfahren zur Entschwefelung von Biogas, verändert nach [Rösch, 1999]

Die Abtrennung weiterer Spurstoffe ist bei der motorischen Nutzung von Biogas in der Regel aufgrund deren niedriger Konzentrationen nicht nötig. Allerdings können insbesondere in Klärgasen Siloxane auftreten, die bei der Verwertung in motorischen BHKW zu Siliziumdioxid oxidiert werden. Da das gebildete Siliziumdioxid zu teilweise erheblichen Schäden führt, ist eine Abtrennung der Siloxane erforderlich, welche üblicherweise mittels Wasch- oder Adsorptionsverfahren erfolgt.

Durch die Darstellung der verschiedenen Entschwefelungsverfahren mit Fokus auf Stabilität und Abbauleistung soll eine Beurteilung der biologischen Entschwefelung in Biotropfkörpern ermöglicht werden.

3.1 Chemisch-physikalische Verfahren

Im Folgenden werden zuerst die chemisch-physikalischen Verfahren kurz beschrieben, die praktische Bedeutung haben, wie beispielsweise die Fällung durch direkte Eisensalzzugabe, die Adsorption und Oxidation durch eisenhaltige Massen und Aktivkohle sowie die Laugenwäsche.

3.1.1 Fällung durch direkte Eisensalzzugabe

Die Schwefelwasserstoffbildung lässt sich durch die Zugabe von Eisenionen unterbinden, da in diesem Fall die Sulfidionen schwer lösliche Eisensulfidverbindungen eingehen. Die sehr schnell ablaufende Reaktion verhindert, dass undissoziierter Schwefelwasserstoff freigesetzt wird. Die Eisenionen werden dem zu vergärenden Rohsubstrat beigemischt und als Metallsulfid mit der Gärflüssigkeit ausgetragen.

Eingesetzt wird dieses Verfahren vor allem bei kommunalen Kläranlagen, da mit Eisensalzen auch Phosphat entfernt werden kann. Für die Sulfidfällung mit Eisenchlorid ist im Faulturm einer

Kläranlage ein überstöchiometrischer Eisenbedarf von 1,7 erforderlich [Ries, 1993]. Dabei werden H_2S -Konzentrationen im Klärgas von weniger als 100 ppm erreicht. Beim praktischen Betrieb von Biogasanlagen wurde allerdings ein drei- bis fünffach überstöchiometrischer Chemikalienbedarf ermittelt [Oechsner, 2000].

3.1.2 Adsorption und Oxidation an eisenhaltigen Massen

Schwefelwasserstoff reagiert mit Eisenoxiden und -hydroxiden, die beispielsweise in Festbettadsorbern als Reinigungsmasse eingesetzt werden, zu Eisensulfid. Die Reinigungsmasse wird durch Zugabe von Sauerstoff regeneriert, wobei aus Eisensulfid unter Bildung von elementarem Schwefel wieder Eisenoxid oder -hydroxid entsteht.

Bei einer Variante dieses Verfahrens wird das H_2S -haltige Gas gemeinsam mit einem Luftstrom von 2 – 3 Vol.-% (abhängig vom H_2S -Gehalt) in den von unten nach oben durchströmten Reaktor zugegeben [Muche, 2002]. Durch die Luftzugabe erfolgt eine gleichzeitige Regeneration der Eisenmasse. Frische Reinigungsmasse wird quasikontinuierlich von oben durch eine Eintragsschleuse zugeführt. Die entsprechende Menge an verbrauchter Masse wird dem Behälter von unten durch eine Austragsschleuse entnommen. Eine Reinigungsleistung auf Reingaskonzentrationen < 10 ppm ist prinzipiell möglich [Grüner, 2003].

Der bei der Regenerierung entstehende elementare Schwefel kann nicht von der Reinigungsmasse abgetrennt werden, wodurch die Reinigungswirkung mit der Zeit nachlässt und die Masse ausgetauscht werden muss. Die Aufnahmekapazität für Schwefel ist abhängig von der Qualität der Eisenmasse und liegt zwischen 150 und 500 g/kg. Die Entsorgung der ausgetauschten Reinigungsmasse erfolgt hauptsächlich durch Deponierung.

Als alternative Reinigungsmasse kann für die Feinreinigung Zinkoxid eingesetzt werden. Schwefelwasserstoff reagiert mit Zinkoxid zu Zinksulfid und Wasser. Zinkoxid-Patronen werden beispielsweise bei erdgasbetriebenen Brennstoffzellen-BHKW zur Entschwefelung herangezogen.

3.1.3 Reaktivadsorption an Aktivkohle

Schwefelwasserstoff adsorbiert an der Oberfläche von Aktivkohle. Anschließend erfolgt in Anwesenheit von Sauerstoff eine katalytische Oxidation zu elementarem Schwefel. Die Sauerstoffmoleküle werden ebenfalls an der Oberfläche der Aktivkohle adsorbiert und in reaktionsfähige Radikale gespalten. Die Schwefelwasserstoffmoleküle dissoziieren in Protonen und Hydrogensulfidionen. Die Hydrogensulfidionen reagieren mit den Sauerstoffradikalen zu Hydroxidionen und Schwefel, der in die Aktivkohle eingelagert wird. Die Protonen neutralisieren die Hydroxidionen zu Wasser. Dieser Mechanismus ist in Abb. 5 grafisch dargestellt.

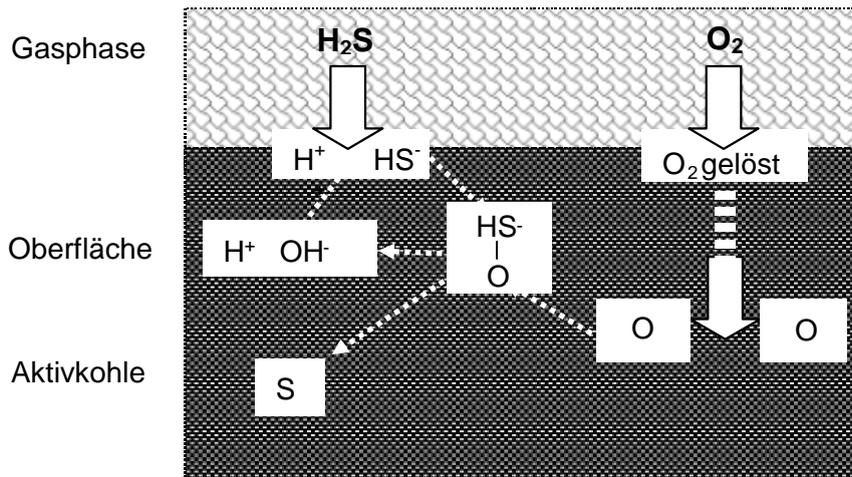


Abb. 5 Mechanismus der katalytischen Oxidation von H_2S [Hedden, 1976]

Zur Regenerierung der Aktivkohle ist eine doppelt stöchiometrische Menge an Sauerstoff erforderlich. In der Praxis werden Beladungen von 0,2 – 0,5 kg Schwefel/ kg Aktivkohle erreicht [Grüner, 2003, Jenbacher, 2003]. Mit steigender Beladung lässt die katalytische Aktivität durch die Blockierung der katalytisch aktiven Zentren nach, was einen Austausch der Aktivkohle erforderlich macht.

Die verbrauchte Aktivkohle wird bei herkömmlichen Biogasanlagen entweder deponiert oder verbrannt. Durch die Adsorption von Schwefelwasserstoff an Aktivkohle sind bei entsprechender Dimensionierung unabhängig von der Beladung Reinheitsgrade < 1 ppm möglich. Dieses Verfahren ist allerdings ohne eine Vorabscheidung von H_2S nicht wirtschaftlich realisierbar. Eingesetzt wird es deshalb in erster Linie zur Feinreinigung, wenn sehr niedrige H_2S -Konzentrationen gefordert sind oder wenn neben Schwefelwasserstoff auch andere Stoffe wie Siloxane oder Halogenverbindungen entfernt werden sollen.

3.1.4 Laugenwäsche

Den gängigen Absorptions- oder Waschverfahren liegen Säure-Base-Reaktionen zugrunde. Das „saure Gas“ Schwefelwasserstoff wird mit Hilfe von Basen chemisch gebunden. Das Biogas wird von unten einem Absorber mit strukturierter Schüttung oder Füllkörperpackung zugegeben. Im Gegenstrom zum Gas wird verdünnte Natronlauge durch die Kolonne geleitet. Eine Regeneration der Waschlösung oder die Gewinnung von Reichgas sind auf Grund der in Biogasanlagen durchgesetzten Volumenströme meist wirtschaftlich nicht sinnvoll. Die verbrauchte Natronlauge muss deshalb ständig neu zugeführt werden. Zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen wird der Absorberablauf belüftet. Dabei oxidiert Luftsauerstoff das ausgefällte Hydrogensulfid bis zum Sulfat. Die entstehende Abluft wird üblicherweise in einem Biofilter gereinigt.

Biogas enthält neben Methan und Schwefelwasserstoff auch zwischen 15 und 45 % Kohlendioxid. Ein Teil des Kohlendioxids wird ebenfalls von der Lauge als Karbonat gebunden. Durch eine Verdünnung der Lauge auf pH-Werte von ca. 8 lässt sich diese unerwünschte

Querreaktion jedoch weitgehend vermeiden. Dadurch sind allerdings nur Reingaskonzentrationen bis ca. 100 ppm möglich.

Beim THIOPAQ-Verfahren erfolgt eine biologische Rückgewinnung der Natronlauge [Paques, 2002]. Nach der Reaktion von Schwefelwasserstoff und Natronlauge zu Hydrogensulfid im Absorber wird die beladene Flüssigkeit in einen Bioreaktor gefördert. Im Bioreaktor befinden sich Bakterien, die unter Sauerstoffzufuhr das Hydrogensulfid zu elementarem Schwefel und in geringerem Maß zu Schwefelsäure oxidieren. Durch diese Reaktion werden die vorher gebundenen Hydroxidionen größtenteils wieder freigesetzt. Die Einsparung an Natronlauge beträgt ca. 75 %.

3.2 Biologische Verfahren

Die Entdeckung der biologischen Entschwefelung beruht auf einer zufällig an einer Biogasanlage in Afrika gemachten Beobachtung [Henning, 1986]. Die Entschwefelung erfolgt durch Mikroorganismen, welche H_2S in ihrem Stoffwechsel als Energiequelle verbrauchen und dabei elementaren Schwefel und Sulfat produzieren. Schwefelwasserstoff oxidierende Bakterien gehören meist der Gruppe der Thiobazillen an, die auch als farblose Schwefelbakterien bezeichnet werden.

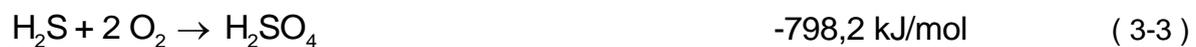
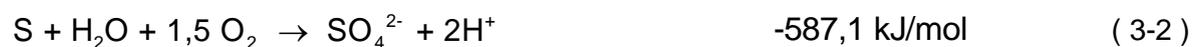
3.2.1 Mikrobiologische Grundlagen

Schwefelbakterien wurden bereits 1887 von Winogradsky beschrieben und 1904 erstmals klassifiziert. Dabei wurden Gram-negative, Schwefel oxidierende, nicht phototrophe Bakterien zusammengefasst. 2000 erfolgte eine Neuklassifizierung der Thiobazillen [Kelly und Wood, 2000].

Die Aktivität von farblosen Schwefelbakterien ist von chemischen, physikalischen und mikrobiologischen Interaktionen abhängig. Ein wesentlicher Faktor ist das gleichzeitige Vorhandensein eines Elektronendonators, beispielsweise einer reduzierten Schwefelverbindung oder zweiwertigen Eisensalzen, und eines Elektronenakzeptors (Sauerstoff oder Nitrat). Die meisten Thiobazillen sind strikte Aerobier und wachsen in der Natur in den Zonen, in denen Schwefelwasserstoff und Sauerstoff koexistieren, beispielsweise in der Grenzschicht zwischen anaerobem Sediment und aerobem Gewässer [Nelson und Jannasch, 1983]. Viele Thiobazillen sind obligat oder fakultativ autotroph, d.h. sie benötigen als einzige Kohlenstoffquelle Kohlendioxid. Des Weiteren sind für das Wachstum der Schwefelbakterien noch verschiedene Nährsalze, wie Ammonium, Phosphat, Chlorid, Sulfat und Spurenelemente, wie Zink, Calcium, Mangan, Eisen, Molybdän, Kupfer und Kobalt erforderlich [Vishniac und Santer, 1957].

Die reduzierten Schwefelverbindungen fungieren als Elektronendonatoren. Freiwerdende Elektronen werden über die Atmungskette auf den Sauerstoff übertragen. Dabei entsteht Energie, welche zur Bildung von Adenosintriphosphat (ATP) genutzt wird. Die Fixierung von Kohlendioxid erfolgt mit Hilfe des Coenzym Nicotinsäureamid-Adenin-Dinucleotid (NAD^+) in der reduzierten Form ($NADH_2$) und ATP im Calvin-Zyklus. Die zur Regenerierung von $NADH_2$ benötigten Elektronen werden ebenfalls aus den reduzierten Schwefelverbindungen bezogen.

Als Produkte bei der mikrobiologischen Oxidation von Schwefelwasserstoff entstehen entweder elementarer Schwefel oder Sulfat [Kuenen, 1975]. Zwischenprodukte, wie Sulfit, Thiosulfat oder Thionit, werden von den Bakterien nicht ausgeschieden. Unter technischen Gesichtspunkten ist die Bildung von elementarem Schwefel vorzuziehen [Janssen et al., 1998]. Thermodynamisch begünstigt verläuft die Oxidation der reduzierten Schwefelverbindungen durch Schwefelbakterien jedoch bis zum Sulfat. Eine Erhöhung der Selektivität zum elementaren Schwefel kann deshalb nur durch kinetische Kontrolle erfolgen. Der elementare Schwefel wird von den Bakterien nicht assimiliert, sondern an das Medium abgegeben. Dadurch ist eine Ausschleusung aus dem System möglich. Viele Thiobazillen oxidieren neben reduzierten Schwefelverbindungen, wie in folgenden Gleichungen dargestellt, ebenfalls Eisen(II)-Ionen [Brock und Gustafson, 1976]:



Aufgrund ihrer Fähigkeit Schwefelsäure oder dreiwertige Eisenionen zu bilden, sind farblose Schwefelbakterien oftmals für Korrosionsschäden an metallischen Materialien, beispielsweise Rohrleitungen verantwortlich. Thiobazillen werden für die Laugung von Schwacherzen eingesetzt, die mit konventionellen Methoden nicht wirtschaftlich abbaubar sind [Boon, 1996]. Des Weiteren ist die Fähigkeit von *Acidithiobacillus ferrooxidans* Kohle zu entschwefeln nachgewiesen worden [Bos und Kuenen, 1990]. Ein weiterer Ansatz, Thiobazillen für die Entschwefelung von Biogas wirtschaftlich zu nutzen, wird in dieser Arbeit vorgestellt.

Abb. 6 zeigt die vollständige Umsetzung von Schwefelwasserstoff. Als Zwischenprodukt entsteht im ersten Oxidationsschritt enzymatisch katalysiert elementarer Schwefel. Die weitere Oxidation zum Sulfat läuft mittels Multi-Enzym-Komplexen über verschiedene Zwischenprodukte.

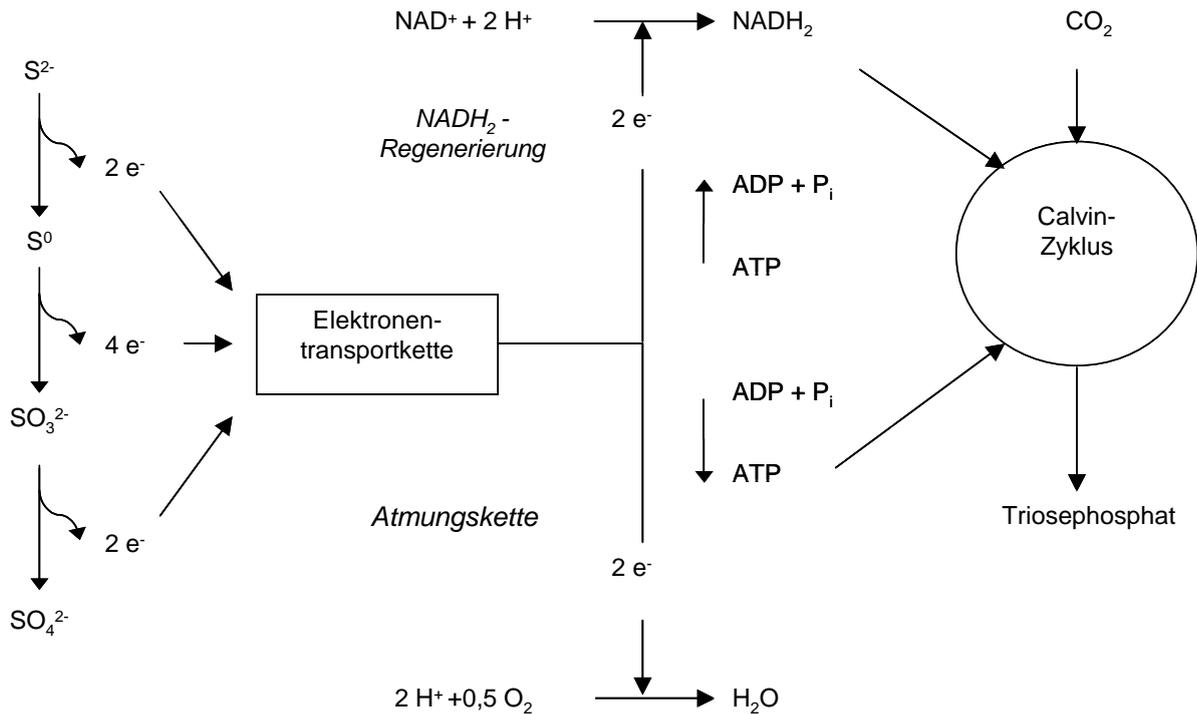


Abb. 6 Mechanismus der mikrobiologischen Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen, verändert nach Brock [1997] und Schlegel [1992]

Lebensbereiche von Thiobazillen

Die Bereiche, in denen Schwefelbakterien wachsen, umfassen pH-Werte von 1 bis 10 und Temperaturen von 4 bis 95 °C [Lens und Kuenen, 2001]. Für die einzelnen Spezies können die optimalen Wachstumsbedingungen allerdings in einem sehr engen Bereich liegen. Außerhalb des Optimums gehen Wachstum der Bakterien und folglich die Umsetzung der reduzierten Schwefelverbindungen stark zurück. In Tab. 3 sind die Wachstumsbedingungen einiger Thiobazillen exemplarisch dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass insbesondere der pH-Wert, bei dem ein optimales Wachstum der einzelnen Bakterienspezies gegeben ist, oftmals nur im Bereich von kleiner einer Einheit liegt.

Tab. 3 Charakterisierung von Thiobazillen [Robertson, 2004]

Spezies	GC-Gehalt [mol%]	pH-Optimum [-]	Temperatur-optimum [°C]	Salzgehalte [g NaCl/l]
<i>Acidithiobacillus</i>				
A. albertensis	61,5	2 – 4	30 - 35	4 - 8 ¹
A. caldus	63,1 - 63,9	1 - 3,5	32 - 52	0,5 – 3 ¹
A. ferrooxidans	55 - 65	2 – 4	30 - 35	< 3 ¹ , 150 ²
A. thiooxidans	51 - 53	2 – 4	25 - 30	4 ¹
<i>Halothiobacillus</i>				
H. halophilus	64,2	7	30 - 32	240 ³
H. hydrothermalis	67,1 - 67,4	7,5 – 8	35 - 40	25 ¹
H. kellyi	62	6,5	37 - 42	30 ¹
H. neapolitanus	52 - 56	6 – 8	25 - 30	10 ¹
<i>Thermithiobacillus</i>				
T. tepidarius	66,6	6 – 8	40 - 45	
<i>Thioalcalivibrio</i>				
T. denitrificans	62,3 - 65	10	25 - 30	
T. nitratus	61,3 - 62,1	10	25 - 30	
T. versutus	63 - 65,6	10 - 10,2	25 - 30	
<i>Thioalcalimicrobium</i>				
T. aerophilum	49,5	9 – 10	25 - 30	
T. sibericum	48,9	10	25 - 30	
<i>Thiomicrospira</i>				
T. chilensis	49,9	7	32 - 37	
T. crunogena	42 - 43	7 – 8	28 - 32	
T. frisia	39,6	6,5	32 - 35	
T. kuenenii	42,4	6	29 - 33	
T. peliphila	44	6 – 8	25 - 30	
T. thyasirae	52	7 – 8	35 - 40	
<i>Thiobacillus</i>				
T. aquaesulis	66	7,5 – 8	40 - 50	
T. denitrificans	63 - 68	6 – 8	25 - 30	
T. Thioparus	61 - 66	6 – 8	25 - 30	
<i>Thiomonas</i>				
T. cuprina	66 - 69	3 – 4	30 - 36	
T. intermedia	65 - 67	5,5 – 6	30 - 35	
T. perometabolis	65 - 68	5,5 – 6	30 - 35	
T. thermosulfata	61	5,2 - 5,6	50 - 52,5	

¹ beste Wachstumsbedingungen² Wachstum vorhanden, Konzentrationsangabe in g FeSO₄/l³ Wachstum vorhanden

Viele Thiobazillen haben ihr Temperaturoptimum bei mesophilen Bedingungen. Die Enzyme mesophiler Bakterien können durch Temperaturen oberhalb von 40 °C irreversibel geschädigt werden, was eine signifikante Reduktion der Abbauleistung nach sich zieht. Deshalb sollte bei der Entschwefelung in Biotropfkörpern eine Temperatur von 40 °C nicht überschritten werden [Krüger, 1994].

Eine große Anzahl von Mikroorganismen wird in salinen und hypersalinen Umgebungen gefunden. Diese Mikroorganismen sind angepasst an ein Leben bei hohen Salzkonzentrationen und den damit verbundenen hohen osmotischen Drücken. Sogar bei Salzkonzentrationen von über 250 g/l werden noch Bakterien gefunden [Ollivier et al., 1994]. Halophile, aerobe chemoautotrophe Mikroorganismen, die ihre Energie aus der Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen gewinnen, werden bei Salzkonzentrationen von über 200 g/l beobachtet. Thiobacillus halophilus, isoliert aus einem hypersalinen See in Westaustralien, wächst in einer 24 prozentigen Kochsalzlösung [Wood und Kelly, 1991]. Aber auch Acidithiobacillus ferrooxidans (ebenfalls als Thiobacillus ferrooxidans bekannt) kann bei hohen Sulfatkonzentration von bis zu 150 g/l wachsen [Kieft, 1988]. Gegenüber NaCl zeigt sich Acidithiobacillus ferrooxidans jedoch wenig tolerant. So werden bereits bei einer Kochsalzkonzentration von 3 g/l starke Inhibierungserscheinungen beobachtet [Romero et al., 2003].

Da Zellmembranen wasserdurchlässig sind, müssen halophile und halotolerante Mikroorganismen das intrazelluläre Milieu isoosmotisch mit der Salzkonzentration in der Umgebung steuern. Zwei gegensätzliche Strategien werden eingesetzt, den osmotischen Stress zu meistern. Die erste Strategie, die von halophilen Bakterien, beispielsweise aeroben Archaeobakterien, angewandt wird, beruht in der Akkumulation von hohen Konzentrationen an anorganischen Ionen im Zytoplasma. Häufig ist Kalium das dominante intrazelluläre Kation und Chlorid das entsprechende Anion. Diese sogenannte „salt in“- Strategie erfordert eine hohes Maß der Anpassung an die im Zellinnern ablaufenden enzymatischen Prozesse [Dennis und Shimmin, 1997].

Die zweite Strategie („low salt in“), die die meisten halotoleranten Bakterien anwenden, verhindert hohe Salzkonzentrationen im Zytoplasma durch aktives Entfernen der Ionen aus der Zelle. In den meisten Fällen erfolgt der Ionentransport durch die Zellmembran mit Hilfe eines elektrogenen Antiports [Hamaide et al, 1983].

Durch die „low-salt-in“-Strategie werden „konventionelle“ enzymatische Vorgänge im Inneren der Zelle nicht behindert. Das osmotische Gleichgewicht wird durch organische Elektrolyte hergestellt, die entweder in der Zelle produziert oder aus dem Medium akkumuliert werden [Kempf und Bremer, 1998]. In der Regel haben die organischen Elektrolyte ein niedriges Molekulargewicht, sind gut in Wasser löslich und inhibieren die ablaufenden enzymatischen Prozesse auch in hohen Konzentrationen nicht.

3.2.2 Biologische Entschwefelung im Fermenter

Die gängigste Methode zur Reduzierung des Schwefelwasserstoffgehalts in Biogas ist die im Fermenter stattfindende biologische Entschwefelung. In landwirtschaftlichen Biogasanlagen

kommt fast ausschließlich dieses Verfahren zum Einsatz, bei dem die erforderliche Luft direkt in den Fermenter geleitet wird [von Oheimb, 1999].

Die für den biologischen Abbau von Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Schwefelsäure verantwortlichen Mikroorganismen sind bereits im Gärsubstrat vorhanden. Aufgrund der schlechten Steuerbarkeit ist eine deutlich überstöchiometrische Zugabe von Luft erforderlich. In der Praxis wurde ein Bedarf von bis zu 10 % Luft im Biogas ermittelt [Köberle 1999].

Unter optimalen Bedingungen kann eine Entschwefelungsrate von 95 % erzielt werden [Schulz und Eder, 2001]. Bei einer Erhebung von Daten an 52 Biogasanlagen in Baden-Württemberg wurden bei dieser Art der Entschwefelung jedoch deutliche Abweichungen vom optimalen Betrieb beobachtet [Oechsner, 1998]. Bei 54 % der betrachteten Betriebe lag der H₂S-Gehalt im gereinigten Gas trotz Entschwefelung über 500 ppm, bei 15 % sogar über 2000 ppm. Dies zeigt, dass biologische Entschwefelungsverfahren direkt im Gasraum des Gärbehälters unzuverlässig arbeiten.

3.2.3 Entschwefelung in Biotropfkörpern

Die bei der Entschwefelung im Fermenter auftretenden negativen Auswirkungen können durch Verwendung separater Biotropfkörper, die vom Fermenter räumlich getrennt sind, umgangen werden. Auf diese Weise sind optimale Betriebsbedingungen für die Mikroorganismen (Temperatur, pH-Wert, Oberfläche zur Immobilisierung der Mikroorganismen, Ausschleusung der Stoffwechselprodukte u.a.) hinsichtlich des Schwefelwasserstoffabbaus unabhängig vom anaeroben Abbauprozess im Fermenter einstellbar.

In Biotropfkörperanlagen sind die Mikroorganismen überwiegend auf statischen Trägern in Form eines Biofilms immobilisiert. Der Biofilm entsteht in drei zeitlich aufeinander folgenden Phasen [Flemming, 1991]. In der Induktionsphase erfolgt eine Adhäsion der Mikroorganismen an die Trägeroberfläche. Durch Wachstum bereits fixierter oder Anbindung neuer Mikroorganismen bildet sich dann in der zweiten Phase der Biofilm. In der Plateauphase besteht ein Gleichgewicht zwischen Wachstum und Absterben der Mikroorganismen. Ein biologischer Abbau von Schwefelwasserstoff findet nur im wässrigen Medium statt. Durch Berieseln bildet sich auf dem Biofilm eine Wasserschicht. Auch in Zeiten, in denen nicht berieselt wird, ist diese aufgrund der Wasserdampfsättigung von Biogas vorhanden.

BioSulfex-Verfahren

Mit BioSulfex einem in der Praxis eingesetzten Entschwefelungsverfahren können im Reingas bei entsprechender Auslegung Schwefelwasserstoffkonzentrationen von unter 200 ppm sicher erreicht werden [Köhler, 2003]. Die Integration einer solchen Entschwefelungskolonie in eine Biogasanlage ist in Abb. 7 dargestellt.

Die Kolonne ist aus Polyethylen gefertigt und mit Füllkörpern aus Kunststoff bestückt. Mit einem Verdichter wird die benötigte Luft unmittelbar vor der Entschwefelungskolonie in die Biogasleitung dosiert. Das Biogas durchströmt die Kolonne im Gegenstrom zur Spülflüssigkeit, die Schwefelwasserstoff oxidierende Mikroorganismen und erforderliche Nährstoffe enthält. Die Spülflüssigkeit, die den gebildeten elementaren Schwefel von den Füllkörpern spült, wird rezykliert. Ein Teil der Spülflüssigkeit wird in Abhängigkeit von der Schwefelbelastung ausgetauscht, um den gebildeten elementaren Schwefel sowie weitere Stoffwechselprodukte aus dem System auszutragen. Die verbrauchte Flüssigkeit kann als schwefelhaltiger Bodenverbesserer in den landwirtschaftlichen Kreislauf zurückgeführt werden. Die Messung und Regelung des pH-Wertes der Spülflüssigkeit wird im Ablauf des Pumpensumpfes durchgeführt.

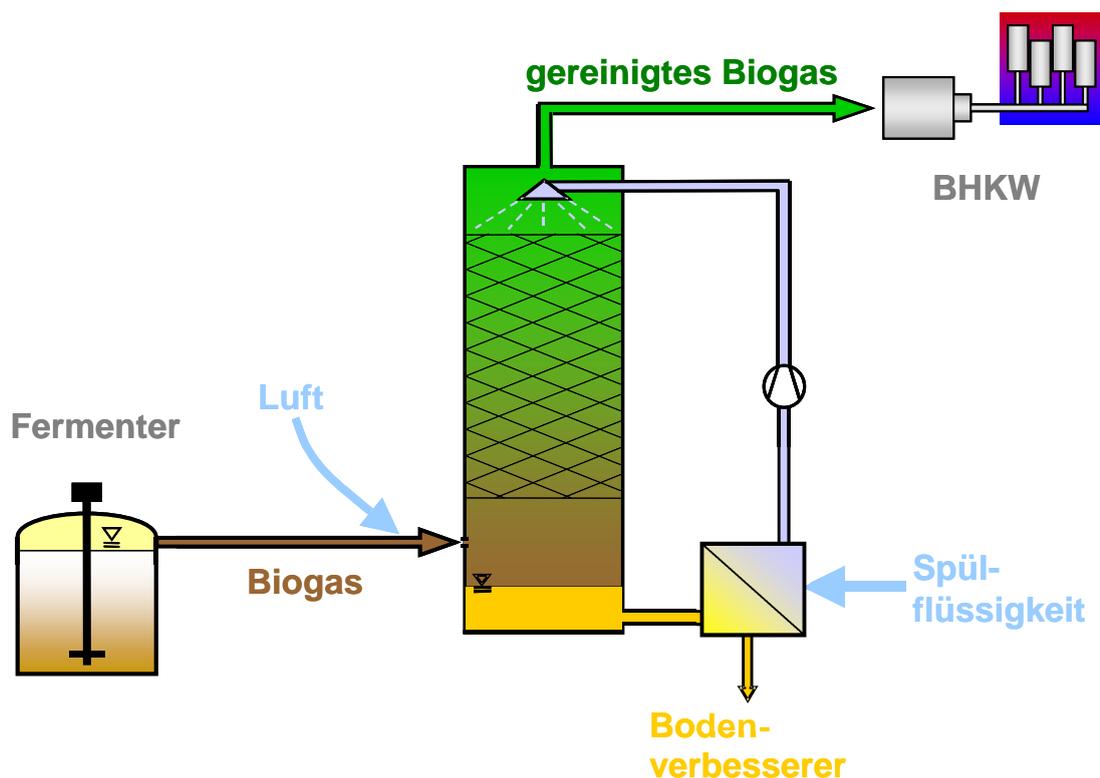
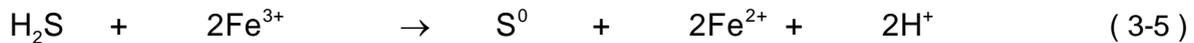


Abb. 7 Schematischer Aufbau von BioSulfex [Anzer, 2002, Köhler, 2003]

3.3 Eisen-Bio-Prozess

Zur Kombination von Eisensalzwäsche und biologischer Regeneration, dem sogenannten Eisen-Bio-Prozess fanden erste Untersuchungen in einer Laboranlage statt [Pagella und Faveri, 2000]. Die Oxidation des Schwefelwasserstoffs erfolgt in einem Wäscher, in dem das Biogas im Gegenstrom zu einer Waschlösung mit Fe^{3+} -Ionen geführt wird. Dabei läuft bei pH-Werten kleiner 4,5 folgende Reaktion ab [Asai, 1990]:



Die verbrauchte Waschlösung wird anschließend dem Bioreaktor zugeführt, welcher die Bakterienkultur *Acidithiobacillus ferrooxidans* enthält. Diese Bakterien sind in der Lage Fe(II) -Ionen unter Sauerstoffverbrauch zu Fe(III) -Ionen zu oxidieren. Das entstehende Elektron wird über die Atmungskette der Bakterien auf Sauerstoff übertragen.



Neben der Regenerierung der Eisensalze kann diese Bakterienkultur im sauren Milieu auch reduzierte Schwefelverbindungen verstoffwechseln, beispielsweise Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Schwefelsäure [Tuovinen und Kelly, 1974]. Nach Abscheidung des elementaren Schwefels wird die regenerierte Waschlösung wieder dem Wäscher zugeführt. Ein Verfahrensschema des Eisen-Bio-Prozesses zeigt Abb. 8.

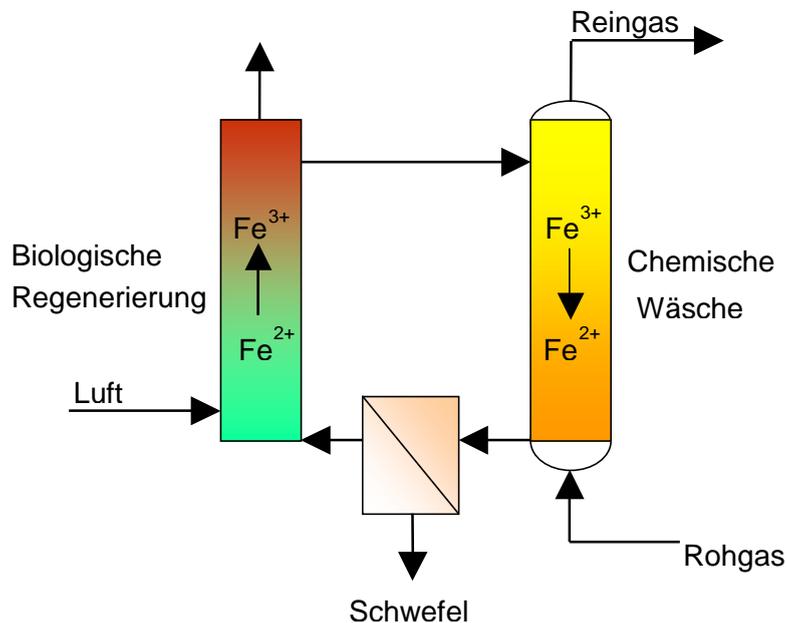


Abb. 8 Verfahrensschema des Eisen-Bio-Prozesses [Pagella und Faveri, 2000]

Pagella und Faveri (2000) erreichten in den ersten Versuchsstunden Abbauraten des zugesetzten Schwefelwasserstoffs von bis zu 85 %. Bakterien der Art *Acidithiobacillus ferrooxidans* sollten die Fe^{2+} -Ionen reoxidieren, was allerdings nicht im erforderlichen Umfang erfolgte. Durch den Verbrauch von Fe^{3+} -Ionen reduzierte sich die Abbauleistung nach 50 h Betrieb auf ca. 60 %. Nach 200 Betriebsstunden konnten lediglich Abbauleistungen von ca. 40 % bestimmt werden. Einhergehend mit der Reduktion der Abbauleistung sank der pH-Wert

von 1,8 auf 1. Insbesondere die biochemische Rückgewinnung der Eisensalze ist von Pagella und Faveri (2000) nicht abschließend geklärt worden.

Vorteile sind beim Eisen-Bio-Prozess bei ausreichender biochemischer Reoxidation dadurch gegeben, dass Eisenionen bei den angestrebten pH-Werten lediglich mit Schwefelwasserstoff und nicht mit Kohlendioxid reagieren. Des Weiteren wirken sich auch parallel ablaufende Oxidationsprozesse von reduzierten Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure nicht nachteilig auf einen erhöhten Chemikalienbedarf aus. Beim Eisen-Bio-Prozess wäre somit eine vollständige Regeneration des Reaktionsmittels möglich.

3.4 Zusammenfassung Entschwefelung von Biogas

Mit biologischen Reinigungsverfahren direkt im Fermenter werden H_2S - Konzentrationen im Reingas von weniger als 200 ppm langzeitstabil nicht erreicht. Durch den in der Regel hohen Chemikalienverbrauch, der aus den hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen von im Mittel über 2000 ppm in Biogasanlagen resultiert, ergeben sich bei den chemisch-physikalischen Verfahren hohe Betriebskosten. Aufgrund wirtschaftlicher Vorteile, bedingt durch vergleichsweise geringe Betriebskosten, haben sich für die Entschwefelung von Biogas bei größeren Anlagen dem Fermenter nachgeschaltete biologische Reinigungsverfahren durchgesetzt. Lediglich für eine Feinreinigung werden in der Praxis Adsorptionsverfahren mit überwiegend Aktivkohle als Adsorptionsmittel eingesetzt.

Durch optimal betriebene Biotropfkörper können bei gleichmäßiger Rohgaszusammensetzung Schwefelwasserstoffkonzentrationen von weniger als 100 ppm erreicht werden. Bei stark schwankenden Konzentrationen im Rohgas, die im praktischen Betrieb von Biogasanlagen häufig auftreten, werden diese Werte jedoch deutlich überschritten. Dies liegt an der erforderlichen Adaptionszeit der Mikroorganismen. Ein Ausgleich der Belastungsspitzen lässt sich nur durch den Einsatz von Kolonnen mit entsprechend großen Volumina oder durch die Kombination mit chemisch-physikalischen Verfahren erzielen. Ein guter biologischer Abbau von H_2S ist nur bei konstanten pH-Werten realisierbar. Durch die teilweise stattfindende Schwefelsäurebildung in Biotropfkörpern fällt der pH-Wert, wodurch die Abbauleistung signifikant sinken kann. Konstante pH-Werte sind lediglich mit einem erhöhten Wartungs- und Regelaufwand sowie durch die Dosierung von Natronlauge oder einer alkalischen Spülflüssigkeit, beispielsweise feststofffreiem Fermenterablauf, zu erzielen. Allerdings zeigt der praktische Betrieb von Entschwefelungsanlagen, dass bei Betriebsstörungen und mangelnder Wartung teilweise erhebliche Schwankungen des pH-Werts um mehrere Einheiten auftreten können.

4 Ableitung des Forschungsbedarfs

Biologische Entschwefelungsanlagen weisen im praktischen Betrieb hinsichtlich eines langzeitstabilen Abbaus Schwächen auf. Zur Leistungssteigerung von Entschwefelungsanlagen werden im Rahmen dieser Arbeit zum einen die Prozessparameter ermittelt, bei denen die Selektivität zum Produkt elementarer Schwefel erhöht wird, wodurch die Beibehaltung eines konstanten pH-Werts realisiert werden soll. Zum anderen wird ein Kombinationsprozess bestehend aus biologischer Entschwefelung und chemischer Oxidation mit biologischer Regeneration des chemischen Oxidationsmittels entwickelt.

4.1 Biotropfkörper mit dem Hauptprodukt elementarer Schwefel

Bei biologischen Verfahren ist als Produkt elementarer Schwefel vorzuziehen, da:

- pH-Schwankungen ohne erhöhten regeltechnischen Aufwand vermieden werden und sich somit eine leistungsfähige, adaptierte Biozönose etablieren kann,
- der Verbrauch an Neutralisationsmitteln für die Beibehaltung eines konstanten pH-Wertes reduziert wird,
- bei sehr niedrigen pH-Werten, die durch die Schwefelsäurebildung auftreten können, Korrosionsschäden an metallischen Anlagenteilen (z.B. Pumpen) beobachtet werden,
- für die Oxidation zum Sulfat ein vierfach höherer Sauerstoffverbrauch erforderlich ist, was einen erhöhten Energieaufwand zur Folge hat,
- durch den geringeren Sauerstoffbedarf weniger Inertgase, vor allem Stickstoff und Sauerstoff, dem Biogasstrom zugeführt werden. Die Verdünnung kann den Betrieb des BHKW mit Biogas stören, das geringe Methangehalte von unter 50 % aufweist [Jenbacher, 2004],
- elementarer Schwefel in Wasser nahezu unlöslich ist und im Vergleich zum Produkt Sulfat deutlich besser abgetrennt werden kann [Schlegel, 1992],
- die Bildung von elementarem Schwefel im Vergleich zur Sulfatbildung schneller abläuft und dadurch höhere spezifische Abbauraten erreicht werden [Buisman et al., 1991],

Werden die Prozessparameter und Bakterienkonsortien gefunden, bei denen eine geringe Schwefelsäurebildung im Biotropfkörper erzielt wird, sollte der pH-Wert ohne erhöhten regeltechnischen Aufwand konstant bleiben. Dadurch können sich im Biofilm Mikroorganismen etablieren, die bei dem jeweiligen, konstanten pH-Wert die höchsten Wachstumsraten und damit die besten Abbauleistungen aufweisen. Erwartungsgemäß werden dadurch wesentlich höhere spezifische Abbauraten erreicht, was zu geringeren Behältervolumina und geringeren Investitionskosten bei gleichzeitig stabileren Abbauleistungen führen sollte. Durch die Erhöhung der Selektivität zum elementaren Schwefel, der von den Bakterien nicht assimiliert, sondern an das Medium abgegeben wird, wo er in Form von achthedrigem Schwefel vorliegt, ist die Ausschleusung aus dem Biotropfkörper aufgrund von Dichtegradienten einfach realisierbar [Steffess und Kuenen, 1989].

Aufgrund des höheren Energiegewinns bei der Oxidation zur Schwefelsäure im Vergleich zur Bildung von elementarem Schwefel produzieren die Mikroorganismen aus thermodynamischen Gesichtspunkten bevorzugt Schwefelsäure. Eine Erhöhung der Selektivität zum Produkt Schwefel gelingt deshalb nur durch kinetische Kontrolle. Da bei der Schwefelsäurebildung im Vergleich zur Schwefelbildung ein vierfach höherer stöchiometrischer Sauerstoffbedarf erforderlich ist, kann durch eine entsprechende Reduktion des Sauerstoffgehaltes die Selektivität zum Produkt Schwefel erhöht werden [Stefess et al., 1996, Kuenen et al., 1992]. Die größte Ausbeute an elementarem Schwefel wird bei einer stöchiometrischen Sauerstoffzugabe erreicht [Janssen et al., 1997]. Unter technischen Bedingungen ist in einem Biotropfkörper eine exakte Regulierung des Verhältnisses von Sauerstoff und Sulfid nur begrenzt realisierbar. Deshalb werden die Prozessparameter und gegebenenfalls Biozönosen ermittelt, bei denen die Weiteroxidation des elementaren Schwefels durch eine Inhibierung der entsprechenden Enzyme reduziert werden kann. Insbesondere soll überprüft werden, ob eine Produktinhibierung bei hohen Sulfatkonzentrationen gegeben ist.

4.2 Eisen-Bio-Prozess in einem Biotropfkörper

Die Versuche von Pagella und Faveri (2000) zum Eisen-Bio-Prozess zeigen auf, dass Schwefelwasserstoff durch dreiwertige Eisenionen eliminiert werden kann. Allerdings sind Fragestellungen zur langzeitstabilen Rückgewinnung von dreiwertigen Eisenionen noch nicht abschließend geklärt. Des Weiteren ergeben sich bei der Umsetzung des Eisen-Bio-Prozesses in zwei Kolonnen erhöhte Investitionskosten. Der Ansatz, die Leistung des biologischen Abbaus in einem Biotropfkörper durch die Kombination mit dem Eisen-Bio-Prozess zu steigern, erscheint deshalb technisch interessant.

Thiobazillen oxidieren bei Anwesenheit von Sauerstoff aufgrund des höheren Energiegewinns bevorzugt Schwefelwasserstoff. In Phasen mit niedriger Schwefelwasserstoffbeladung werden zweiwertige Eisenionen oxidiert, die sich im Biofilm befinden. Die gebildeten dreiwertigen Eisenionen dienen dann bei steigenden Schwefelwasserstoffkonzentrationen als chemischer Puffer, was zu einer verbesserten Abbauleistung führen würde.

Die in Kapitel 2 und 3 vorgestellten biologischen und chemisch-physikalischen Grundlagen dienen im Folgenden als Basis zur modellhaften Beschreibung des biologischen Schwefelwasserstoffabbaus in Biotropfkörpern.

5 Modellhafte Beschreibung der biologischen Schwefelwasserstoffoxidation

Die genauen Mechanismen der Oxidation von Schwefelwasserstoff sind nur teilweise und für einzelne Bakterienarten geklärt [Hempfling und Vishniac, 1967, Jones und Kelly, 1983]. In Mischpopulationen mit mehreren Arten können die Mechanismen aufgrund der Wechselwirkungen nur mit erheblichem Aufwand ermittelt werden. Des Weiteren ist es für dieses komplexe System nicht möglich, die biochemische Kinetik getrennt von Stofftransportvorgängen zu bestimmen. Für die Beschreibung des Gesamtsystems ist eine vollständige Kenntnis der biochemischen Kinetik auch nicht erforderlich. Die Reaktorauslegung und die quantitative Beschreibung des Betriebsverhaltens der technischen Kolonne sind anhand formalkinetischer Ansätze durchführbar, die eine Relation zwischen Schwefelwasserstoffabbau und Betriebsparametern herstellen, wie Rohgaskonzentration, Sauerstoffkonzentration oder Temperatur [Baerns et al., 1987].

Wie in Abb. 9 dargestellt, resultiert der Abbau von Schwefelwasserstoff aus dem Zusammenwirken von Stofftransport und biochemischer Reaktion. Dieser Mechanismus wird durch die Zweifilmtheorie von Lewis und Whitman beschrieben [Baerns et al., 1987]. Eine gasförmige Komponente hat einen definierten Partialdruck p_G , der mit dem Partialdruck in der Phasengrenze p_G^* sowie der Phasengrenzkonzentration c_l^* im Gleichgewicht steht. Unter der Annahme, dass die Flüssigphase dünn ist, lässt sich der Abbau von Schwefelwasserstoff in folgende Einzelschritte unterteilen:

1. Transport durch Konvektion vom Kern der Gasphase an die Phasengrenze
2. Diffusion durch die Phasengrenzschicht und flüssige Phase in den Biofilm
3. Aufnahme und Umsetzung durch Mikroorganismen im Biofilm
4. Ausscheidung der Reaktionsprodukte durch die Zellmembran
5. Abtransport der Produkte über die flüssige Phase und Phasengrenze in die Gasphase

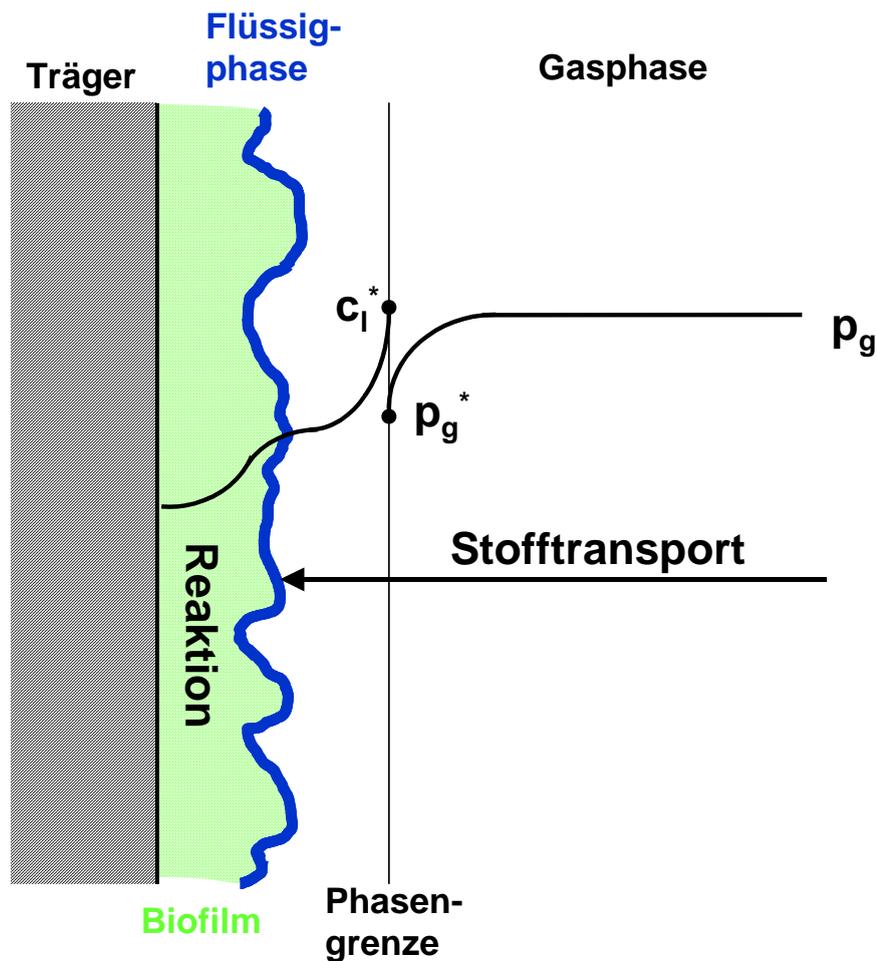


Abb. 9 Schematische Darstellung des Abbaus von gasförmigen Bestandteilen in einem Biotropfkörper

Der mikrobiologischen Reaktion von gasförmigen Einsatzstoffen in Biofilmen ist ein Stofftransport vorgeschaltet, der den Reaktionsablauf hemmen kann. Da aus den durchgeführten Untersuchungen nur eine effektive Kinetik, in der Transporteffekte mit einfließen, erhalten wird, werden die Grundlagen des Stofftransports im Folgenden kurz beschrieben.

5.1 Stofftransport

Beim Stoffübergang aus einem Gas in eine Flüssigkeit sind sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase Transportwiderstände zu überwinden. Diese Widerstände beeinflussen maßgeblich die jeweiligen Phasengrenzkonzentrationen, die bei geringem Partialdruck mit dem Gesetz von Henry beschrieben werden können.

$$c_l^* = \frac{p_g}{H} \quad (5-1)$$

Der Gültigkeitsbereich des Gesetzes von Henry, das für gelöste Stoffe in großer Verdünnung gilt, wird gemäß Landolt-Börnstein (1962) bei Schwefelwasserstoff-Partialdrücken bis zu 1 bar

eingehalten. Die Löslichkeit von Sauerstoff lässt sich ebenfalls durch das Henry'sche Gesetz ausdrücken [Atkins, 1990].

Ist der aus der Gasphase in die flüssige Phase übergehende Massenstrom gering, kann davon ausgegangen werden, dass dieser proportional zu der treibenden Konzentrationsdifferenz ist. Unter der Berücksichtigung, dass oft nur das Produkt von Stoffübergangskoeffizient mit der spezifischen Austauschfläche a (Phasengrenzfläche/Volumen) bestimmbar ist, gilt dann [Baerns et al., 1987]:

$$\dot{m}_g = k_g a (c_g - c_g^*) \quad (5-2)$$

Entsprechend gilt für die Flüssigphase:

$$\dot{m}_l = k_l a (c_l^* - c_l) \quad (5-3)$$

Bei Vorliegen eines stationären Zustandes sind beide Massenströme konstant. Im Falle von Sauerstoff kann vereinfachend der Transport des Sauerstoffs von der Phasengrenzfläche in den Kern der Flüssigkeit als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen werden [Deckwer, 1985].

$$\dot{m} = k_l a \left(\frac{c_g \cdot p}{H} - c_l \right) \quad (5-4)$$

Im Falle des im Vergleich zu Sauerstoff deutlich besser wasserlöslichen Schwefelwasserstoffs stellt der gasseitige Transportwiderstand den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar [Landolt-Börnstein, 1962].

$$\dot{m} = k_g a \left(c_g - \frac{c_g \cdot p}{H} \right) \quad (5-5)$$

Die Löslichkeit von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff in aquatischen Lösungen nimmt mit steigender Temperatur sowie mit steigendem Gehalt an gelösten Substanzen, beispielsweise viskositätserhöhenden oder oberflächenaktiven Stoffe, Salzen und anderen gelösten Gasen, ab. In der folgenden Betrachtung werden diese Effekte nicht berücksichtigt.

Wird von einem doppelt stöchiometrischen Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefelwasserstoff hinsichtlich der Oxidation zu elementarem Schwefel ausgegangen, sind die Konzentrationen beider Gase in der Gasphase gleich. Mit dem Gesetz von Henry ergibt sich, dass die Konzentration von Schwefelwasserstoff in der Grenzphase des Biofilms um den Faktor von etwa 80 höher liegt als die von Sauerstoff.

Bei der folgenden Ableitung der einzelnen kinetischen Ansätze, wird davon ausgegangen, dass konstante Henrykoeffizienten vorliegen. Diese Annahme ist bei einer konstanten Temperatur erfüllt. Dadurch ist die Konzentration der jeweiligen Reaktanden im Biofilm der in der Gasphase proportional. Vereinfachend kann dadurch der konstante Henrykoeffizient in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen werden. Letztendlich resultiert eine einfach handhabbare Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Gasphasenkonzentration der Reaktanden.

5.2 Kinetische Grundlagen des Schwefelwasserstoffabbaus

Für den Stoffwechsel und das Wachstum von Mikroorganismen spielen Enzyme eine wesentliche Rolle. Enzyme sind katalytisch aktive Proteine. Viele Enzyme treten als singuläre Moleküle in verschiedenen Bereichen von Zellen auf. Andere agglomerieren zu Multienzymkomplexen, die aus bis zu 30 individuellen Proteinuntereinheiten bestehen können [Schlegel, 1992]. Aufgrund der Größe der Enzyme stellt die enzymatische Katalyse den Übergang zwischen homogener und heterogener Katalyse dar [Wedler, 1987].

Durch Enzyme wird die Kinetik einer Reaktion durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie beschleunigt. Folglich stellt sich das Gleichgewicht schneller ein. Im Gegensatz zu vielen chemischen Katalysatoren weisen Enzyme eine sehr hohe Affinität zum entsprechenden Substrat auf. Dadurch können viele nebeneinander ablaufende Stoffwechselprozesse subtil reguliert werden.

Michaelis und Menten (1913) stellten folgenden Mechanismus für enzymatisch katalysierte Reaktionen auf:



Ein Enzym E reagiert mit dem Substrat S zu einem aktivierten Komplex ES, der in das Produkt P unter Freisetzung des Enzyms E reagiert. Dabei sind k_i die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Reaktionen.

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E] [S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] + k_{-2} [E] [P] \quad (5-7)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Zerfallsgeschwindigkeit des aktivierten Komplexes ES deutlich höher als die Rückreaktion von Produkt und Enzym zum aktivierten Komplex ist, nimmt k_{-2} den Wert 0 an.

$$k_{-2} = 0 \quad (5-8)$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 \quad (\text{Quasistationarität}) \quad (5-9)$$

Die Michaeliskonstante K_M entspricht der Substratkonzentration bei Halbsättigung, bei der die Geschwindigkeit den halben maximalen Wert $r_{\max}/2$ annimmt.

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M \quad (5-10)$$

$$[E]_0 = [E]_t + [ES] \quad (5-11)$$

ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit zu

$$r = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = k_2 \frac{[E]_0 [S]}{K_M + [S]} \quad (5-12)$$

Die maximale Geschwindigkeit liegt vor, wenn $[ES] = [E]_0$ ist.

$$r_{\max} = k_2 [E]_0 \quad (5-13)$$

Werden die Gleichung 5-12 und 5-13 kombiniert, folgt:

$$r = r_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad (5-14)$$

Anhand Gleichung 5-14 wird deutlich, dass bei kleinen Substratkonzentrationen enzymatische Reaktionen der Sauerstoffkonzentration proportional sind (Reaktion 1. Ordnung). Bei hohen Substratkonzentrationen wird eine Sättigung erreicht (Reaktion 0. Ordnung). Dieser Zusammenhang ist in Abb. 10 dargestellt.

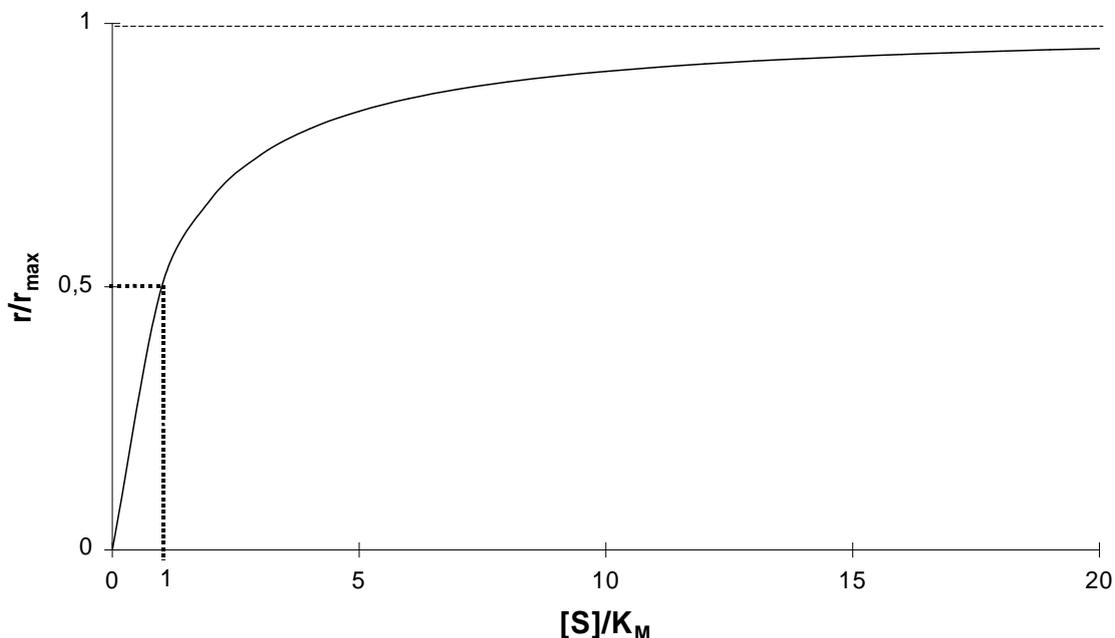


Abb. 10 *Abhängigkeit der relativen Geschwindigkeit einer enzymatischen Reaktion von der normierten Substratkonzentration*

Zur grafischen Auswertung wird die Michaelis-Menten-Gleichung 5-14 nach Lineweaver und Burke umgeformt [Wedler, 1987].

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_M}{r_{\max}} \frac{1}{[S]} \quad (5-15)$$

Wird der Reziprokwert der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Reziprokwert der Substratkonzentration aufgetragen, ergibt sich eine Gerade, aus deren Ordinatenabschnitt r_{\max} und aus deren Steigung die Michaelis-Konstante K_M ermittelt werden können.

5.2.1 Schwefelwasserstoffoxidation

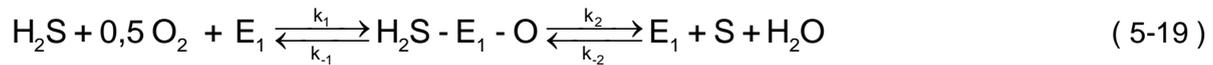
Beim mikrobiologischen Abbau von Schwefelwasserstoff handelt es sich um eine Folgereaktion, wobei im ersten Schritt Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel oxidiert wird. Schwefel wird dann in einem weiteren Schritt zu Schwefelsäure umgewandelt.



Die zeitliche Änderung der Schwefelwasserstoffkonzentration wird als Abbaugeschwindigkeit R_{Abbau} definiert.

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} = R_{\text{Abbau}} \quad (5-18)$$

Der Abbau von Schwefelwasserstoff verläuft mit einem enzymatischen Katalysator E_1 über einen aktivierten Komplex mit dem Oxidationsmittel Sauerstoff.



$$\text{mit: } \text{H}_2\text{S} - E_1 - \text{O} = E_1^\# \quad (5-20)$$

$$\frac{d[E_1^\#]}{dt} = 0 \quad (\text{Quasistationarität}) \quad (5-21)$$

$$[E_1] = [E_{1,0}] - [E_1^\#] \quad (5-22)$$

Bei Anwesenheit von Sauerstoff ist die Rückreaktion (mikrobiologische Reduktion von Schwefel zu Schwefelwasserstoff) vernachlässigbar.

$$k_{-2} \ll k_2 \quad (5-23)$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration des aktivierten Enzymkomplexes $[E_1^\#]$ ergibt sich somit zu

$$\frac{d[E_1^\#]}{dt} = k_1 [E_1] [\text{H}_2\text{S}]^m [\text{O}_2]^n - k_{-1} [E_1^\#] - k_2 [E_1^\#] = 0 \quad (5-24)$$

Unter Einführung der Michaelis-Konstante K_M ergibt sich

$$\frac{[\text{H}_2\text{S}]^m [\text{O}_2]^n ([E_{1,0}] - [E_1^\#])}{[E_1^\#]} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_{M,1} \quad (5-25)$$

$$[E_1^\#] = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^m \cdot [\text{O}_2]^n \cdot [E_{1,0}]}{K_{M,1} + [\text{H}_2\text{S}]^m \cdot [\text{O}_2]^n} \quad (5-26)$$

Die Abbaugeschwindigkeit von Schwefelwasserstoff entspricht der Bildungsgeschwindigkeit von elementarem Schwefel.

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = R_{\text{Abbau}} &= k_2 \cdot [E_1^\#] \\ &= k_2 \cdot E_{1,0} \cdot \frac{[H_2S]^m \cdot [O_2]^n}{K_{M,1} + [H_2S]^m \cdot [O_2]^n} \end{aligned} \quad (5-27)$$

Die maximale Abbaugeschwindigkeit $R_{\text{Abbau, max}}$ liegt vor, wenn $[E_1] = [E_{1,0}]$ ist. Die daraus resultierende Abbaugeschwindigkeit lässt sich somit wie folgt beschreiben:

$$R_{\text{Abbau}} = R_{\text{Abbau, max}} \cdot \frac{[H_2S]^m \cdot [O_2]^n}{K_{M,1} + [H_2S]^m \cdot [O_2]^n} \quad (5-28)$$

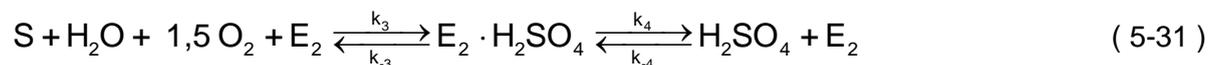
Liegt Sauerstoff im Überschuss vor, gilt:

$$R_{\text{Abbau}} = R_{\text{Abbau, max}} \cdot \frac{[H_2S]^m}{K_{M,1} + [H_2S]^m} \quad (5-29)$$

Bei Thiobazillen findet die Oxidation von Schwefelwasserstoff in einem Schritt statt, so dass die Bakteriendichte der Enzymkonzentration gleichgesetzt werden kann. Dadurch findet die Gleichung von Michaelis und Menten Anwendung und die Ordnung m der Reaktion nimmt den Wert 1 an [Schlegel, 1992].

$$R_{\text{Abbau}} = R_{\text{Abbau, max}} \cdot \frac{[H_2S]}{K_{M,1} + [H_2S]} \quad (5-30)$$

Die folgende Oxidation des gebildeten elementaren Schwefels verläuft mit einem dreifach höheren Sauerstoffbedarf wie folgt:



Unter Berücksichtigung folgender Annahmen:

Schwefel und Wasser liegen im Überschuss vor

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = R_{H_2SO_4} \quad (5-32)$$

$$[E_{2,0}] = [E_2^\#] + [E_2] \quad (5-33)$$

$$\frac{d[E_2^\#]}{dt} = 0 \quad (5-34)$$

$$\text{Multienzymkomplex } E_2 \cdot H_2SO_4 = E_2^\# \quad (5-35)$$

$$\frac{k_{-3} + k_4}{k_3} = K_{M,2} \quad (5-36)$$

$$k_{-4} \ll k_4 \quad (5-37)$$

ergibt sich die zeitliche Änderung der Konzentration des Multienzymkomplexes $E_2^\#$ zu

$$\frac{d[E_2^{\#}]}{dt} = k_3 \cdot [E_2] \cdot [O_2] - k_{-3} \cdot [E_2^{\#}] - k_4 \cdot [E_2^{\#}] \quad (5-38)$$

Analog zur Oxidation des Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel liegt die maximale Bildungsgeschwindigkeit $R_{H_2SO_4, \max}$ vor, wenn die Konzentration E_2 bei $E_{2,0}$ liegt.

$$k_4 \cdot [E_{2,0}] = R_{H_2SO_4, \max} \quad (5-39)$$

$$R_{H_2SO_4} = R_{H_2SO_4, \max} \cdot \frac{[O_2]}{K_{M,2} + [O_2]} \quad (5-40)$$

5.2.2 Produkthemmung

Durch hohe Sulfatkonzentrationen könnte die Weiterreaktion von elementarem Schwefel zu Sulfat gehemmt werden. Ist die Hemmung reversibel, scheint entweder ein allosterischer Mechanismus vorzuliegen oder die Abspaltung des Produktes Schwefelsäure vom Multienzymkomplex E_2 wird erschwert. Durch beide, prinzipiell mögliche Arten der Inhibierung wird die Konzentration an freiem Multienzymkomplex E_2 verringert.

$$E_2 = E_{2,0} - E_2^{\#} - E_2^{\text{Sulfat}} \quad (5-41)$$

Für die Erstellung der Kinetik wird angenommen, dass die Bildung des mit Sulfat belegten Multienzymkomplexes reversibel ist.



$$E_2 - SO_4^{2-} = E_2^{\text{Sulfat}} \quad (5-43)$$

Die Konzentration des inhibierten Multienzymkomplexes E_2^{Sulfat} ändert sich nicht mit der Zeit und ist lediglich von der Sulfatkonzentration abhängig.

$$\frac{d[E_2^{\text{Sulfat}}]}{dt} = 0 = K_{Sulfat} [SO_4^{2-}]^p \cdot [E_2] - K_{-Sulfat} \cdot [E_2^{\text{Sulfat}}] \quad (5-44)$$

mit:

$$\frac{K_{Sulfat}}{K_{-Sulfat}} = K_{Hemm} \quad (5-45)$$

ergibt sich die Konzentration des inhibierten Multienzymkomplexes E_2^{Sulfat} zu

$$K_{Hemm} [SO_4^{2-}]^p \cdot [E_2] = [E_2^{\text{Sulfat}}] \quad (5-46)$$

Zur Beschreibung des inhibierenden Einflusses der Sulfatkonzentration wird folgender formalkinetischer Ansatz gewählt:

$$R_{\text{H}_2\text{SO}_4} = R_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{max}} \frac{[\text{O}_2]}{(\text{K}_{\text{M},2} + [\text{O}_2]) \cdot (1 + \text{K}_{\text{Hemm}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}])^p} \quad (5-47)$$

Im Falle, dass keine Sauerstofflimitierung vorliegt, ist

$$\frac{[\text{O}_2]}{(\text{K}_{\text{M},2} + [\text{O}_2])} \approx 1 \quad (5-48)$$

und die Gleichung 5-47 vereinfacht sich zu

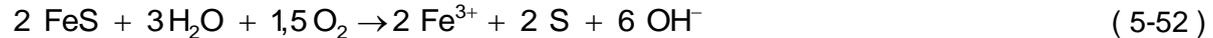
$$R_{\text{H}_2\text{SO}_4} = R_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{max}} \cdot \frac{1}{(1 + \text{K}_{\text{Hemm}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}])^p} \quad (5-49)$$

5.2.3 Unterstützung durch Eisensalze

Werden Eisensalze zur Spülflüssigkeit hinzugegeben, wird der Abbau von Schwefelwasserstoff durch folgende Reaktionen unterstützt:



Unter Einwirken von Mikroorganismen werden bei Anwesenheit von Sauerstoff das gebildete Eisen(II)sulfid zu Schwefel und dreiwertigen Eisenionen oxidiert.



Die dreiwertigen Eisenionen stehen dann wieder gemäß Gleichung 5-50 zur Oxidation von Schwefelwasserstoff zur Verfügung.

Gleichung 5-53 beschreibt die Oxidation von Eisenionen in wässriger Lösung bei einem pH-Wert um den Neutralpunkt [Davison und Seed, 1983].

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot p\text{O}_2 \cdot (\text{OH}^-)^2 \quad (5-53)$$

Daraus folgt, dass die zeitliche Änderung der Eisenionenkonzentration eine Funktion der Eisenionenkonzentration selbst, der Hydroxidionenkonzentration und des Sauerstoffpartialdrucks ist. Seibt (2000) gibt an, dass bei einer Eisen(II)-Konzentration von 12 g/l und einem Sauerstoffgehalt von 0,6 g/l, bei einem pH-Wert von 6, in 24 Tagen etwa 1 g/l Eisen(II)-Ionen oxidiert werden. Da bei der biologischen Entschwefelung die Sauerstoffkonzentration um einen Faktor 1000 niedriger liegt und die Oxidationsgeschwindigkeit der Sauerstoffkonzentration direkt proportional ist, werden in einem Biotropfkörper zur Entschwefelung von Biogas verschwindend geringe Mengen an Eisen(II)-Ionen abiotisch oxidiert. Damit wäre die abiotische Oxidation hinsichtlich einer Steigerung des Schwefelwasserstoffabbaus nicht relevant.

In wässrigen Systemen kann die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) neben einer chemischen Reaktion auch das Resultat einer biologischen Aktivität sein. Seibt (2000) stellt folgenden Zusammenhang her:

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = - \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k_{\text{abiotisch}} \cdot [\text{Fe}^{2+}] + k_{\text{biotisch}} \cdot [\text{Fe}^{2+}] \quad (5-54)$$

Die Anwesenheit autotropher Bakterien wie *Acidithiobacillus ferrooxidans* und *Leptospirillum ferrooxidans* führt zur Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten. Die Wirkung dieser Bakterien hinsichtlich der Oxidation von Eisensulfiden (Pyrit und Markasit) in sauren Medien beispielsweise bei der kommerziellen biologischen Erzlaugung ist bekannt [Rawlings et al., 1999, Schippers et al., 1996]. Sobolev und Roden (2004) beobachteten im neutralen pH-Bereich, dass die Geschwindigkeit der Oxidation von Eisen(II)-Ionen bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken durch den Zusatz neutrophiler, eisenoxidierender Bakterien um einen Faktor von 10 gesteigert wird.

David und Stevenson (1995) führten Versuche zur Eisenoxidation bei pH-Werten zwischen 5,8 und 6,5 mit sterilen Proben und mit Bohrschlamm beimpften Medien durch. Gegenstand ihrer Studie waren die oft zu beobachtenden Blockierungen von Brunnen im Grundwasserbereich, den sogenannten Verockerungen. Die verwendeten Bohrschlämme enthielten Populationen nicht näher bestimmter Mikroorganismen unterschiedlicher Formen. Die synthetisch hergestellten Lösungen enthielten 15 ppm Eisen(II) und wenig gelöste Fremdionen. In die sauerstofffreien Fluide wurden geringe Mengen eines sauerstoffhaltigen Gasgemisches eingeleitet.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Geschwindigkeit der Eisen(II)-Oxidation in Gegenwart des Bohrschlammes gegenüber den sterilen Proben signifikant erhöht. Bei Anwesenheit einer ausreichenden Konzentration an Bakterien vereinfacht sich Gleichung 5-54 zu:

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = - \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k_{\text{biotisch}} \cdot [\text{Fe}^{2+}] \quad (5-55)$$

Liegt Sauerstoff im Überschuss vor, kann Gleichung 5-30 mit Gleichung 5-55 kombiniert werden.

$$R_{\text{Abbau}} = R_{\text{Abbau,max}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{K_M + [\text{H}_2\text{S}]} + k_5 \cdot k_{\text{biotisch}} \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}] \quad (5-56)$$

Mit $k_5 \cdot k_{\text{biotisch}} = k_{\text{Fe}}$ folgt unter der Annahme, dass die Konzentration an dreiwertigen Eisenionen sehr gering ist:

$$R_{\text{Abbau}} = [\text{H}_2\text{S}] \cdot \left(\frac{R_{\text{Abbau,max}}}{K_M + [\text{H}_2\text{S}]} + k_{\text{Fe}} \cdot [\text{Fe}_{\text{Gesamt}}] \right) \quad (5-57)$$

Im Vergleich zu Gleichung 5-30 wird durch die Zugabe von Eisensalzen die Abbaugeschwindigkeit um das Produkt aus Schwefelwasserstoffkonzentration, einer Konstante k_{Fe} und der Eisensalzkonzentration erhöht.

5.3 Reaktionstechnische Kennzahlen

Für die Untersuchungen spielt das Verhältnis von Sauerstoff zu Sulfid λ eine entscheidende Rolle. Wie anhand folgender Gleichung erkennbar,

$$\lambda = \frac{\left(\frac{\text{O}_2}{\text{S}_{\text{real}}^{2-}} \right)}{\left(\frac{\text{O}_2}{\text{S}_{\text{stöchiometrisch}}^{2-}} \right)} \quad (5-58)$$

liegen stöchiometrische Verhältnisse hinsichtlich der Oxidation zu elementarem Schwefel bei $\lambda = 1$ vor. Beim stöchiometrischen Verhältnis von Sauerstoff zu Sulfid sind 0,5 mg Sauerstoff erforderlich, um 1 mg Sulfid zu oxidieren.

Der Umsatz $X_{\text{H}_2\text{S}}$, der dem Abbau von Schwefelwasserstoff entspricht, ergibt sich zu:

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{S}, \text{Eingang}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{S}, \text{Ausgang}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{S}, \text{Eingang}}} \times 100 \quad [\%] \quad (5-59)$$

Die Ausbeute an elementarem Schwefel Y_{S} sowie an Sulfat $Y_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ errechnet sich wie folgt:

$$Y_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Ausgang}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{S}, \text{Eingang}}} \times 100 \quad [\%] \quad (5-60)$$

$$Y_{\text{S}} = \frac{\dot{n}_{\text{S}, \text{Ausgang}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{S}, \text{Eingang}}} \times 100 \quad [\%] \quad (5-61)$$

Das Verhältnis von Ausbeute zu Umsatz

$$S_{\text{S}} = \frac{Y_{\text{S}}}{X_{\text{H}_2\text{S}}} \times 100 \quad [\%] \quad \text{bzw.} \quad S_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{Y_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{X_{\text{H}_2\text{S}}} \times 100 \quad [\%] \quad (5-62)$$

wird als integrale Selektivität S zum jeweiligen Produkt bezeichnet.

5.4 Grundlagen der Reaktormodellierung

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von realen Reaktoren ist die Verweilzeitverteilung. Diese bestimmt neben Reaktions- und Stoffübergangsgeschwindigkeit den Umsatzgrad.

5.4.1 Verweilzeitverteilung

In der Reaktionstechnik wird zwischen zwei Idealreaktoren unterschieden. Beim idealen Strömungsröhr liegt Pfropfenströmung vor. Alle Volumenelemente verweilen gleich lang. Der ideale Strömungsreaktor wirkt lediglich als Verzögerungsglied, ohne die Form des Eingangssignals zu verändern. Der ideale Rührkessel zeichnet sich durch vollständige Durchmischung aus. Beim idealen Rührkessel stellt sich augenblicklich die mittlere Konzentration eines zugegebenen Stoffs ein. Der ideale Rührkessel hat von allen Reaktoren die breiteste Verweilzeitverteilung. Die wahrscheinlichste Verweilzeit für ein eintretendes Volumenelement ist null.

Die Reaktorkaskade besteht aus einer Reihe von hintereinandergeschalteten idealen Rührkesselreaktoren. Die Verweilzeitverteilung von idealen Reaktoren lässt sich analytisch bestimmen.

Für reale Reaktoren, deren Verweilzeit immer zwischen der eines Rührkessels und eines Strömungsröhres liegt, muss das für die Reaktormodellierung erforderliche Verweilzeitverhalten experimentell ermittelt werden. Für die Verweilzeitbestimmung werden häufig Stoß- oder Verdrängungsmarkierungen eingesetzt. Bei der Stoßmarkierung wird zu einem definierten Zeitpunkt eine definierte Menge eines Spurstoffes am Reaktoreingang zugegeben. Bei der Verdrängungsmarkierung wird die Konzentration des Spurstoffes zu einem definierten Zeitpunkt sprunghaft geändert. Im Ablauf des Reaktors wird die zeitliche Änderung des Markierungsstoffes verfolgt.

Aus der Stoßmarkierung resultiert die Verweilzeitverteilung $E(t)$, aus der Verdrängungsmarkierung die Verweilzeit-Summenkurve $F(t)$, die dem Quotienten der Konzentration des Spurstoffes zum Zeitpunkt t $c(t)$ durch die Ausgangskonzentration c_0 entspricht. Zwischen $F(t)$ und $E(t)$ gilt folgender Zusammenhang:

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} = \int_0^t E(t') dt' \quad \text{bzw.} \quad E(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{dF}{dt} \quad (5-63)$$

Die Verweilzeitverteilung eines Reaktors ist gekennzeichnet durch den arithmetischen Mittelwert \bar{t} , der dem ersten Moment μ_1 der Verteilungsdichtefunktion entspricht und bei idealen Reaktoren mit der hydraulischen Verweilzeit τ identisch ist.

$$\mu_1 = \bar{t} = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt = \int_0^1 t \cdot dF \quad \bar{t} \quad (5-64)$$

Nach Einführen diskreter Messpunkte vereinfacht sich Gleichung 5-64 zu:

$$\bar{t} \approx \sum_i (1 - F_i) \Delta t_i \quad (5-65)$$

Als Maß für die Streuung der Verweilzeiten um den Mittelwert wird die mittlere, quadrierte Abweichung benutzt, die dem Moment zweiter Ordnung μ_2 in bezug auf den Mittelwert \bar{t} entspricht:

$$\mu_2' = \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \int_0^{\infty} t^2 \cdot E(t) dt - \bar{t}^2 = \int_0^{\infty} (t^2 - \bar{t}^2) E(t) dt \quad (5-66)$$

5.4.2 Rührkesselkaskade

Eine Rührkesselkaskade besteht aus mehreren hintereinandergeschalteten idealen Rührkesselreaktoren (iRK), wobei für jeden einzelnen iRK gilt:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i0} - \dot{n}_{ia} + V \sum_j v_{ij} r_j \quad (5-67)$$

Wird der Stoffmengenstrom \dot{n}_i durch den Volumenstrom \dot{V} und die Konzentration c_i ersetzt, so folgt daraus

$$V \frac{dc_i}{dt} = \dot{V}_0 c_{i0} - \dot{V}_a c_i + V \sum_j v_{ij} r_j \quad (5-68)$$

$$\text{mit: } \tau = \frac{V}{\dot{V}_0} \quad (5-69)$$

vereinfacht sich Gleichung 5-68 bei einer volumenbeständigen Reaktion zu

$$\frac{1}{\tau} (c_{1,0} - c_1) = r = -R_1 \quad (5-70)$$

Werden nun mehrere iRK hintereinandergeschaltet und handelt es sich um eine volumenbeständige Reaktion, folgt für das m-te Element der Kaskade

$$\frac{1}{\tau_m} (c_{1,m-1} - c_{1,m}) = -v_1 r_m = -R_{1,m} \quad (5-71)$$

Gleichung 5-71 ergibt nach Einführung des Umsatzes

$$\frac{X_m}{\tau_m} = -\frac{R_{1,m}}{c_{1,0}} \quad (5-72)$$

5.4.3 Verweilzeitverteilung einer Rührkesselkaskade

Die Verweilzeitverteilung einer Kaskade mit N Kesseln gleicher Volumina und gleicher mittlerer Verweilzeit ergibt sich zu:

$$E(t) = \frac{1}{\tau_i} \left(\frac{t}{\tau_i} \right)^{N-1} \cdot \frac{1}{(N-1)!} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (5-73)$$

Die Verweilzeit-Summenkurve lässt sich daraus durch Integration berechnen.

$$\begin{aligned} F(t) &= \int_0^t E(t') dt' = \frac{c(t)_n}{c_0} \\ &= 1 - \exp(-N\theta) \left[1 + N \cdot \theta + \frac{(N \cdot \theta)^2}{2!} + \dots + \frac{(N \cdot \theta)^{N-1}}{(N-1)!} \right] \end{aligned} \quad (5-74)$$

5.4.4 Ableitung Zellenmodell

Die Verweilzeitverteilung realer Systeme kann durch die gedachte Aufteilung des Gesamtvolumens in N gleiche vollständig durchmischte Zellen angenähert werden und wird nach dem Zellenmodell wie folgt beschrieben [Baerns et al., 1987]:

$$E = \frac{N \cdot (N \cdot \theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N \cdot \theta) \quad (5-75)$$

Einzigster Modellparameter ist die Anzahl N der Zellen, die durch die direkte Korrelation von gemessener zur berechneten Verteilungskurve erhalten wird. Der Zusammenhang zwischen N und der Varianz ist gegeben durch:

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{N} \quad (5-76)$$

$$\bar{t} = \tau \quad (\text{für } \rho = \text{const}) \quad (5-77)$$

Aufgrund der sehr einfachen Handhabung wird das Zellenmodell häufig zur Beschreibung von Reaktoren eingesetzt [Baerns et al., 1987]. Bei Verwendung des Zellenmodells wird das Volumen des Biotropfkörpers gedanklich auf in Reihe geschaltete Rührkesselreaktoren mit gleichen Volumen aufgeteilt. Die Bestimmung der Verweilzeitverteilung wird ergeben, dass der Biotropfkörper durch eine Rührkesselkaskade mit n Einzelreaktoren beschrieben werden kann. Durch Kombination von Gleichung 5-57 und 5-72 ergibt sich der Umsatz des m-ten Kessels zu:

$$\begin{aligned} X_m &= -\frac{R_{H_2S,m}}{[H_2S]_0} \tau_m = -\frac{[H_2S]_m}{[H_2S]_0} \cdot \left(\frac{R_{\text{Abbau,max}}}{K_M + [H_2S]_m} + k_{Fe} \cdot [Fe_{\text{Gesamt}}] \right) \tau_m \\ &= -\frac{[H_2S]_m}{[H_2S]_0} \cdot \left(\frac{R_{\text{Abbau,max}}}{K_M + [H_2S]_m} + k_{Fe} \cdot [Fe_{\text{Gesamt}}] \right) \cdot \frac{V_m}{\dot{V}} \end{aligned} \quad (5-78)$$

Der Schwefelwasserstoffabbau $X_{\text{H}_2\text{S}}$ über den ganzen Biotropfkörper ergibt sich durch Summenbildung.

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = - \sum_1^n X_m \quad (5-79)$$

Durch Multiplikation der Anzahl der Kessel mit dem Volumen eines Kessels resultiert das Gesamtvolumen des Biotropfkörpers V_{Gesamt} .

$$V_{\text{Gesamt}} = n \cdot V_m \quad (5-80)$$

Die jeweilige Konzentration $[\text{H}_2\text{S}]_m$ im m-ten Rührkessel entspricht der Zulaufkonzentration des (m+1)-ten Kessels. So ist beispielsweise die Schwefelwasserstoffkonzentration im ersten Kessel mit der Zulaufkonzentration des zweiten identisch und entspricht nicht der Rohgaskonzentration $c_{1,0}$. Das Gleichungssystem kann deshalb nur numerisch gelöst werden.

Durch die im folgenden Kapitel durchgeführten Untersuchungen sollen die für das Modell erforderlichen Parameter ermittelt werden. Neben den kinetischen Konstanten ist die aus der Bestimmung der Verweilzeit resultierende Anzahl der Kessel von entscheidender Bedeutung.

6 Experimentelle Untersuchungen

6.1 Untersuchungsprogramm

Zur Beantwortung der Fragestellung, wie eine langzeitstabile biologische Entschwefelung zu gestalten ist, wurde eine dreistufige Vorgehensweise gewählt. In Laboruntersuchungen erfolgte im ersten Schritt ein Screening unterschiedlicher Mikroorganismen hinsichtlich ihrer Eignung zur Oxidation von Schwefelwasserstoff vorzugsweise zum Produkt Schwefel. Mit selektionierten Biozönosen wurde nachfolgend die Technikumsanlage betrieben. In der Technikumsanlage wurden sowohl mikrobiologische als auch reaktionstechnische Parameter ermittelt und das aufgestellte mathematische Modell angepasst. Mit Hilfe des mathematischen Modells erfolgte das Scale Up zum technischen Maßstab. An drei technischen Anlagen wurden abschließend die biologische Entschwefelung optimiert und die Ergebnisse der Technikumsuntersuchungen verifiziert. Eine zusammenfassende Übersicht der Untersuchungsziele und der jeweiligen Methodik zeigt Tab. 4.

Tab. 4 Übersicht der durchgeführten Untersuchungen

Untersuchungsgegenstand	Ziel(e)
A. Laboruntersuchungen	
Screening verschiedener Bakterienstämme in Agar-Kulturröhrchen und Serumflaschen	Ermittlung von Abbauleistungen der Bakterien unter Berücksichtigung hoher Selektivitäten zum Schwefel
Untersuchungen mit selektionierten Mikroorganismen in einem Laborfermenter	Überprüfung der Trends und Biomasseproduktion für die Technikumsuntersuchungen
B. Technikumsanlage des ATZ	
Reaktionstechnische Untersuchungen	Ermittlung des Verweilzeitverhaltens, Parameter der Eisensalzwäsche
Mikrobiologischer Abbau von Schwefelwasserstoff	Einfluss des Inokulums, Ermittlung optimaler Prozessparameter
Variation der Rohgaskonzentration	Ermittlung der Abbaukinetiken
Zugabe von Eisensalzen	Steigerung von Abbauleistung und Stabilität
C. Entschwefelungsanlagen Graf zu Eltz/Wolfring, Gebhard/Dürnsricht und Fruth/Schwand	
Ermittlung der Abbauleistung	Überprüfung Modell
Variation der Spülintervalle	Einfluss der Spülung auf die Abbauleistung
Variation der Sulfatkonzentration	Erhöhung der Selektivität zum Produkt Schwefel

6.2 Aufbau und Durchführung der Versuche

Im Folgenden sind der Aufbau und die Durchführung der Versuche dargestellt.

6.2.1 Untersuchungen im Labormaßstab

Die Untersuchungen im Labormaßstab erfolgten in Agar-Kulturröhrchen, Serumflaschen sowie in einem Laborfermenter.

6.2.1.1 Bakterienansätze in Agar-Kulturröhrchen

Abb. 11 zeigt den Aufbau der Kulturröhrchen, die mit zwei verschiedenen Agarlösungen gefüllt werden. In einem Reagenzglas befinden sich zwei unterschiedliche Agarlösungen A1 und A2. Der Agarlösung A2 wird Natriumsulfid zugegeben. Dadurch entsteht im Reagenzglas ein H_2S -Gradient, wobei die Konzentration von unten nach oben abnimmt. Bedingt durch den Sauerstoffpartialdruck der Luft stellt sich oben in A1 die maximale Sauerstoffkonzentration ein. Der sich ausbildende Sauerstoffgradient ist dem H_2S -Gradienten entgegen gerichtet. Diese entgegengesetzten Gradienten entsprechen den in natürlichen Lebensräumen von Schwefelbakterien auftretenden Bedingungen.

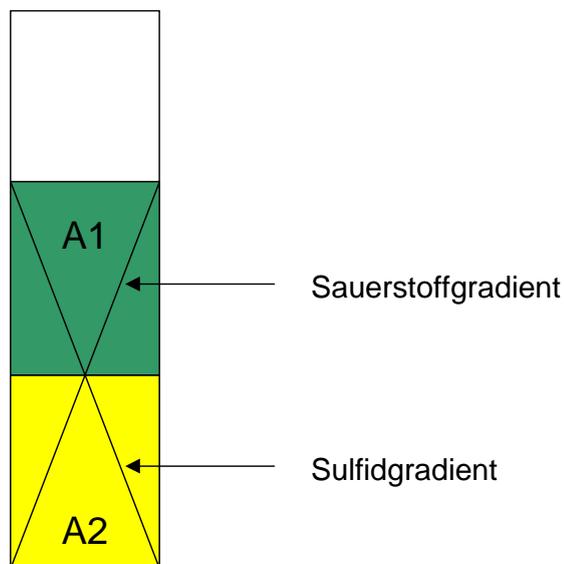


Abb. 11 Agar-Kulturröhrchen mit den ausgebildeten Sulfid- und Sauerstoffgradienten

Beide Agarlösungen basieren auf einem Nährmedium M1, dessen Zusammensetzung Tab. 5 zu entnehmen ist und im Wesentlichen der Rezeptur von Vishniac entspricht [Vishniac und Santer, 1957]. Die Zusammensetzung der im Nährmedium enthaltenen Mineralienlösung ist in Tab. 6 dargestellt. Agarlösung A1 enthält 0,4 % Agar, Agarlösung A2 2 % Agar sowie 0,39 g/l Na_2S . Der pH-Wert wird mit Salpetersäure beziehungsweise Natronlauge auf ca. 7 eingestellt. Jeweils 5 ml der Agarlösungen werden in Reagenzgläser gegeben und für 20 Minuten bei 121 °C autoklaviert. Anschließend werden die Reagenzgläser bei 4 °C in einem Kühlschrank gelagert.

Der zugegebene Agar bewirkt dabei eine Aushärtung der Lösungen.

Tab. 5 Nährmedium M1

Substanz	[g/l]
KCl	0,33
MgCl ₂ x 6H ₂ O	2,75
MgSO ₄ x 7H ₂ O	3,45
NH ₄ Cl	1,25
CaCl ₂ x 2H ₂ O	0,14
KH ₂ PO ₄ x 3H ₂ O	0,18
KH ₂ PO ₄	0,14
Mineralienlösung	1 ml

Tab. 6 Mineralienlösung

Substanz	[g/l]
MgSO ₄ x 7H ₂ O	30
MnSO ₄ x H ₂ O	5
NaCl	10
FeSO ₄ x 7H ₂ O	1
CoCl ₂ x 2 H ₂ O	1,8
CaCl ₂ x 2 H ₂ O	1
CuSO ₄ x 5 H ₂ O	0,1
KAl(SO ₄) ₂ x 12H ₂ O	0,18
Na ₂ MoO ₄ x 2H ₂ O	0,1
H ₃ BO ₃	0,1
Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ x 6H ₂ O	0,8
Na ₂ WO ₄ x 2H ₂ O	0,1
Na ₂ SeO ₄	0,1

Zu Versuchsbeginn wird der Agar in einem Wasserbad bei 55 bis 60 °C verflüssigt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden jeweils 0,5 ml Animpfkultur zugegeben. Bei geeigneten Bedingungen für die angeimpften Kulturen erfolgt ein Wachstum der Bakterien. Die Zonen, in denen der für das Bakterienwachstum optimale Gradient Sauerstoff zu Sulfid vorliegt, sind durch Trübungen in Ringform sichtbar.

6.2.1.2 Bakterienkultivierung in Serumflaschen

In Abb. 12 sind die Gleichgewichtszustände in den Serumflaschen, in denen die Kultivierung in Batchansätzen erfolgt, schematisch dargestellt.

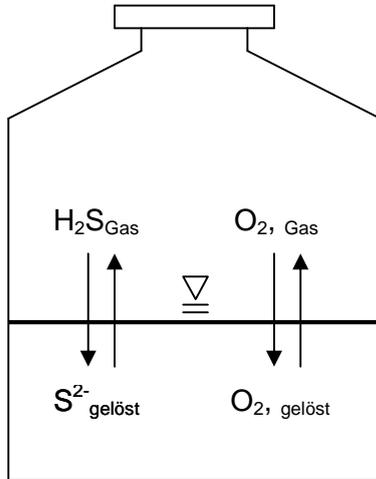


Abb. 12 Gleichgewichtszustände in den 125 ml Serumflaschen

Zu Versuchsbeginn werden 50 ml Nährmedium M1 mit 5 ml Bakteriensuspension beimpft. Zur Sulfidversorgung wird Na_2S ($c_{\text{Sulfid}} = 1000 \text{ mg/l}$) mit Hilfe einer Injektionsspritze über das die Serumflasche verschließende Septum zugegeben. Die Sauerstoffversorgung erfolgt ebenfalls durch Zugabe von Luft über das Septum.

Der pH-Wert wird zwischen 6 und 7 gehalten, da hier für viele zur Entschwefelung geeignete Bakterien gute Wachstumsbedingungen vorliegen. Die Kultivierungstemperatur wird in einem Schüttelbad bei ca. $30 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

6.2.1.3 Laborfermenter

Bei den Ansätzen in einem Fermenter mit einem Volumen von 7,5 l handelt es sich um ein Scale Up der Kultivierungsversuche mit den 125 ml Serumflaschen. Der Betrieb des Laborfermenters erfolgt ebenfalls satzweise.

Der Reaktor besteht aus einem Borsilikat-Glaskörper mit Kopf- und Bodenflansch aus Edelstahl. Im Deckel befinden sich Anschlüsse für die Flüssigkeitszugabe und die Probenahme. Die Möglichkeit einer Begasung ist vorgesehen. Die Durchmischung im Reaktor erfolgt mittels eines drehzahlgeregelten Rührwerks. Die Sauerstoffkonzentration, die Temperatur und der pH-Wert sind frei einstellbar und werden kontinuierlich bestimmt. Im Bodenflansch ist eine elektrisch beheizbare Wendel zur Temperatureinstellung angebracht. Abb. 13 zeigt ein Bild des Laborfermenters.

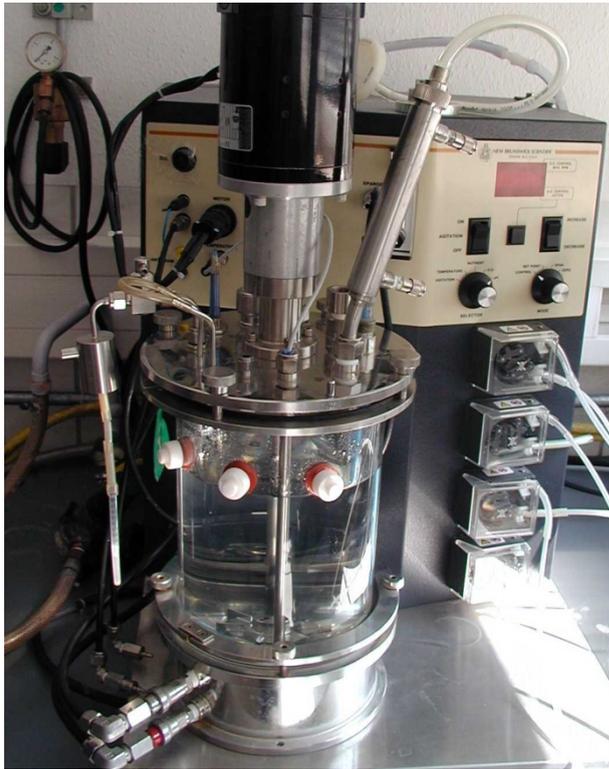


Abb. 13 *Fotografische Darstellung des Laborfermenters*

Zu Versuchsbeginn wird der Fermenter mit etwa 2,5 l Nährmedium M1 befüllt, das bei 121 °C autoklaviert wurde. Anschließend erfolgt die Inokulation mit den in den Serumflaschen kultivierten Bakteriensuspensionen.

Na₂S-Lösung und Sauerstoff werden diskontinuierlich zugegeben. Dadurch ist die Einstellung definierter Sauerstoff-Sulfid-Verhältnisse möglich. Der pH-Wert im Fermenter kann durch die Zugabe von Natronlauge konstant gehalten werden. Die Temperatur wird auf 30 – 32 °C eingestellt.

6.2.2 Technikumsanlage

Die Versuche zur Optimierung der biologischen Entschwefelung im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem Versuchsstand am ATZ Entwicklungszentrum in Sulzbach-Rosenberg durchgeführt. Ein Verfahrensschema einer Kolonne der Technikumsanlage ist in Abb. 14 dargestellt.

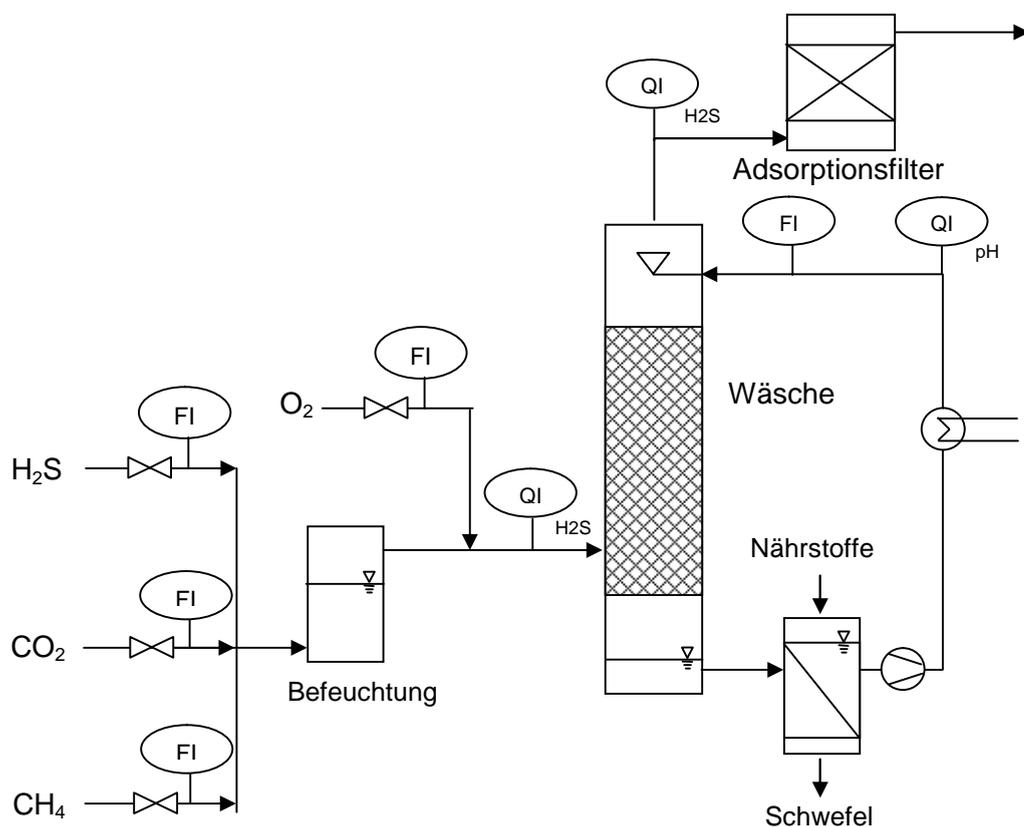


Abb. 14 Verfahrensschema einer Technikumskolonne

Die Technikumsanlage besteht aus vier Kunststoffkolonnen, die mit Aufwuchskörpern gefüllt sind. Eine Kolonne hat ein Volumen von 24,5 l. Die Vorlagebehälter, in denen Tauchpumpen zur Kreislaufführung der Spülflüssigkeit angebracht sind, fassen ein Volumen von 15 l. Zur Temperierung ist jede Kolonne, wie in Abb. 15 ersichtlich, mit einer Heizung versehen.



Abb. 15 *Bildliche Darstellung der Technikumsanlage*

Die Gasversorgung erfolgt mit synthetischem Biogas, das aus Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff in beliebiger Zusammensetzung gemischt wird. Der für die aeroben Abbaureaktionen benötigte Sauerstoff wird nach Befeuchtung in einem Wäscher dem Gasstrom zugefügt.

Die Spülflüssigkeit, die einerseits für die Untersuchung des biologischen Abbaus die Mikroorganismen mit Nährstoffen versorgt und den gebildeten elementaren Schwefel aus der Kolonne spült, sowie andererseits bei den chemischen Verfahren das Absorptionsmittel enthält, wird im Kreis über einen Vorlagebehälter geführt. Die Nachreinigung des synthetischen Biogases erfolgt in einem mit Aktivkohle gefülltem Adsorptionsfilter.

6.2.3 Technische Anlagen

Aufbauend auf den Resultaten der Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab wurden drei Entschwefelungskolonnen errichtet. Eine Biogasanlage, in der die biologische Entschwefelung mit einem Volumen von ca. 1 m³, wie in Abb. 16 gezeigt, integriert wurde, wird vom Landwirt Gebhard in Dürnsricht bei Sulzbach-Rosenberg betrieben. Die zweite baugleiche Anlage wurde bei der Biogasanlage des Landwirtes Fruth in Freudenberg installiert. Einsatzstoffe für die Fermentation der Anlagen Fruth und Gebhard sind im wesentlichen Rinder- und Schweinegülle. Zur Erhöhung der Gasausbeute werden Molke und Silage cofermentiert. Die Fermenter haben jeweils ein Volumen von 250 m³. Der tägliche Biogasanfall liegt zwischen 400 und 500 m³. Die BHKW haben eine elektrische Leistung von 37 kW.



Abb. 16 *Entschwefelung
BGA Gebhard*



Abb. 17 *Entschwefelung
BGA Graf zu Eltz*

Die dritte Entschwefelungsanlage mit einem Volumen von ca. 9 m³ ist in Abb. 17 dargestellt und wurde bei der Biogasanlage von Graf zu Eltz in Wolfring bei Schwarzenfeld aufgebaut. Grundsubstrate dieser Biogasanlage mit einem Fermentationsvolumen von 700 m³ sind Hähnchenmist und Maissilage. Andere Cofermentate, wie Abputzgetreide und Molke, werden in geringerem Umfang zugegeben. Das BHKW besitzt eine installierte elektrische Leistung von 330 kW. Der tägliche Biogasanfall von ca. 2000 m³ ist für die Auslastung des BHKW nicht ausreichend.

Funktionsbeschreibung

Die drei Entschwefelungsanlagen unterscheiden sich lediglich in ihrer Größe, so dass im Folgenden nur das Funktionsprinzip der Anlage Graf zu Eltz beschrieben wird. Das ungereinigte Biogas durchströmt, wie aus Abb. 18 deutlich wird, im Aufstrom den Reinigungsbehälter (Kolonnen), der Füllmaterial zur Besiedelung durch die Mikroorganismen enthält. Vor Eintritt in die Kolonne wird dem Biogasstrom über den Verdichter M4 Luft zugeführt. Die Einstellung erfolgt manuell durch das Stellventil V1, die Überprüfung optisch mit Hilfe eines Durchflussmessers (FI). Die Spülung erfolgt zeitgetaktet mit frei wählbaren Intervallen. Die Pumpe M1 führt regelmäßig frische Spülflüssigkeit zu. Die Zufuhr ist an den Niveauschalter B2 gekoppelt. Die Ausschleusung verbrauchter Spülflüssigkeit erfolgt über eine Bypassleitung durch die Pumpe M2. Die Austauschrate wird durch das Stellventil V4 manuell eingestellt. Niveauschalter B1 ist ein Sicherheitsschalter gegen unbeabsichtigtes Entleeren des Sumpfes. Bei Schaltkontakt von B1 erfolgt eine Abschaltung der Umlaufpumpe M2 mit Störmeldung.

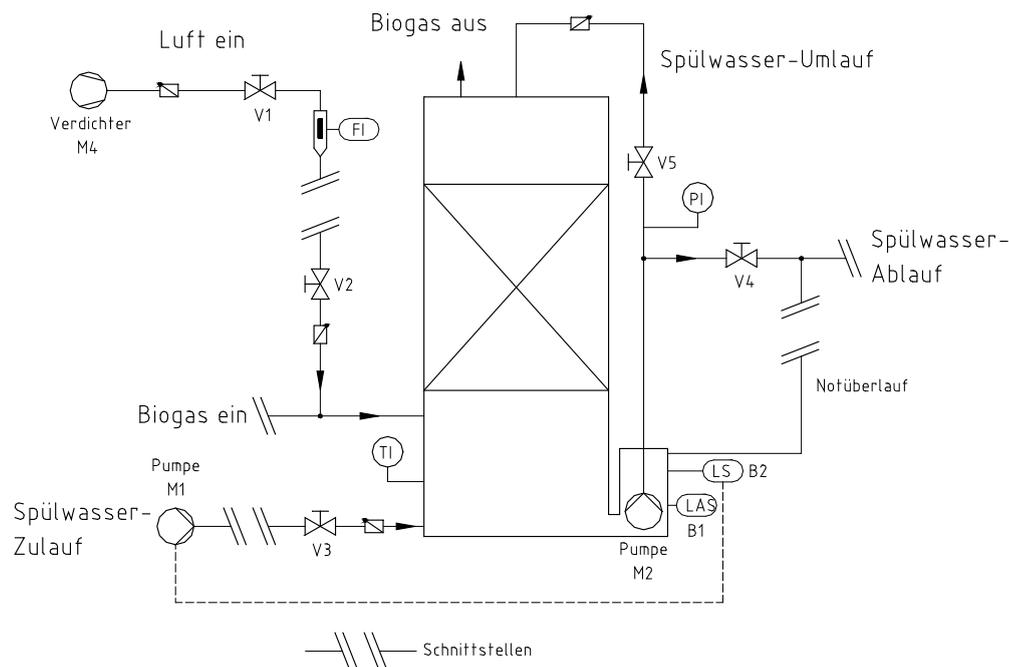


Abb. 18 RI-Schema der technischen Anlagen

Das Biogas durchströmt die Kolonne im Aufstrom. Vom Reservoir im Kolonnensumpf wird eine Spülflüssigkeit mit Hilfe der Pumpe M2 im Gegenstrom zum Biogas geführt. Die Spülflüssigkeit dient der Entfernung des Schwefels aus der Füllkörperschicht. Die Spülung erfolgt zeitgetaktet mit frei wählbaren Intervallen. Die Pumpe M1 führt regelmäßig frische Spülflüssigkeit zu. Die Zufuhr ist an den Niveauschalter B2 gekoppelt. Die Ausschleusung verbrauchter Spülflüssigkeit erfolgt über eine Bypassleitung durch die Pumpe M2. Die Austauschrate wird durch das Stellventil V4 manuell eingestellt. Niveauschalter B1 ist ein Sicherheitsschalter gegen unbeabsichtigtes Entleeren des Sumpfes. Bei Schaltkontakt von B1 erfolgt eine Abschaltung der Umlaufpumpe M2 mit Störmeldung.

Der Kolonnensumpf enthält ein Heizregister zum Anschluss einer Warmwasserheizung. Die Sumpftemperatur wird durch ein Widerstandsthermometer (TI) gemessen und an der zentralen Schalteinheit angezeigt.

6.3 Analytik

Im Folgenden werden die Messgeräte und Methoden für die Ermittlung der unterschiedlichen Parameter vorgestellt, die für die Auswertung der Versuchsergebnisse in dieser Arbeit nötig waren.

Zur Auswertung der Versuche kamen sowohl nasschemische, elektrochemische als auch mikrobiologische Analyseverfahren zum Einsatz. Die Untersuchungen erfolgten im Labor des ATZ Entwicklungszentrum und am Lehrstuhl für Mikrobiologie der Universität Regensburg (Arbeitsgruppe Dr. Huber). Tab. 7 zeigt die untersuchten Parameter und die dafür verwendeten Verfahren.

Tab. 7 Analyseverfahren

Parameter	Analysenverfahren
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	Onlinemessgerät AWITE, elektrochemisch Handmessgerät GFG, elektrochemisch Dräger-Röhrchen
Sauerstoff (O ₂)	Onlinemessgerät AWITE, elektrochemisch Handmessgerät GFG, elektrochemisch
pH-Wert	Handmessgerät WTW 325
Temperatur	Handmessgerät WTW 325
Sulfat (SO ₄ -S)	Küvettest, Merck, DIN 38404 D5
Eisen (Fe ²⁺ , Fe ³⁺)	Küvettest, Merck, DIN 38405 A51
Sulfid (S ²⁻)	UV-VIS-Spektrometer, PERKIN ELMAR
Ammonium (NH ₄ -N)	Küvettest, Dr. Lange, DIN 38406 E5
Spurenelemente	ICP OES, Fa Spectro nach EN ISO 11885 2
Mikroskopie	ZEISS Phasenkontrastmikroskop mit Auflicht-Fluoreszenz-Kondensator, DAPI-Filter und Skalierung zur Größenbestimmung
GRAM-Färbung	nach Bast (1999)
Zellzahl	Thomazählkammer

7 Auswertung und Diskussion

7.1 Laborversuche

Das Ziel der Versuche im Labormaßstab liegt in der Selektionierung und Kultivierung von Bakterienbiozönosen, die zum einen eine hohe Selektivität zum Produkt Schwefel und zum anderen bei den gewählten Prozessbedingungen gute Wachstumsraten aufweisen. Im ersten Schritt wird mit verschiedenen Kulturen ein Screening in Agar-Kulturröhrchen und Serumflaschen mit 125 ml Volumen durchgeführt. Kulturen mit den gewünschten Eigenschaften dienen anschließend einem Fermenter mit einem Volumen von 7,5 l als Inokulum. Bei diesem Schritt wird neben der Leistungsfähigkeit der Biozönosen auch überprüft, inwieweit ein Scale Up mit den verschiedenen Kulturen möglich ist.

7.1.1 Kulturenbezeichnungen

Bei den eingesetzten Bakterien handelt es sich hauptsächlich um Mischkulturen. Die Kulturen SIM, EEV, SEV und Gro stammen aus natürlichen Lebensräumen von Schwefelbakterien, wie z.B. Faulschlammablagerungen eines Moores (SIM), Unterwasseraustritten von Vulkanen (EEV), Süßwasserproben von der Insel Vulcano (SEV) sowie aus einer Erzmine (Gro). Diese Kulturen werden vom Lehrstuhl für Mikrobiologie der Universität Regensburg, Arbeitsgruppe Dr. Huber, zur Verfügung gestellt. Die Kulturen FRU und GEB werden aus der Spülflüssigkeit von in Betrieb befindlichen biologischen Entschwefelungsanlagen entnommen. Die der Kulturenbezeichnung folgende Zahl bezeichnet die jeweilige Probennummer.

7.1.2 Vorselektionierung

Mit Hilfe der Agar-Kulturröhrchen wird überprüft, ob generell ein Wachstum der Kulturen bei den gewählten Bedingungen möglich ist. Die Übertragung auf Serumflaschen soll Auskunft darüber geben, ob in einer Zeitspanne von 15 Tagen ein hinreichendes Wachstum für ein Scale Up erreicht werden kann. Tab. 8 zeigt die Ergebnisse der Vorselektionierung.

Tab. 8 Ergebnisse der Vorselektionierung

Name	EEV3	EEV27	EEV28	Gro3	Gro7	Gro8
Agar-Kulturröhrchen	+	+	+	+	+	+
Serumflaschen	-	+	-	-	+	-

Name	SIM1	SIM2	SIM3	SEV26	FRU1	GEB1
Agar-Kulturröhrchen	+	+	+	+	+	+
Serumflaschen	-	-	+	+	+	+

+ Wachstum vorhanden

- kein Wachstum vorhanden

Die Kultivierung der Bakterien in den Agar-Kulturröhrchen verläuft innerhalb eines Zeitraums von 10 Tagen bei allen Kulturen positiv. In Abb. 19 sind die Zonen mit Bakterienwachstum durch die ringförmige Trübung erkennbar.



Abb. 19 Agar-Kulturröhrchen mit gewachsenen Kulturen

In den Serumflaschen wird eine Sulfidkonzentration von 50 mg/l eingestellt. Dies führt dazu, dass nur bei Sulfid oxidierenden Kulturen ein ausreichendes Wachstum gegeben ist und eine erste Selektionierung stattfindet. Durch das Scale Up von den Agar-Kulturröhrchen hin zu den 125 ml Serumflaschen ergeben sich für die Kulturen, die kein ausreichendes Wachstum aufzeigen, zu große Veränderungen der Lebensbedingungen. Nur die hinsichtlich eines Sulfidumsatzes leistungsfähigen Kulturen können sich innerhalb des Versuchszeitraumes von 15 Tagen adaptieren.

7.1.3 Hauptselektionierung

Die weitere Hauptselektionierung erfolgt mit den Kulturen, die in beiden Versuchen zur Vorselektionierung ein ausreichendes Wachstum gezeigt haben, wiederum in Agar-Kulturröhrchen und Serumflaschen. Ausgewählt werden die Proben SIM3, EEV27, Gro7, SEV26 sowie Proben aus laufenden Entschwefelungsanlagen (FRU1, GEB1).

Abb. 20 und 21 zeigen in welcher Tiefe, die ein direktes Maß für den Sauerstoff-/Sulfid-Gradienten darstellt, die jeweiligen Bakterien wachsen. Die Breite der Wachstumszone wird durch die Dicke der Balken symbolisiert.

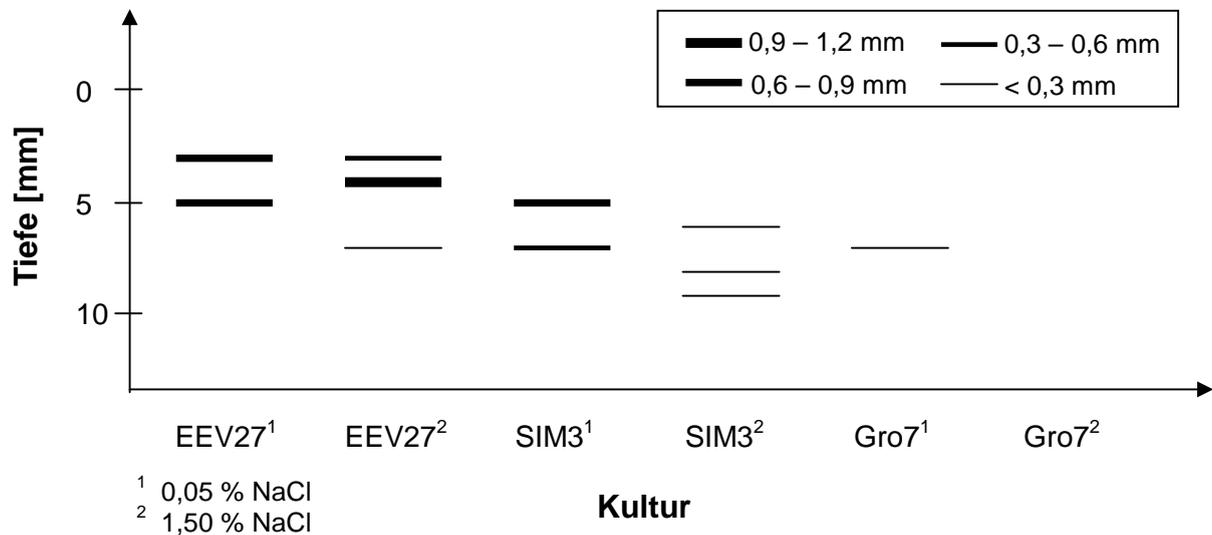


Abb. 20 Wachstum der Kulturen EEV27, SIM3, Gro7 nach 9 Tagen

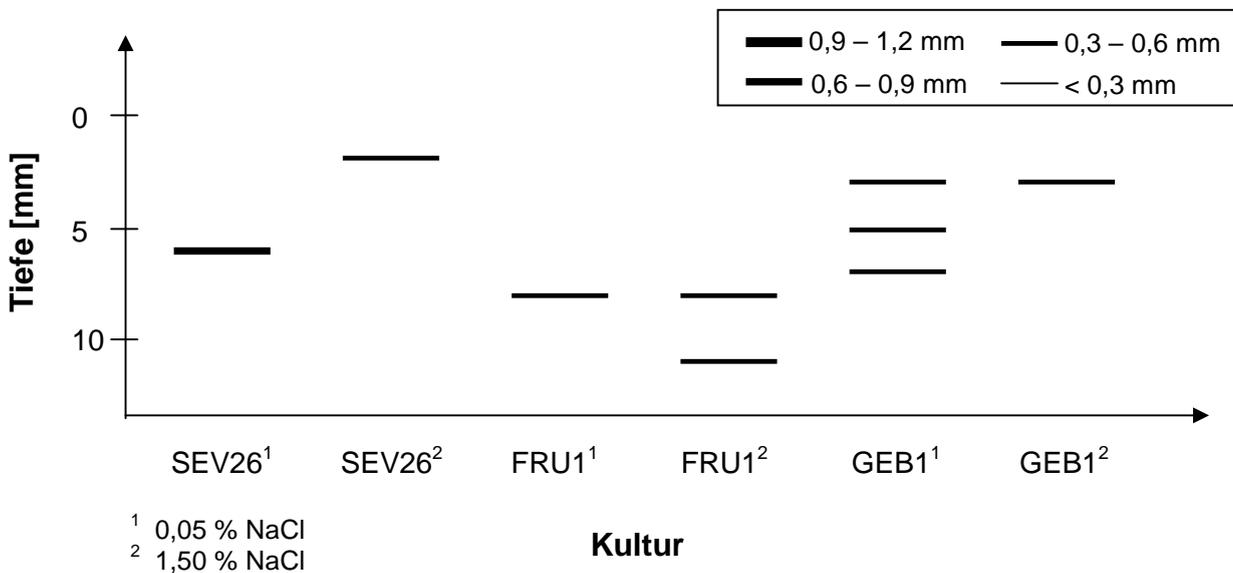


Abb. 21 Wachstum der Kulturen SEV26, FRU1, GEB1 nach 9 Tagen

In den Agar-Kulturröhrchen nimmt die Sauerstoffkonzentration von oben nach unten ab, der Gradient der H_2S -Konzentration verläuft entgegengesetzt. Der Verlauf der Gradienten entspricht den in natürlichen Lebensräumen von Schwefelbakterien auftretenden Bedingungen, wo jeweils ein anaerober Bereich mit H_2S auf einen aeroben Bereich mit Sauerstoff trifft. Erwartungsgemäß sollten die Gradienten in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Jørgensen und Revsbech (1983) linear verlaufen. Des Weiteren zeigen diese Versuche mit Bakterien der Gattungen *Thiovolum* und *Beggiatoa*, dass die Kulturen in der Zone mit dem jeweils günstigsten Sauerstoff-Sulfidverhältnis wachsen.

Ein wesentlicher Parameter zur Bewertung der Ergebnisse in den Agar-Kulturröhrchen ist deshalb die Tiefe des Wachstums der Kulturen. Prinzipiell erscheinen die Kulturen am günstigsten, die in einer vergleichsweise tiefen Zone mit geringem Sauerstoffgehalt wachsen. Erwartungsgemäß zeigen diese Kulturen eine hohe Selektivität zum Produkt Schwefel [Nelson und Jannasch, 1983]. In den höheren Schichten mit einem Überschuss an Sauerstoff wird bevorzugt die Totaloxidation zur Schwefelsäure stattfinden.

Die Breite der Wachstumszone gibt Aufschluss über die Toleranz der Bakterien hinsichtlich schwankender Verhältnisse von Sauerstoff zu Schwefelwasserstoff. Je breiter eine Kolonie wächst, desto flexibler ist die Kultur in bezug auf variierende Lebensbedingungen und für die weitere Kultivierung zu bevorzugen. Ein hohes Maß an Flexibilität ist aufgrund der in Biogasanlagen auftretenden Konzentrationsschwankungen hinsichtlich eines stabilen Abbaus von Schwefelwasserstoff erforderlich.

In Abhängigkeit von der Salzkonzentration ergeben sich die in Abb. 20 und 21 dargestellten Wachstumszonen. Da die Kultur EEV27 aus einem maritimen Biotop stammt, ist das Wachstum bei der hohen Salzkonzentration (1,5 % NaCl) erwartungsgemäß besser als bei der geringen Konzentration (0,05 % NaCl). Obwohl die Kultur FRU1 nicht aus salinen oder maritimen Quellen selektioniert wurde, zeigt diese ein hohes Maß an Halotoleranz. Insbesondere bei erhöhtem Salzgehalt wächst eine Biozönose bei einer Tiefe von 11 cm. Diese Biozönose benötigt im Vergleich zu allen anderen Kulturen die geringste Sauerstoffkonzentration und scheint hinsichtlich einer hohen Selektivität zum Produkt elementarer Schwefel besonders geeignet.

Tab. 9 zeigt die Dauer der Lagphase der jeweiligen Kulturen. Die Lag- oder Anlaufphase umfasst das Zeitintervall zwischen Beimpfen und Erreichen der maximalen Teilungsrates. In den durchgeführten Versuchen wird die Dauer der Lagphase definiert als der Zeitraum bis ein durch eine sichtbare Trübung erkennbares Wachstum auftritt. Die Dauer der Lagphase ist von der Vorkultur, dem Alter des Impfmateri als sowie der Eignung der gewählten Nährlösung abhängig [Schlegel, 1992].

Tab. 9 Lagphase in den Agar-Kulturröhrchen

Name	EEV27	EEV27	Gro7	Gro7	SIM3	SIM3
NaCl-Konz.	0,05 %	1,5 %	0,05 %	1,5 %	0,05 %	1,5 %
Lagphase [d]	1	1	5	-	1	2

Name	SEV26	SEV26	GEB1	GEB1	FRU1	FRU1
NaCl-Konz.	0,05 %	1,5 %	0,05 %	1,5 %	0,05 %	1,5 %
Lagphase [d]	2	2	2	1	5	5

Die verhältnismäßig lange Lagphase der Kultur FRU1 liegt darin begründet, dass das Animpfen im Gegensatz zu den anderen Kulturen nicht mit einer selektionierten und angereicherten Kultur erfolgt. FRU1 wird durch Spülen mit dem Nährmedium M1 von Füllkörpern aus einer

Entschwefelungskolonie gewonnen. Dadurch ergibt sich ein längeres Zeitintervall bis die Bakterien reanimiert sind und unter den veränderten Lebensbedingungen zu wachsen beginnen.

In Tab. 10 ist die Bakteriendichte in den Serumflaschen nach einem Beobachtungszeitraum von 7 Tagen dargestellt. Die Sulfidkonzentration beträgt 15 mg/l, die Sauerstoffzugabe erfolgt 2,4-fach stöchiometrisch hinsichtlich der Oxidation zu elementarem Schwefel.

Tab. 10 *Bakteriendichte in den Serumflaschen*

Name	SIM3	EEV27	Gro7	SEV26	FRU1	GEB1
Bakteriendichte	++++	+++	++	+	+++	+

-	<i>keine Bakterien</i>		+	<i>1 - 5 Bakterien / Gesichtsfeld</i>
++	<i>5 - 15 Bakterien / Gesichtsfeld</i>		+++	<i>15 - 30 Bakterien / Gesichtsfeld</i>
++++	<i>30 - 50 Bakterien / Gesichtsfeld</i>		+++++	<i>>50 Bakterien / Gesichtsfeld</i>

Die Bakteriendichte ist ein wichtiger Parameter hinsichtlich des Sulfidabbaus, da die Anzahl der Bakterien die Geschwindigkeit des Sulfidabbaus direkt beeinflusst. Unter Zugrundelegen der Gleichung von Michaelis und Menten [Michaelis und Menten, 1913] stellt die Enzymkonzentration neben der Substratkonzentration die wesentliche Einflussgröße dar. Da die Enzymkonzentration im Allgemeinen der Bakteriendichte proportional ist, sind hohe Bakteriendichten anzustreben.

Die Kulturen Gro7, SEV26 und GEB1 erweisen sich bei der Betrachtung der Ergebnisse der Agar-Kulturröhrchen und der Serumflaschen als nicht geeignete Kulturen, da in den Serumflaschen nur eine geringe Anzahl von Bakterien beobachtet wird. Erwartungsgemäß ist bei einem Scale Up auch in den technischen Reaktoren mit geringen Bakteriendichten zu rechnen. Für die weiteren Untersuchungen werden deshalb lediglich die Kulturen SIM3, EEV27 und FRU1 berücksichtigt.

7.1.4 Optimierung der Kultivierungsbedingungen

Tab. 11 zeigt den Einfluss der Sulfidkonzentration auf das Wachstum der Kultur FRU1. Die Kulturen SIM3 und EEV27 weisen im Vergleich zu FRU1 ein ähnliches Wachstum in Abhängigkeit der Sulfidkonzentration auf. Der pH-Wert der Ansätze beträgt 6, die Temperatur wird bei 32 °C konstant gehalten.

Tab. 11 Wachstum der Kultur FRU1 bei verschiedenen Sulfidkonzentrationen

Sulfid _{gel.} [mg/l]	0	15	30	45	90	120	380
Wachstum	-	+++	++	+	+/-	-	-

Wachstum: - kein +/- vereinzelt + normal
 ++ gut +++ sehr gut

Die durchgeführten Untersuchungen ergeben, dass Konzentrationen von größer 90 mg/l hemmend auf das Wachstum der Bakterien wirken. Dies wird durch Versuche von Janssen et al. (1995) bestätigt, der als Hemmschwelle Konzentrationen größer 75 mg/l angibt. Die besten Wachstumsbedingungen liegen zwischen 10 und 30 mg/l. Dies entspricht den Konzentrationen, wie sie in natürlichen Lebensräumen von Schwefelbakterien vorkommen [Kuenen, 1975].

Für die Entschwefelung von Biogas lässt sich unter Anwendung des Gesetzes von Henry bei einer Temperatur von 32 °C die Aussage treffen, dass bis zu H₂S-Konzentrationen von 10000 ppm der biologische Abbau nicht gehemmt wird. Ab einer Konzentration von 15000 ppm kann eine leichte Hemmung auftreten, ab 30000 ppm ist bei der biologischen Entschwefelung mit einer starken Hemmung bei nicht adaptierten Bakterien zu rechnen. In Biotropfkörpern liegt aufgrund der sich in Biofilmen durch Diffusionsvorgänge ausbildenden Konzentrationsgradienten eine hohe Toleranz gegenüber toxischen Stoffen vor [Stewart, 2003]. Deshalb sollte ein stabiler Betrieb von Tropfkörpern zur biologischen Entschwefelung mit adaptierten Mikroorganismen bei in Biogas üblichen Schwefelwasserstoffkonzentrationen von weniger als 30000 ppm möglich sein.

Der Einfluss der zugegebenen Sauerstoffmenge auf das Wachstum der Kultur FRU1 wird anhand des Sauerstoff-Sulfid-Verhältnisses λ untersucht und in Tab. 12 dargestellt.

Tab. 12 Wachstum der Kultur FRU1 bei verschiedenen Sauerstoff-Sulfid-Verhältnissen

Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis λ [-]	0	0,5	1	1,5	2
Wachstum	-	+/-	+	++	+++

Wachstum: - kein +/- vereinzelt + normal
 ++ gut +++ sehr gut

Wird kein Sauerstoff zugegeben oder ist der Sauerstoff in den Ansätzen verbraucht, so ist kein Wachstum der Bakterien möglich. Somit können vorhandene, reduzierte Schwefelverbindungen nicht mehr abgebaut werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die meisten Thiobazillen strikte Aerobier sind und Sauerstoff als Elektronenakzeptor zur Energiegewinnung benötigen [Brock, 1997]. Nur wenige Schwefelbakterien können unter anoxischen oder anaeroben Bedingungen wachsen [Segerer und Stetter, 1989]. Die höchsten Wachstumsraten ergeben sich bei einem zweifach stöchiometrischen Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefelwasserstoff. Allerdings führt überstöchiometrische Sauerstoffzugabe aufgrund des höheren Energiegewinns zur vermehrten Bildung von Sulfat [Janssen, 1995]. Zur Selektionierung von Bakterien, die als Hauptprodukt Schwefel erzeugen, sind höhere Sauerstoff-Sulfid-Verhältnisse deshalb wenig zielführend.

7.1.5 Sulfidabbau

Die Untersuchung des Sulfidabbaus der Kulturen SIM3, EEV27 und FRU1 erfolgt in Serumflaschen. Die Sulfidkonzentration bei Versuchsstart beträgt bei allen Ansätzen zwischen 24 und 25,5 mg/l. In Abb. 22 ist das Wachstum der einzelnen Kulturen in Abhängigkeit der Versuchszeit dargestellt. Dabei werden λ von 1,2 (Kultur _1) und 2,4 (Kultur _2) eingestellt.

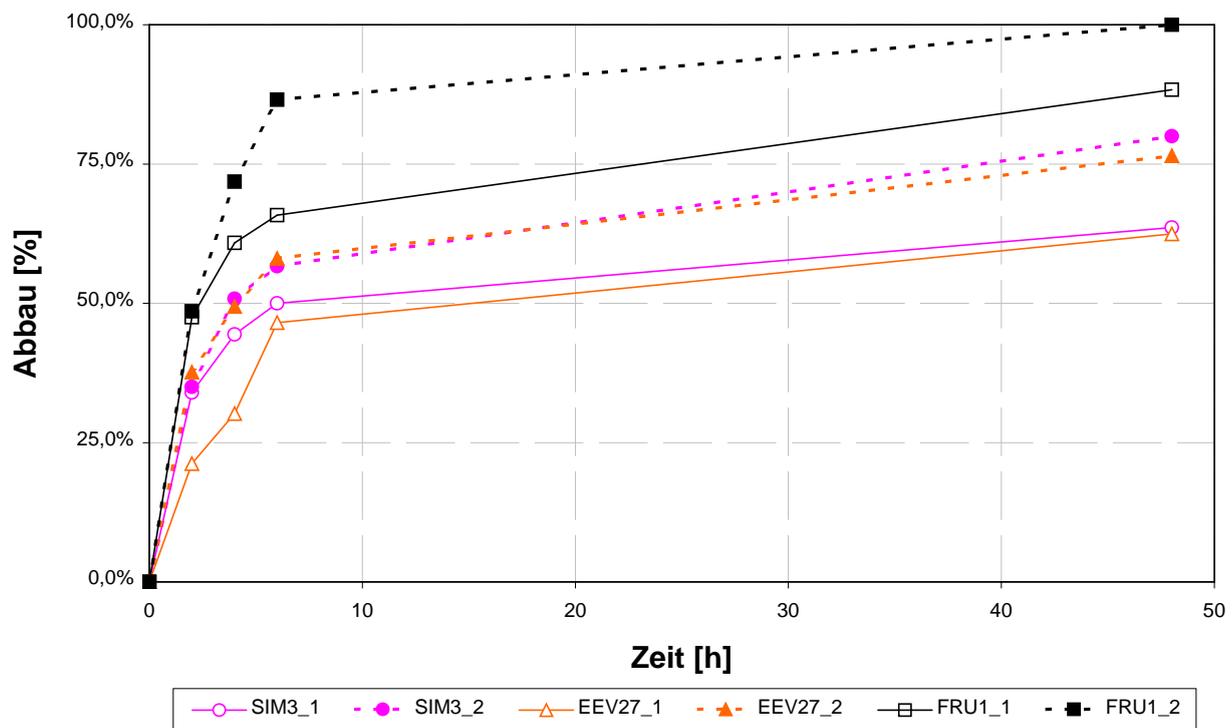


Abb. 22 Abbau von Sulfid in Abhängigkeit der Zeit bei unterschiedlichen λ

Der mikrobiologische Sulfidabbau erfolgt nicht linear, sondern nähert sich asymptotisch dem maximalen Abbauwert an. So sind nach 2 Stunden durchschnittlich 50 %, nach 4 Stunden 70 % und nach 6 Stunden 75 % des maximalen Abbauwerts erreicht. Der Grund für den asymptotischen Verlauf liegt in den instationären Versuchsbedingungen. Zu Beginn sind die Konzentrationen der Reaktanden Sauerstoff und Sulfid am größten. Mit fortlaufender Versuchsdauer nehmen die Konzentrationen der Reaktanden ab, was gemäß der Gleichung von Michaelis und Menten zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten führt.

Im Falle, dass keine Substratlimitierung vorliegt, gibt die Steigung der jeweiligen Abbaukurven zu Beginn des Versuchs die maximale Abbaugeschwindigkeit r_{\max} wieder. Sind die Abbaugeschwindigkeiten bei 1,2-facher und 2,4-facher stöchiometrischer Zugabe identisch, kann eine Limitierung bezüglich des Reaktanden Sauerstoff ausgeschlossen werden.

Wie in Tab. 11 dargestellt können bei Sulfidkonzentrationen von größer 30 mg/l bereits Wachstumshemmungen auftreten. Bei der gewählten Sulfidkonzentration von ca. 25 mg/l sollte erwartungsgemäß die höchste Abbaugeschwindigkeit vorliegen.

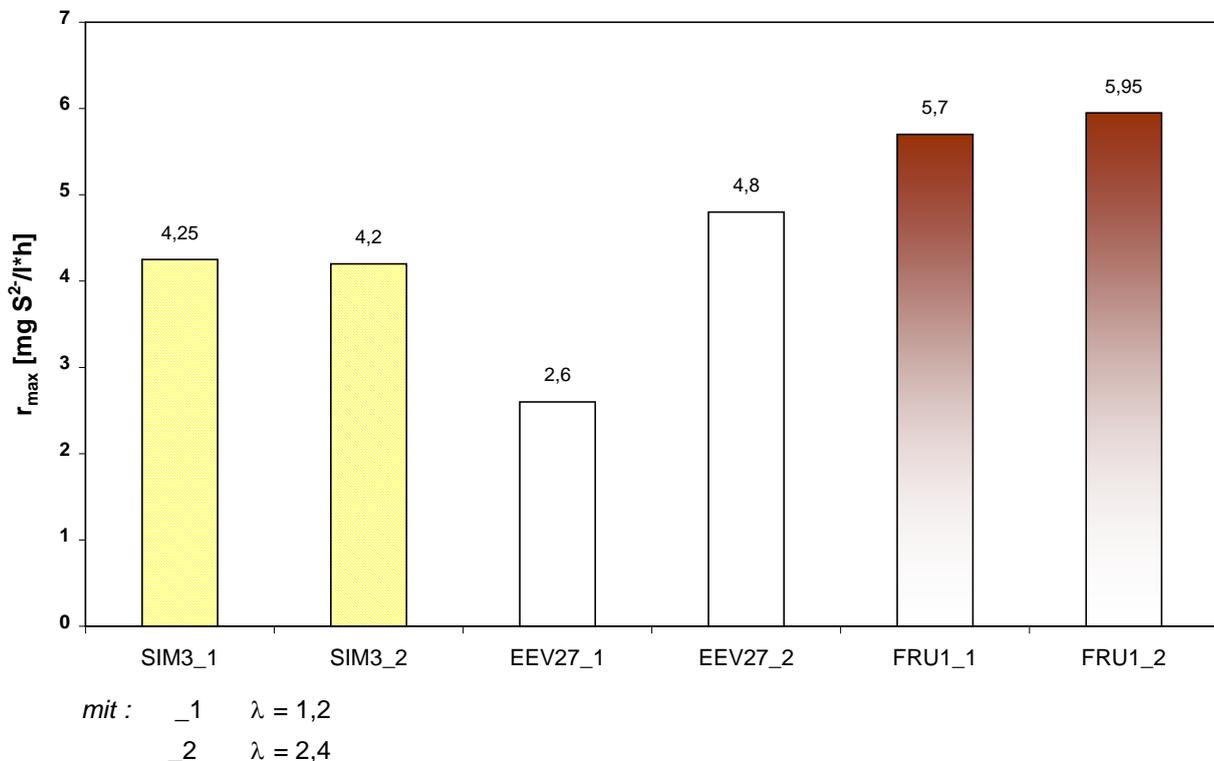


Abb. 23 Gegenüberstellung der Anfangsabbaugeschwindigkeiten

Aus Abb. 23 wird deutlich, dass die Sauerstoffkonzentration bei den Kulturen SIM3 und FRU1 keinen signifikanten Einfluss auf die Anfangsabbaugeschwindigkeit aufweist. Die Anfangsabbaugeschwindigkeit ist bei diesen beiden Kulturen sowohl bei $\lambda = 1,2$ (SIM3_1 und FRU1_1) als auch bei $\lambda = 2,4$ (SIM3_2 und FRU1_2) gleich groß. Während der ersten beiden Versuchsstunden ist folglich die der Bakteriendichte proportionale Enzymkonzentration der limitierende Faktor. Bei SIM3 und FRU1 liegen maximale Abbaugeschwindigkeiten vor. Bei EEV27 hingegen bewirkt die Verdopplung des Verhältnisses von Sauerstoff zu Sulfid nahezu eine Verdopplung der Abbaugeschwindigkeit. Bei EEV27 liegt deshalb zumindest bei $\lambda = 1,2$ eine Sauerstofflimitierung vor. Die Bakterien dieser Kultur benötigen vergleichsweise mehr Sauerstoff, um Sulfid vorzugsweise zum Produkt Sulfat abzubauen. Dies hat sich bereits in den Agar-Kulturröhrchen angedeutet, bei denen sich die Biozönosen der Kultur EEV27 vermehrt in den oberen Zonen mit vergleichsweise hoher Sauerstoffkonzentration ausgebildet haben.

Zusätzlich zu den höchsten Abbauleistungen weist FRU1 im Vergleich zu den beiden anderen Kulturen auch die höchste Selektivität zum Produkt Schwefel aus. Bereits bei 1,2-fach stöchiometrischer Sauerstoffzugabe bauen die Bakterien FRU1 88 % des eingesetzten Sulfids bei einer Selektivität von 98 % zum Produkt Schwefel ab. Durch die Verdopplung der spezifischen Sauerstoffzugabe werden 100 % des Sulfids abgebaut, allerdings sinkt die Schwefelselektivität bei den diskontinuierlichen Versuchen auf 82 %.

7.1.6 Sulfat- und Schwefelbildung

Abb. 24 zeigt die kumulierte Sulfatbildung der Kulturen SIM3, EEV27 und FRU1 über einen Zeitraum von 6 Tagen in einem quasikontinuierlichen Ansatz. Die maximale Sulfatproduktion errechnet sich daraus, dass das eingesetzte Sulfid vollständig zu Sulfat umgesetzt wird.

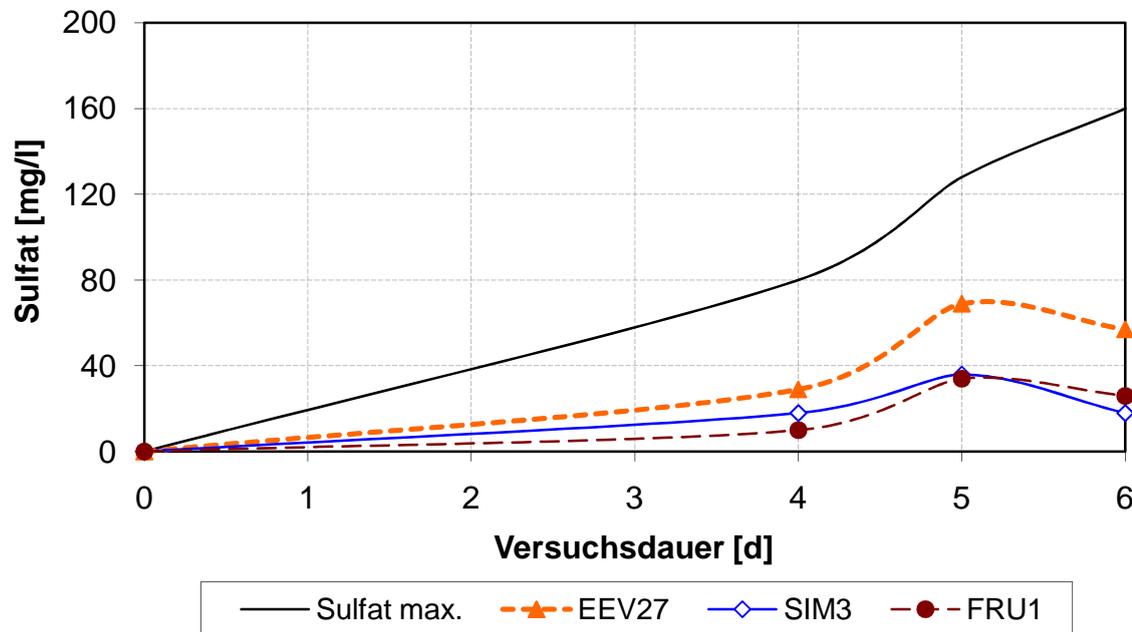


Abb. 24 Kumulierte Sulfatbildung der Kulturen SIM3, EEV27 und FRU1 in Abhängigkeit der Versuchsdauer

Während der ersten 4 Tage wird ein 1,2-fach stöchiometrisches Verhältnis von Sauerstoff zu Sulfid eingestellt. Nach 4 Versuchstagen resultiert eine Sulfatbildung von 13 % bei FRU1, 23 % bei SIM3 und 36 % bei EEV27. Die Erhöhung des Sauerstoff-Sulfid-Verhältnisses auf 2,4 nach 4 Versuchstagen führt zu einem signifikanten Anwachsen der Sulfatbildung. Bei FRU1 steigt dieser auf 27 %, bei SIM3 auf 28 % und bei EEV27 sogar auf 54 %. In Übereinstimmung mit Janssen et al. (1995) und Gourdon (1998) wird bei Sauerstoff-Sulfid-Verhältnissen nahe 1 hauptsächlich die Bildung von Schwefel beobachtet, während die Bakterien bei Verhältnissen von größer 2 zunehmend Schwefelwasserstoff und auch partikulären, elementaren Schwefel zu Sulfat oxidieren.

Neben der biologischen Oxidation könnte die chemische Oxidation von Sulfid, die durch gebildete Polysulfide autokatalytisch aktiviert wird, eine Rolle spielen [Chen, 1972]. Unter natürlichen Bedingungen ist bei Umgebungsdruck und -temperatur die rein chemische Oxidation aber nur von untergeordneter Bedeutung. Diese verläuft bei Sulfidkonzentrationen von 10 mg/l, wie sie bei den Versuchen im Labormaßstab in etwa vorliegen, 75-mal langsamer als die biologische Oxidation [Stefess und Kuenen, 1989]. Es erfolgt auch nur eine vernachlässigbar geringe Bildung anderer Reaktionsprodukte als Sulfat, beispielsweise

Thiosulfat [Buisman, 1991]. Die hier beschriebenen Effekte sind folglich überwiegend auf biologische Prozesse rückführbar.

Ab Tag 5 wird lediglich Sulfid und kein weiterer Sauerstoff zugegeben. Als Resultat des fehlenden Sauerstoffs wird die Reduktion der Sulfatkonzentration beobachtet. Da Sulfat bei Umgebungsbedingungen eine chemisch stabile Verbindung und sehr reaktionsträge ist, kann die sinkende Sulfatkonzentration auf biologische Prozesse rückgeführt werden [Hollemann-Wiberg, 1985]. Die eingesetzten Kulturen sind Mischkulturen, aus Gebieten in denen Sauerstoff und Schwefelwasserstoff koexistieren. Die Wahrscheinlichkeit, dass ebenfalls Desulfurikanten, in den Mischkulturen anwesend sind, ist sehr hoch. So werden auch bei der Charakterisierung der Biozönose Bakterien der Gattung *Desulfotomaculum* – ein Sulfatreduzierer – nachgewiesen. Bedingt durch die Abwesenheit von Sauerstoff haben die Desulfurikanten gebildetes Sulfat als Elektronenakzeptor genutzt, wodurch die Reduktion der Sulfatkonzentration erklärbar ist.

7.1.7 Bewertung der Kulturen SIM3, EEV27 und FRU1

Als wichtigste Vergleichsparameter werden die Wachstumstiefe in den Agar-Kulturröhrchen, die maximale Abbauleistung und der Gesamt-Sulfidabbau in den Serumflaschen sowie die Sulfatbildung herangezogen. Tab. 13 zeigt eine Gegenüberstellung der Kulturen.

Tab. 13 Vergleich der Kulturen SIM3, EEV27, FRU1

Name	SIM3		EEV27		FRU1	
Wachstumstiefe in den Agar-Kulturröhrchen [mm]	5 - 9		3 - 7		8 – 11	
Sulfidabbau gesamt	64 % ¹	80 % ²	62 % ¹	76 % ²	88 % ¹	100 % ²
Max. Abbauleistung [mg / l h]	4,25 ¹	4,2 ²	2,6 ¹	4,8 ²	5,7 ¹	5,95 ²
Sulfatbildung	23 % ³	38 % ⁴	38 % ³	83 % ⁴	12 % ³	50 % ⁴

¹ 1,2-fach stöchiometrisch

² 2,4-fach stöchiometrisch

³ 1,5-fach stöchiometrisch

⁴ 2,5-fach stöchiometrisch

Am besten geeignet für die weiteren Untersuchungen erscheint die Kultur FRU1. Bei den Vorversuchen mit den Agar-Kulturröhrchen wächst FRU1 in den tiefsten Schichten, was gleichbedeutend mit der größten Sulfidtoleranz und dem niedrigsten Sauerstoffbedarf ist. In den Serumflaschen bauen die Mikroorganismen der Kultur FRU1 unter vergleichbaren Bedingungen signifikant mehr Sulfid ab. Des Weiteren weisen die Bakterien dieser Kultur die höchsten Abbauleistungen auf. Allerdings oxidieren die Bakterien von FRU1 bei ausreichendem Sauerstoffangebot nahezu die Hälfte des umgesetzten Sulfids zu Sulfat. Somit liegt die Selektivität zum Produkt Schwefel bei lediglich 50 %.

7.1.8 Kultivierung im Fermenter

Zum Beimpfen der Technikumsreaktoren mit der selektionierten Kultur FRU1 ist die Produktion einer ausreichenden Menge an Biomasse erforderlich. Diese erfolgt im Fermenter mit einem Volumen von 7,5 l. Darüber hinaus sollen die wichtigsten Ergebnisse, die bei den Versuchen in den Serumflaschen erhalten wurden, in diesem Größenmaßstab überprüft werden.

7.1.8.1 Charakterisierung der Kultur FRU1

Bei der Kultur FRU1 handelt es sich um eine Mischkultur bestehend aus diversen Thiobazillen. Ihre Länge beträgt zwischen 0,5 und 7 μm , wobei der Großteil zwischen 1 und 3 μm liegt. Dies entspricht der typischen Größe, wie sie für Thiobazillen angegeben wird. Die Größe von z.B. *Thiobacillus novellus* beträgt zwischen 0,5 - 2,0 μm [Chung, 1997], die von *Thiobacillus* Q ca. 4 μm [Gommers, 1988].

Eine Zählung der Zellzahl ergibt bei der Kultivierung in den Serumflaschen etwa 10^6 Bakterien/ml, bei der Kultivierung im 7,5 l Fermenter etwa 10^7 Bakterien pro ml. In natürlichen Lebensräumen können Zellzahlen bis zu 10^8 Bakterien oder mehr auftreten [Kuenen, 1992]. Bei der Kultivierung von *Thiobacillus novellus* unter Batch-Bedingungen fand Chung (1997) eine Zellzahl von 10^7 Zellen/ml.

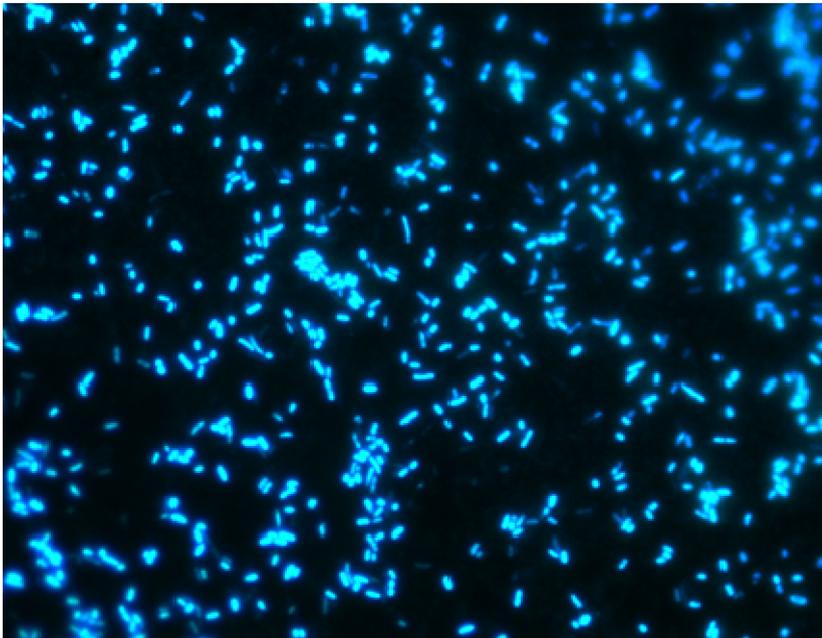


Abb. 25 Mikroskopaufnahme der Kultur FRU1 (DAPI-Färbung)

Ein Färbungstest ergibt für FRU1, dass sämtliche Bakterien Gram-negativ sind, was nach Schlegel (1992) und Kuenen et al. (1992) ein typisches Merkmal von Thiobazillen darstellt. Die Bakterien werden mit Hilfe der DAPI-Färbung für eine mikroskopische Aufnahme sichtbar gemacht und sind in Abb. 25 als blaue Stäbchen erkennbar. Der entstandene Schwefel liegt in kolloidal gelöster Form vor und ist unter dem Mikroskop als eine Ansammlung von kleinen, blau leuchtenden Pünktchen erkennbar.

7.1.8.2 Ergebnisse des Betriebs des Laborfermenters

In Tab. 14 wird die Entwicklung der Bakteriendichte bei der Kultivierung von FRU1 im 7,5 Liter Fermenter beschrieben. Als Animpfsuspension werden 50 ml Bakteriensuspension aus den Serumflaschen zu 2,5 Liter Nährmedium gegeben.

Tab. 14 Entwicklung der Bakteriendichte bei der Kultivierung von FRU1 im Laborfermenter

Tag	1	2	3	5
Bakteriendichte	+	++	++++	+++++

-	keine Bakterien	+	1 - 5 Bakterien / Gesichtsfeld
++	5 - 15 Bakterien / Gesichtsfeld	+++	15 - 30 Bakterien / Gesichtsfeld
++++	30 - 50 Bakterien / Gesichtsfeld	+++++	>50 Bakterien / Gesichtsfeld

In den ersten beiden Tagen ist das Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis stöchiometrisch. Ab dem dritten Versuchstag wird dieses auf etwa 1,5 erhöht. Diese Strategie wird gewählt, um in der Wachstumsphase überwiegend Bakterien zu selektionieren, die eine hohe Selektivität zum Produkt Schwefel aufweisen. Im weiteren Versuchsverlauf sollen bei höheren Sauerstoffverhältnissen die vorselektionierten Bakterien schneller wachsen und so ausreichend Biomasse für das Scale Up bilden.

Nach 5 Tagen werden mehr als 50 Bakterien pro Gesichtsfeld festgestellt. Dies entspricht einer Zellzahl von ca. $2 \cdot 10^7$ Bakterien pro ml. Die gewonnene Bakterienmasse sollte somit ausreichen, um die Technikumsreaktoren anzuzüpfen.

Einer der wichtigsten Parameter für die Selektionierung der Bakterienkulturen ist die Selektivität zu elementarem Schwefel und Sulfat. Dieser Parameter ist auch Hauptgegenstand der Untersuchungen im Fermenter mit einem Volumen von 7,5 l. Den Verlauf der Sulfatbildung im Fermenter zeigt Abb. 26.

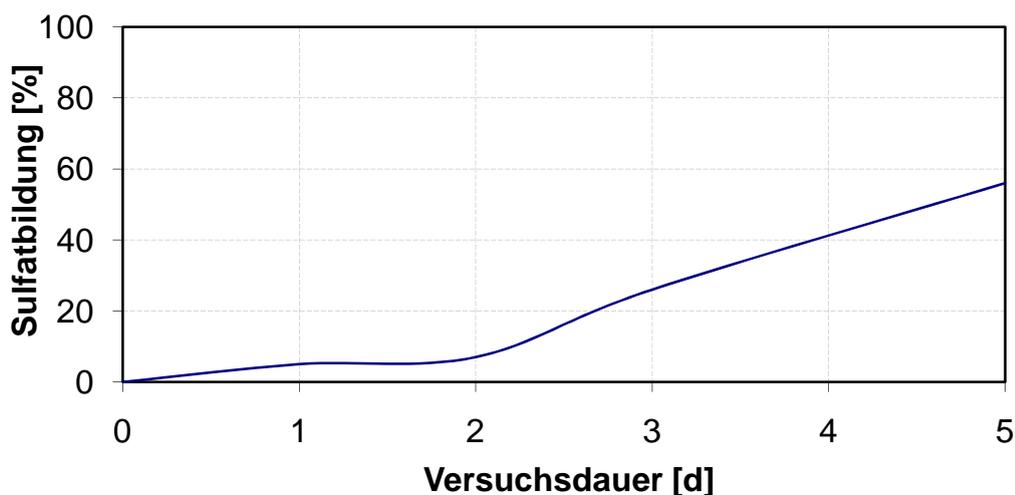


Abb. 26 Prozentuelle Sulfatbildung bei der Kultivierung von FRU1 im 7,5 l Fermenter

In den ersten beiden Tagen entsteht als Oxidationsprodukt vorwiegend Schwefel. Der Anteil an Sulfat beträgt weniger als 10 %. Dies bestätigt die Ergebnisse der Vorversuche, wo ebenfalls bei einer stöchiometrischen Sauerstoffzugabe nahezu keine Bildung von Sulfat und hohe Schwefelselektivitäten feststellbar sind.

In den folgenden Tagen steigt der Anteil des gebildeten Sulfats dagegen auf über 50 % an, was auf die überstöchiometrische Sauerstoffzugabe zurückzuführen ist. Die erhöhte Selektivität zum Produkt Sulfat bei steigendem λ stimmt mit den Ergebnissen der Vorversuche sowie von Janssen et al. (1995) sehr gut überein.

Der unterschiedliche Grad der Schwefel- oder Sulfatbildung wird auch an Hand der Farbänderungen im Fermenter sichtbar. Beim Start der Kultivierung ist die Farbe des Fermenters klar. Nach der Zugabe von Sulfid ergibt sich ein Umschlag im Fermenter auf eine dunkelbraune bis schwarze Färbung. Dieser Farbumschlag lässt sich mit der Bildung von Metallsulfiden begründen. Mit sinkender Sulfidkonzentration entfärbt sich die Suspension im Fermenter. Der in den ersten beiden Tagen überwiegend gebildete elementare Schwefel ist als gelb/grauer Niederschlag erkennbar. In den folgenden Versuchstagen wird der elementare Schwefel in Folge des überstöchiometrischen Sauerstoffangebots und der gestiegenen Stoffwechsellätigkeit der Bakterien fast vollständig abgebaut, so dass die Trübung des Fermenterinhalt wieder verschwindet.

7.1.9 Bewertung und Zusammenfassung der Laboruntersuchungen

In den Untersuchungen im Labormaßstab erfolgt ein Screening verschiedener Biozönosen, mit denen ein stabiler Betrieb von biologischen Entschwefelungsanlagen gewährleistet werden soll. Insbesondere sollten Kulturen mit hohen Sulfidabbauleistungen bei gleichzeitig hoher Selektivität zum Produkt Schwefel ermittelt werden. Im Zuge einer Vorselektierung an Hand von Batchversuchen in Agar-Kulturröhrchen und Serumflaschen mit einem Volumen von 125 ml wird die anfängliche Kulturrenzahl von zwölf auf drei vielversprechende Kulturen – SIM3, EEV27, FRU1 – reduziert. Als Selektierungsparameter dienen die Sulfidtoleranz in den Agar-Kulturröhrchen, das Wachstum in den Serumflaschen bei Sulfidkonzentrationen von 50 mg/l, sowie die maximale Bakteriendichte.

Als optimale Wachstumsbedingungen ergeben sich Sulfidkonzentrationen von 10 – 30 mg/l bei einem Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis $\lambda = 2$. Hemmend wirken dagegen Sulfidkonzentrationen von größer 90 mg/l sowie λ kleiner 0,5.

Die maximale Sulfidabbauleistung beträgt für FRU1 im Mittel 5,8 mg S²⁻ / (l•h). Die Abbauleistung von SIM3 und EEV27 liegt um 24 – 34 % niedriger. Der Gesamtsulfidabbau ist vom Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis λ abhängig. Bei einem λ von 1,2 werden in Abhängigkeit von der Kultur etwa 60 % (SIM3 und EEV27) bis 90 % (FRU1) des eingesetzten Sulfids abgebaut. Durch die Verdopplung von λ erhöht sich der Sulfidabbau bei allen Kulturen. Die in dieser Hinsicht am besten geeignete Kultur FRU1 weist bei $\lambda = 2,4$ einen Abbau von 100 % auf.

Die Zusammensetzung der Stoffwechselprodukte ist in erster Linie vom Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis und von den Kulturen abhängig. Bei 1,5-fach stöchiometrischem Sauerstoff-Sulfid-

Verhältnis entstehen in Abhängigkeit von der Kultur zwischen 12 und 38 % Sulfat, während bei 2,4-fach stöchiometrischem Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis zwischen 38 und 83 % Sulfat gebildet werden. Wie in Abb. 27 sichtbar stimmen die gemessenen Werte sehr gut mit denen von Janssen (1995) überein. Die von Janssen bestimmten Umsätze und Ausbeuten an Sulfat und elementarem Schwefel einer Mischkultur von verschiedenen Thiobazillen sind mit dem Index 1 gekennzeichnet.

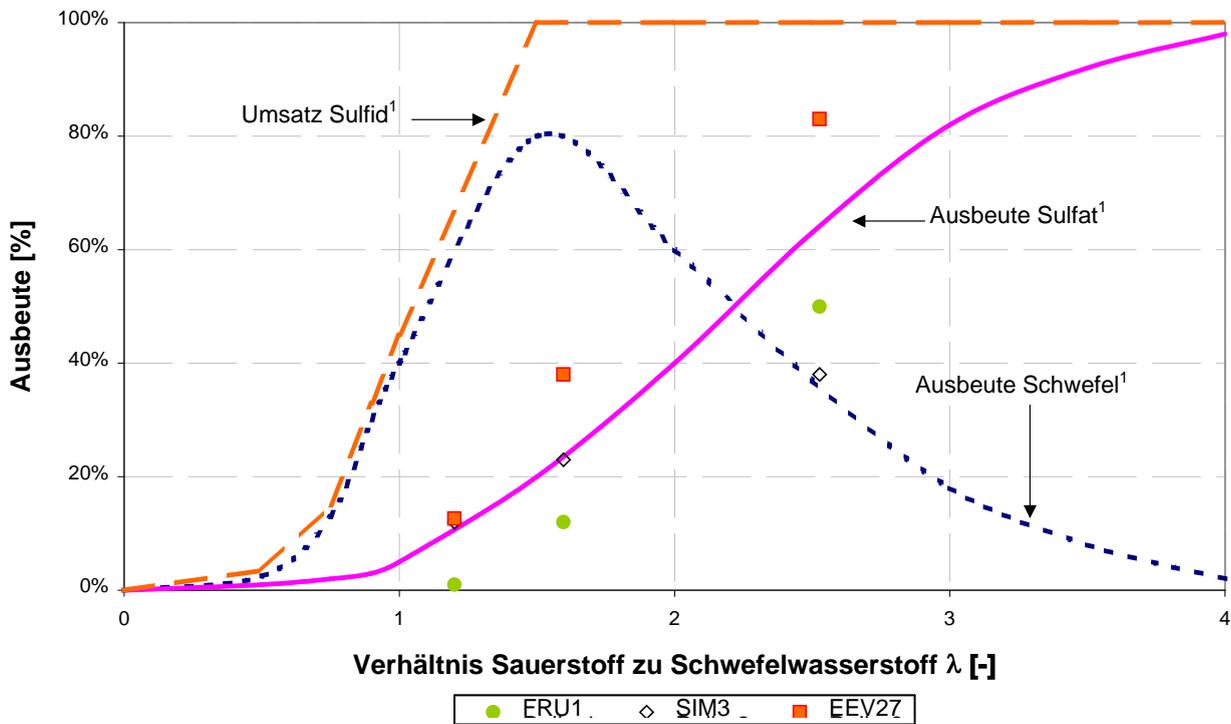


Abb. 27 Ausbeute an Sulfat der Kulturen SIM3, FRU1 und EEV 27 im Vergleich zu Janssen (1995)

Beim Vergleich der drei vorselektionierten Kulturen schneidet FRU1 am besten ab. FRU1 weist die größte Sulfidtoleranz sowie die geringste Neigung zur Sulfatbildung bei $\lambda < 2$ auf und baut bei einem vergleichbaren Verhältnis von Sauerstoff zu Sulfid etwa ein Fünftel mehr Sulfid ab.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Visser et al. (1997) sind durchaus unterschiedliche Selektivitäten der einzelnen Kulturen zum Produkt elementarer Schwefel feststellbar. Jedoch produzieren alle Thiobazillen bei ausreichendem Sauerstoffangebot, bedingt durch den höheren Energiegewinn, verstärkt Sulfat. Tendenziell weist die Kultur FRU1 ein mit den Resultaten von Janssen (1995) vergleichbares λ_{\min} von ca. 1,5 – 2 auf, um einen vollständigen Sulfidumsatz zu erhalten. Bei den Kulturen SIM3 und EEV27 wird bei einem λ von 2,4 noch kein vollständiger Sulfidumsatz erreicht. Dies liegt an der höheren Selektivität zum Produkt Sulfat. Da bei der Oxidation zu Sulfat ein vierfach höherer Sauerstoffbedarf besteht, resultiert bei der Kultur EEV27, die eine Selektivität zum Produkt Sulfat von etwa 80 % aufweist, ein theoretisches λ_{\min} in Höhe von 3,2. Für den praktischen Betrieb von Biotropfkörpern mit Kulturen, die eine mit FRU1 vergleichbare Selektivität zum Produkt elementarer Schwefel

aufweisen, sollte mindestens ein doppelt stöchiometrisches Sauerstoffverhältnis gewählt werden, um eine Limitierung durch den Reaktanden Sauerstoff auszuschließen.

Wird ein Biotropfkörper mit λ von etwa 2 im Zulauf betrieben, erhöht sich dieses Verhältnis mit steigender Kolonnenhöhe. Am Kolonnenausgang können dann theoretisch λ von bis zu 10 vorliegen. Bei solch hohem λ ist mit sehr hohen Selektivitäten zum Produkt Sulfat zu rechnen.

Abschließend lässt sich anhand der durchgeführten Laborversuche die Aussage treffen, dass sowohl durch Selektionierung als auch durch Reduktion des Sauerstoff-Sulfid-Verhältnisses nicht die gewünschte hohe Selektivität zum Produkt Schwefel bei ausreichenden Umsätzen erzielbar ist. In den Versuchen im Technikumsmaßstab sind deshalb weitere Parameter wie beispielsweise die Zugabe von Eisensalzen zu untersuchen, um die Zielstellung hohe Schwefelwasserstoffabbauraten bei hohen Selektivitäten zum Produkt Schwefel zu erfüllen.

7.2 Untersuchungen in der Technikumsanlage

Die Untersuchungen in der kontinuierlich betriebenen Technikumsanlage dienen der Ermittlung der für das Scale Up in den technischen Maßstab erforderlichen Parameter. Zuerst wird das Verweilzeitverhalten der Biotropfkörper in der Technikumsanlage bestimmt. Anschließend wird der chemische Abbau von Schwefelwasserstoff durch Reaktivabsorption mit dreiwertigen Eisenionen untersucht.

Die mikrobiologische Untersuchungen in Abhängigkeit der Prozessparameter und der eingesetzten Mikroorganismen dienen der Verifizierung der Ergebnisse aus den Laboruntersuchungen. Des Weiteren soll überprüft werden, ob der Abbau von Schwefelwasserstoff mit einer Michaelis-Menten-Kinetik beschrieben werden kann.

Mit Abschluss der Technikumsuntersuchungen sollen alle Parameter für die modellhafte Beschreibung des Abbaus von Schwefelwasserstoff in einem Biotropfkörper vorliegen.

7.2.1 Reaktionstechnische Untersuchungen

Neben der Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des untersuchten Biotropfkörpers wird in diesem Kapitel die Abbauleistung in einem Eisensalzwäscher ermittelt.

7.2.1.1 Verweilzeitverhalten des Biotropfkörpers

Die Ermittlung des Verweilzeitverhaltens dient als Basis für die spätere Reaktormodellierung. Die Verweilzeitverteilung in einer Rührkesselkaskade ergibt mit einer zunehmenden Anzahl an Kesseln N eine engere Verweilzeitverteilung, die mit N gegen ∞ mit der eines idealen Strömungsrohrreaktors zusammenfällt. Es ist deshalb möglich die Verweilzeit-Verteilung realer Systeme durch die gedachte Aufteilung des Gesamtvolumens in N gleiche, vollständig durchmischte Zellen anzunähern [Baerns et al., 1987].

Zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung wurde eine Verdrängungsmarkierung gewählt. Die Kolonne wird zu Beginn des Versuchs mit Luft gespült. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird die Luftzugabe unterbrochen und es erfolgt die Zugabe von Stickstoff mit identischem Volumenstrom. Über die zeitliche Änderung der Sauerstoffkonzentration am Reaktorausgang kann das

Verweilzeitverhalten, das in Abb. 28 dargestellt ist, mit Hilfe der Momentenmethode errechnet werden.

Anhand der gemessenen Verweilzeitsummenkurve $F(\theta)$ wird ersichtlich, dass die Technikumskolonne durch eine Rührkesselkaskade von etwa 6 Kesseln hinreichend genau beschrieben werden kann. Aufgrund des Verhältnisses von Höhe zu Durchmesser von etwa 4 ist die deutliche Abweichung vom Verhalten eines idealen Rohrreaktors erklärbar. Da Rohrreaktoren den höchsten Umsatz aufweisen, könnte ein Modell basierend auf einem idealen Strömungrohr beim Scale Up in den technischen Maßstab zu geringe Reaktorvolumina ergeben und zu einem unzureichenden Schwefelwasserstoffabbau führen. Durch die Modellierung als Kaskade mit 6 Kesseln sollte dieser Übertragungsfehler ausgeschlossen werden.

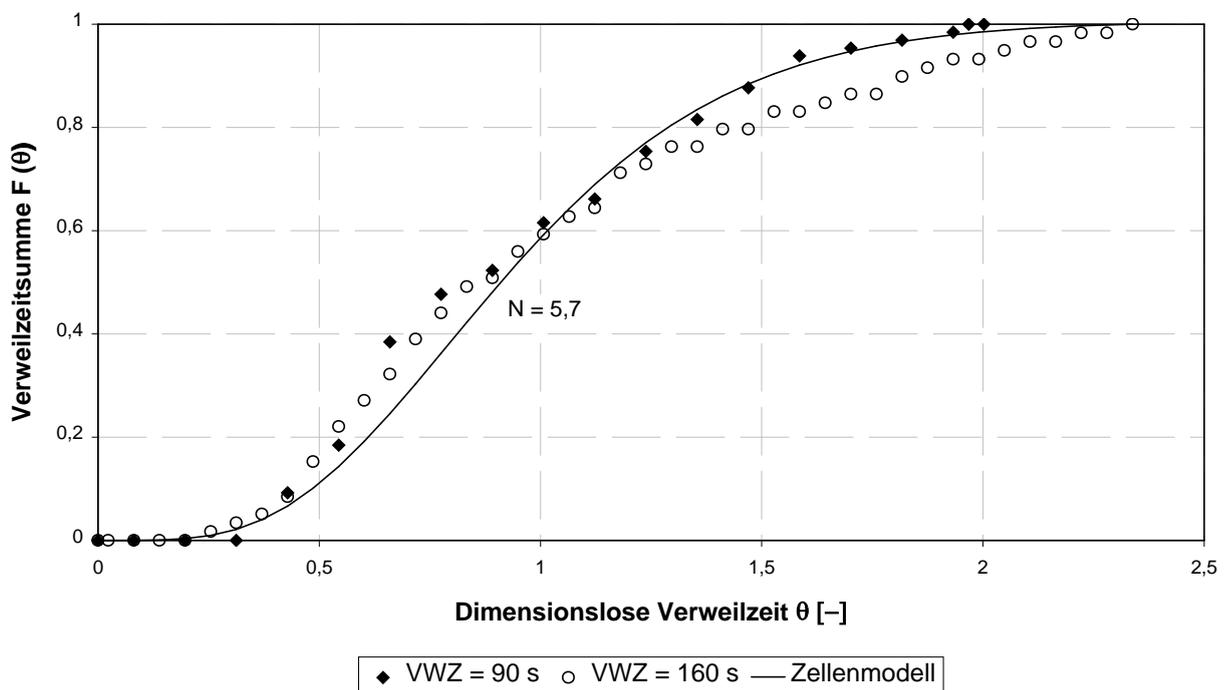


Abb. 28 Verweilzeitverhalten der Technikumsreaktoren

Zur exakten Wiedergabe des Verweilzeitverhaltens wird ein Totvolumen von etwa 10 % in der Kolonne berücksichtigt. Da die Untersuchungen an einer Kolonne durchgeführt wurden, die noch nicht mit Biomasse inokuliert wurde, können durch die Veränderung des Verweilzeitverhaltens mögliche Blockierungen erkannt werden. Eine Wiederholung der Messung nach einem Betrieb von 3 Monaten ergab keine signifikante Änderung des Verweilzeitverhaltens. Wie in Abb. 29 dargestellt zeigte die optische Überprüfung des Trägermaterials, dass keine Verblockungen vorlagen.



Abb. 29 Trägermaterial nach einem Betrieb von 3 Monaten

7.2.1.2 Eisensalzwäsche

Als Vorstufe zur Ermittlung der Effizienz der durch Eisensalzzugabe unterstützten biologischen Entschwefelung wird eine Versuchsreihe zur Eisensalzwäsche durchgeführt. Dabei sollen die notwendigen Parametereinstellungen des chemischen Reinigungsschrittes ermittelt werden. Als Waschmittel wird Eisen(III)chlorid-Hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) verwendet. Die Reinigungswirkung beruht auf der oxidativen Umsetzung der Sulfid-Ionen zu elementarem Schwefel, bei gleichzeitiger Reduktion der Fe^{3+} - zu Fe^{2+} -Ionen. Diese Reaktion findet bevorzugt bei pH-Werten kleiner 4,5 statt. Bei größeren pH-Werten fallen Eisensulfide aus [Asai, 1990].

Dieser Vorversuchsreihe liegt eine statistische Versuchsplanung nach Petersen (1991) zu Grunde. Mit der Aufstellung einer statistischen Versuchsplanung lässt sich zum einen die Anzahl der Versuche minimieren, und zum anderen ist eine aussagekräftigere Bewertung der Versuchsergebnisse möglich [Baerns et al., 1987]. Als Ergebnis wird bei der Auswertung der Versuche eine Regressionsgleichung erhalten, die Einflüsse und Wirkungen aller Faktoren und deren Wechselwirkungen untereinander beschreibt.

Als wesentliche Einflussparameter hinsichtlich der chemischen Oxidation von Schwefelwasserstoff werden ausgewählt:

- Schwefelwasserstoffkonzentration im Rohgas [ppm] (x_1)
- Konzentration der Eisensalzlösung [Mass.-%] (x_2)
- Verrieselungsdichte der Eisensalzlösung [$l/m^2_{\text{Füllkörper}} \cdot h$] (x_3)
- spezifischer Biogasstrom [$l/m^2_{\text{Füllkörper}} \cdot h$] (x_4)

Mit Hilfe eines faktoriellen Versuchsplans ist die Ermittlung der Einflussfaktoren bei der Eisensalzwäsche zielgerichteter möglich. Für eine lineare Regression sind zwei Niveaus für jede Variable ausreichend, was mit obigen vier Parametern zu einem 2^4 -Faktorplan führt (Tab. 15). Zur besseren Reproduzierbarkeit wird jeder Versuch wiederholt, so dass insgesamt 32 Einzelversuche durchgeführt werden.

Tab. 15 Parameter und Werte des 2^4 -Faktorplans

Parameter	Abkürzung	Einheit	niedriges Niveau	hohes Niveau
Rohgaskonzentration	x_1	ppm	1000	2500
Eisensalzkonzentration	x_2	Mass.-%	0,2	1,0
Verrieselungsdichte	x_3	$l/(m^2_{\text{Oberfläche}} \cdot h)$	23,8	34,0
Spez. Biogasstrom	x_4	$l/(m^2_{\text{Oberfläche}} \cdot h)$	33,7	157,1

Nachfolgend werden die Versuchsergebnisse qualitativ beschrieben. Die Quantifizierung erfolgt in Form einer Regressionsanalyse.

Qualitative Beschreibung der Versuchsergebnisse

Vor allem bei hohen Schwefelwasserstoffbelastungen (sowohl hohe Rohgaskonzentrationen als auch hohe Biogasströme) kann eine deutliche Trübung und Gelbfärbung der Spülflüssigkeit beobachtet werden. Die Trübung liegt in der Bildung von elementarem Schwefel begründet. Ein schwarzer Niederschlag von Eisensulfiden wird nicht beobachtet, da bei den pH-Werten der verwendeten Eisensalzlösungen im Bereich von 1,8 – 2,8 kein Eisensulfid gebildet wird [Asai, 1990]. Die Entfernung von H_2S aus dem Biogasstrom ist auf Redoxvorgänge rückführbar.

Die beste Abbauleistung X_{Abbau} , die sich gemäß folgender Gleichung berechnet:

$$X_{\text{Abbau}} = \frac{(c_{\text{roh}} - c_{\text{rein}})}{c_{\text{roh}}} \cdot 100\% \quad [\%] \quad (7-1)$$

wird in Höhe von 97,7 % ermittelt. Dabei wird eine hohe Rohgaskonzentration und eine hohe Eisensalzkonzentration bei gleichzeitig niedriger Verrieselungsdichte und niedrigem Biogasstrom eingestellt. Eine Verschlechterung der Reinigungsleistung ergibt sich durch

Erhöhung von Rohgaskonzentration und Biogasstrom, wobei die Variable Biogasstrom einen signifikant stärkeren Einfluss ausübt.

Erstaunlicherweise verbessert eine höhere Verrieselungsdichte nicht das Reinigungsergebnis. Vor allem in Kombination mit dem hohen Biogasstrom zeigt sich dieser Effekt, der darauf schließen lässt, dass der Stoffübergang von Schwefelwasserstoff in die flüssige Reaktionszone eine limitierende Wirkung zeigt, was in der Reduktion der Phasenaustauschfläche begründet sein könnte.

Die chemische Reaktion zwischen Eisenionen und Schwefelwasserstoff ist eine sehr schnelle Reaktion und findet deshalb überwiegend bereits in der Phasengrenzfläche statt [Ebrahimi et al., 2003]. Durch die momentane Reaktion wird zusätzlich der Stoffübergang beschleunigt. Bei vergleichsweise niedrigen Eisen(III)-Konzentrationen verarmt die Phasengrenzfläche jedoch an diesem Reaktionspartner, so dass eine Reduktion der Abbauleistung die Folge wäre.

Die Erhöhung der Konzentration der Eisensalzlösung in der Spülflüssigkeit führt deshalb erwartungsgemäß zu einer Verbesserung der Reinigungsleistung.

Regressionsanalyse

Zur Ermittlung der Zusammenhänge zwischen den Einflussfaktoren (Regressoren) x_i und der Zielgröße y (Regressand) sowie zur Möglichkeit einer Vorhersage von erzielbaren Werten, wird eine multiple lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Nach dieser lässt sich die Entfernung von H_2S in einem Wäscher mit Eisen(III)chlorid-Lösung als Absorptionsmittel durch folgende Regressionsgerade annähern:

$$y = -267,342 + 0,14 \cdot x_1 + 192,344 \cdot x_2 - 3,407 \cdot x_3 + 2,639 \cdot x_4 \quad (7-2)$$

mit	y	Reingaskonzentration [ppm]
	x_1	Rohgaskonzentration [ppm]
	x_2	Konzentration der Eisensalz-Lösung [Mass.-%]
	x_3	Verrieselungsdichte [$l / (m^2 \cdot h)$]
	x_4	Biogasstrom [$l / (m^2 \cdot h)$]

Zur Verifizierung der Regressionsgleichung wird ein Zusatzversuch mit folgenden Einflussfaktoreneinstellungen durchgeführt:

Reingaskonzentration	$c_{roh} = 4400$ ppm
Konzentration der Eisensalz-Lösung	$c = 0,2$ Mass.-%
Verrieselungsdichte	$v = 23,8$ $l / (m^2 \cdot h)$
spezifischer Biogasstrom	$q = 33,7$ $l / (m^2 \cdot h)$

Gemessen wird eine Reingaskonzentration von $c_{rein} = 391$ ppm. Die berechnete Reingaskonzentration weist einen Wert von $c_{rein} = 395$ ppm auf. Da diese Ergebnisse eine sehr gute Übereinstimmung aufweisen, lässt sich die ermittelte Regressionsgerade zur Dimensionierung eines Eisensalzwäschers unter Berücksichtigung der gegebenen Randparameter innerhalb der

angegebenen Grenzen heranziehen. Der nicht erwartete negative Wert für die Verrieselungsdichte liegt wahrscheinlich darin begründet, dass durch eine Erhöhung der Verrieselungsdichte eine Reduktion der Stoffaustauschfläche durch Koaleszenzvorgänge erfolgt. Da die Oxidationsreaktion überwiegend in der Phasengrenzfläche stattfindet, verringert sich die Abbaugeschwindigkeit dementsprechend.

7.2.2 Mikrobiologische Untersuchungen

Die Kinetik von mikrobiologisch katalysierten Reaktionen ist durch die Wechselwirkung zwischen Enzym und Substrat determiniert. Die Aktivität von Enzymen ist stark von pH-Wert und Temperatur abhängig. So existieren für Mikroorganismen hinsichtlich optimaler Lebensbedingungen in der Regel sehr enge Bereiche [Schlegel, 1992]. In den folgenden Untersuchungen werden die für die mikrobiologische Oxidation von Schwefelwasserstoff am besten geeigneten Temperatur- und pH-Bereiche ermittelt.

7.2.2.1 Einfluss der Temperatur

Die Kinetik der biologischen Entschwefelung ist durch die Aktivierungsenergie beeinflusst. Mit steigender Temperatur wird ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit der enzymatischen Oxidation von Schwefelwasserstoff durch eine Reduktion der Aktivierungsenergie beobachtet [Robertson und Kuenen, 2004]. Allerdings wird bei einer oberen Grenze, die aus der Denaturierung der Eiweißkomponente des Enzyms resultiert, die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant reduziert. Letztendlich sinkt diese bei vollständiger Denaturierung bis auf Null ab.

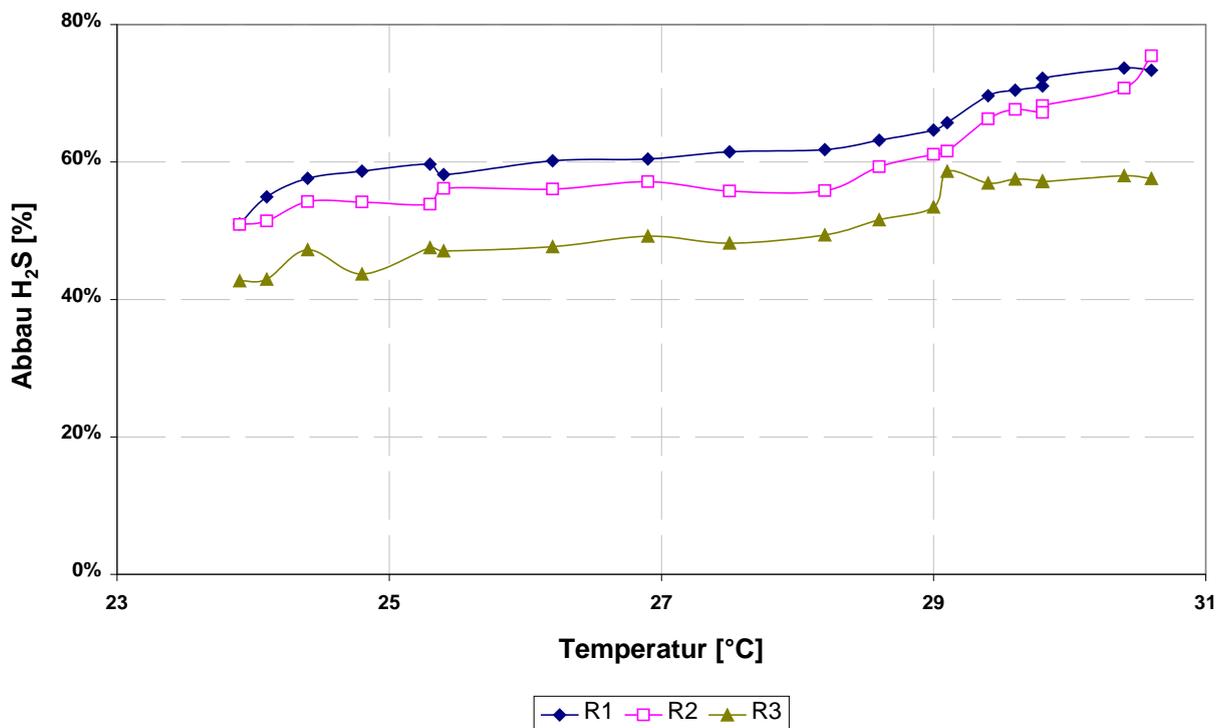


Abb. 30 Abhängigkeit des Schwefelwasserstoffabbaus von der Temperatur

Bei einer Temperatur von 23,9 °C werden in Abhängigkeit der Kultur zwischen 43 und 51 % des zugeführten Schwefelwasserstoffs abgebaut. Die Abbauraten wachsen kontinuierlich wie in Abb. 30 gezeigt mit steigender Temperatur bis auf Werte zwischen 58 und 75 % bei 30,6 °C an. Durch die Erhöhung der Temperatur um rund 7 K steigt die Aktivität der Mikroorganismen um nahezu 50 %. Da eine irreversible Schädigung der Mikroorganismen vermieden werden sollte, wurde die Temperatur lediglich auf 30,6 °C erhöht.

Bei einer Kultur von *Thiobacillus thioparus* erreichte Löffler (1998) optimale Abbauwerte bei ca. 32 °C. Bereits bei 35 °C fiel die Abbaurate auf einen Wert, der der Abbaurate bei etwa 20 °C entspricht. Temperaturwerte von größer 35 °C sind zu vermeiden, da in diesem Temperaturbereich bei mesophilen Thiobazillen ein drastischer Abfall der Aktivität auch von Robertson und Kuenen (1992) beobachtet wird. Bei den folgenden Untersuchungen wird deshalb die Temperatur auf 30 °C eingestellt.

7.2.2.2 *Betrieb mit selektionierter Biomasse*

Die Untersuchungen zur biologischen Entschwefelung in einem Biotropfkörper erfolgen in vier Reaktoren, welche sowohl über identische Füllkörper als auch Füllkörpervolumina verfügen.

Die Reaktoren 1 und 2 werden mit der im Labormaßstab selektionierten und kultivierten Kultur FRU1 angeimpft. Hierfür werden je 750 ml an kultivierter Biomasse zu 15 Liter Spülflüssigkeit in den Reaktorsumpf gegeben. Die Spülflüssigkeit besteht hierbei aus einer verdünnten Kunstdüngerlösung, die in ihrer elementaren Zusammensetzung dem in Tab. 5 beschriebenen Nährmedium M1 gleicht. Das Beimpfen von Reaktor 3 erfolgt mit 15 Liter Rindergülle. In Reaktor 4 werden die Versuche zur Eisensalzwäsche durchgeführt.

Die Ausbildung des Biofilms auf den Füllkörpern der Reaktoren wird durch die kontinuierliche Verrieselung von Spülflüssigkeit über einem Zeitraum von drei Tagen unterstützt. Die mittlere Verrieselungsdichte beträgt dabei in Anlehnung an Krüger (1994) etwa 1 m³/m²•h. Das Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis λ sollte während der Anfahrphase bei etwa 1 gehalten werden. Aufgrund von Schwankungen der Gasströme schwankt λ jedoch im Bereich von 0,5 bis 2. Die Rohgaszusammensetzung ist für alle vier Kolonnen identisch, da die Gase zunächst gemischt, befeuchtet und anschließend auf die Reaktoren verteilt werden. Unterschiedliche Raumbelastungen können lediglich durch eine Variation des Volumenstroms realisiert werden.

Die Messung der Reingaskonzentrationen erfolgt während der Anfahrphase mit einem H₂S-Sensor, der lediglich im Bereich von 0 bis 300 ppm detektiert. Bei der Angabe des Wertes 300 ppm können wesentlich höhere Konzentrationen von Schwefelwasserstoff im Reingas vorliegen. Deshalb werden die Messwerte über die ersten sechs Versuchstage nicht aufgeführt. Im weiteren Versuchsverlauf wird das Messgerät mit einem Sensor, der maximal 5000 ppm detektieren kann, erweitert.

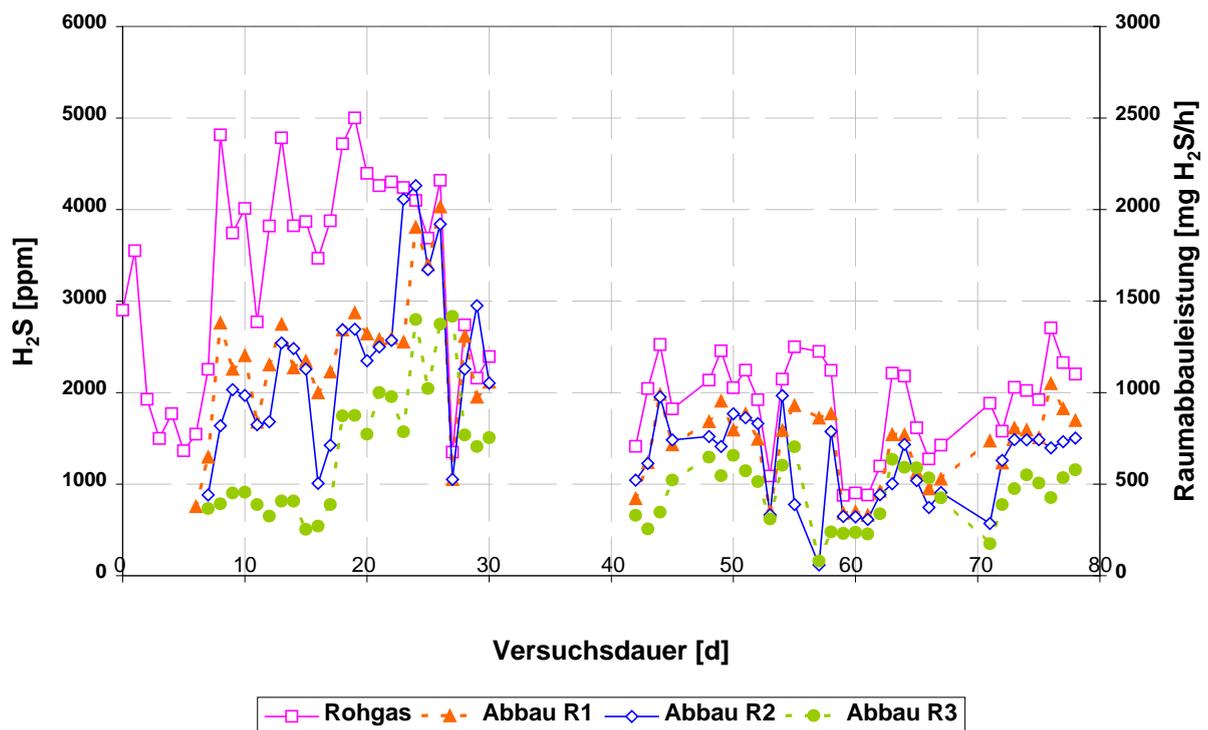


Abb. 31 Ganglinien der H₂S-Rohgaskonzentration im Vergleich zu den Raumabbauleistungen während der Anfahrphase der Reaktoren 1, 2 und 3

Abb. 31 zeigt, dass in den Reaktoren 1 und 2 ein nahezu identischer Abbau erkennbar ist. Nach etwa 7 Tagen liegen in beiden Reaktoren Reingaskonzentrationen kleiner 300 ppm vor, welche auch in der Folgezeit trotz steigender Rohgaskonzentrationen nahezu immer unterschritten werden. Die Raumabbauleistung steigt kontinuierlich von 500 mg H₂S/h auf etwa 2000 mg H₂S/h an. Im mit Gülle betriebenen Reaktor 3 dauert es dagegen etwa 3 Wochen bis konstante Reingaskonzentrationen von unter 300 ppm erzielt werden. Diese Anfahrdauer entspricht in etwa den Erfahrungswerten wie sie beim Einfahrbetrieb von biologischen Entschwefelungskolonnen mit Gülle und Fermenterablauf gesammelt wurden [Bischof und Schneider, 2000]. Die hierfür benötigte Zeit bis zu Reingaskonzentrationen kleiner 300 ppm betrug im besten Fall mindestens vier Wochen, in der Regel sogar mehr als acht Wochen.

Durch diese Versuchsreihe wird deutlich, dass die Anfahrphase mit der selektionierten Kultur FRU1 wesentlich verkürzt werden kann. In der selektionierten Kultur liegt im Vergleich zur Gülle eine höhere Bakteriendichte spezialisierter Thiobazillen vor, wodurch wesentlich schneller eine entsprechende Abbauleistung erreicht wird.

Auch nach Etablierung eines Biofilms in den Reaktoren sind in der Folgezeit signifikante Unterschiede in der Abbauleistung erkennbar. Der Abbau in Reaktor 3 ist im Verhältnis zu dem in den Reaktoren 1 und 2 durchweg schlechter.

Aufgrund einer Betriebsstörung wurde der Versuchsstand zwischen dem 32. und 44. Tag nicht mit Biogas beschickt. In der Anlage lagen teilweise Temperaturen von unter 0 °C vor. Zur Wiederinbetriebnahme wurden die Reaktoren auf die Betriebstemperatur von ca. 30 °C

aufgeheizt und mit dem synthetischen Biogas beschickt. Bereits nach wenigen Stunden wurden wieder Reingaskonzentrationen von unter 300 ppm und entsprechende Abbauleistungen von über 90 % erreicht. Die relativ schnelle Erholung der Bakterien nach einer Phase geringer Temperatur und einer signifikanten Substratlimitierung entspricht den Erfahrungen der Firma S&H (2004), die beim Betrieb eines Biotropfkörpers nach einem mehrtägigen Stillstand bereits nach wenigen Stunden die vollständige Abbauleistung erreichte.

Die besseren Abbauleistungen der Reaktoren 1 und 2 finden sich in den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten K_M und r_{max} bei der Ermittlung der Michaelis-Menten-Kinetik wieder. Die Auswertung der kinetischen Daten erfolgt nach Gleichung 5-15 und ist in Abb. 32 dargestellt.

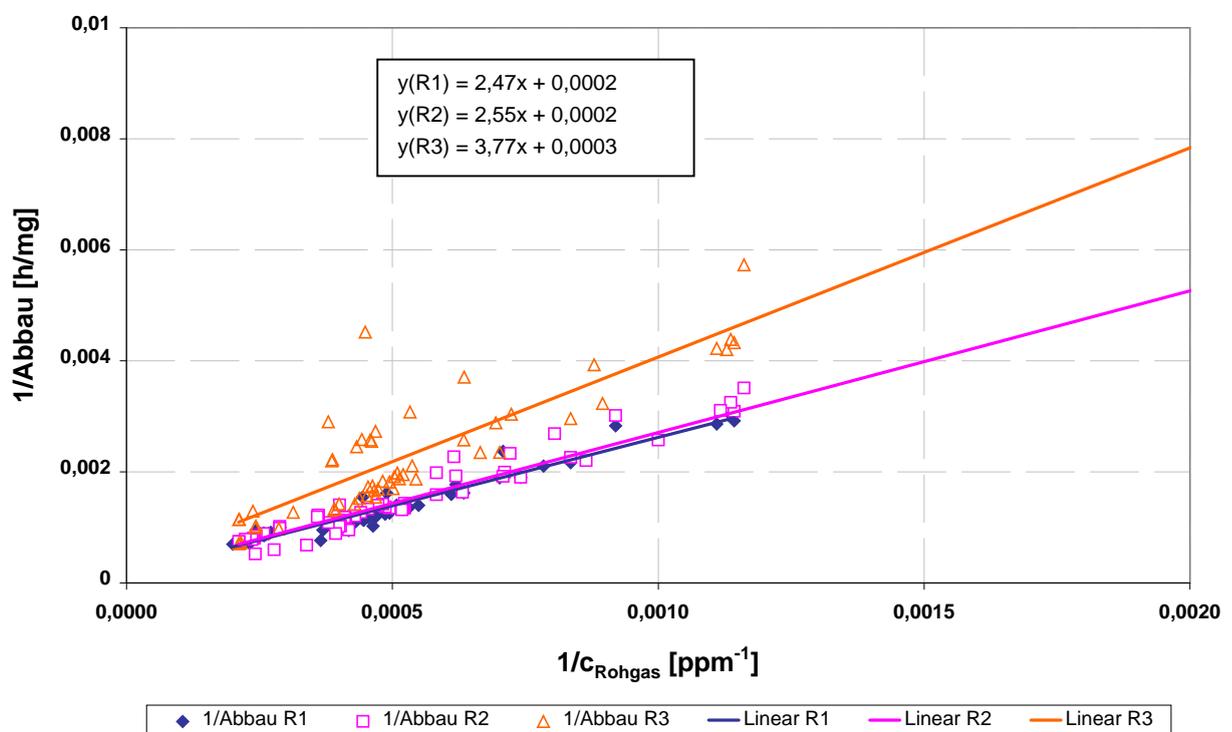


Abb. 32 Ermittlung der kinetischen Parameter nach Lineweaver und Burke

Die Reaktoren 1 und 2 weisen nahezu identische Konstanten K_M in Höhe von 15900 und 16100 ppm und r_{max} in Höhe von 6400 mg/h und 6300 mg/h auf. Im Reaktor 3 liegt die maximale Abbaugeschwindigkeit r_{max} vergleichsweise bei dem halben Wert (3330 mg/h). Allerdings wird die halbe maximale Geschwindigkeit (K_M) bereits bei 12000 ppm erreicht, so dass die berechnete Kurve wie in Abb. 33 dargestellt etwas nivelliert wird.

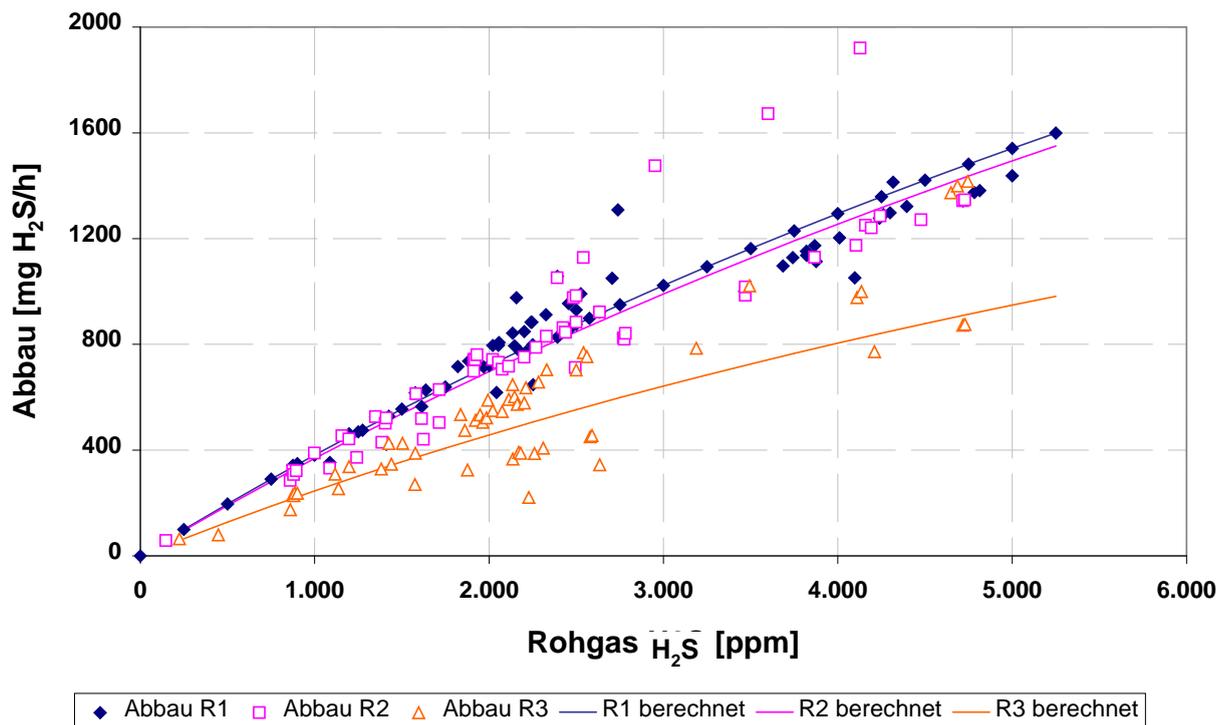


Abb. 33 Michaelis-Menten-Kinetik in Abhängigkeit des Inokulums

Die Untersuchungen mit verschiedenen Inokula führen zu dem Fazit, dass mit selektionierten Mikroorganismen ein deutlich verbessertes Anfahrverhalten sowie langfristig höhere Abbauleistungen zu erzielen sind. Das Anfahren einer Entschwefelungsanlage sollte deshalb mit einem Inokulum aus spezialisierten Mikroorganismen und nicht mit Gülle erfolgen. Es bieten sich beispielsweise Bakterienkulturen aus einer bestehenden Entschwefelungsanlage an, wo im Vergleich zu Gülle wesentlich besser spezialisierte Mikroorganismen vorhanden sind.

7.2.2.3 Einfluss des pH-Wertes

Ein wichtiger Einflussfaktor ist der den Bakterien zur Verfügung stehende Sauerstoff bzw. das Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis λ und die daraus resultierende Entwicklung des pH-Werts. Das Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis kann, wie oben beschrieben, während der Anfahrphase nicht vollständig konstant gehalten werden. Es ist ein direkter Zusammenhang zwischen dem Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis und Änderungen im pH-Wert der Spülflüssigkeit feststellbar. Mit steigendem λ ist ein Absinken des pH-Werts der Spülflüssigkeit gegeben, was auf die verstärkte Bildung von Schwefelsäure zurückzuführen ist. Ein Absinken des pH-Werts hat die Ausbildung einer verstärkt schwefelsäurebildenden Biozönose zur Folge, welche aber auf Grund wechselnder pH-Bedingungen deutlich länger zur Etablierung benötigt. Während der Anfahrphase wird deshalb der pH-Wert in den Reaktoren mit geringen Mengen an Natronlauge im pH-Bereich von 6 bis 7 konstant gehalten.

Nach 78 Versuchstagen wird die Laugendosierung in Reaktor 2 gestoppt. Gleichzeitig erfolgt eine Erhöhung von λ auf Werte zwischen 5 und 10. Daraus resultiert wie in Abb. 34 dargestellt innerhalb von 5 Tagen ein Abfall des pH-Werts von 6,6 auf 3,0 in Reaktor 2. Im Anschluss

daran wird der pH-Wert durch Laugenzugabe in Reaktor 2 bei Werten zwischen 2,5 und 3 konstant gehalten. Der pH-Wert von Reaktor 1 liegt während dieser Versuchsphase bei etwa 6 bis 7. Eine Zugabe von Lauge ist auch in Reaktor 1 erforderlich.

Um eine Reingaskonzentration von kleiner 300 ppm zu erhalten, muss Reaktor 2 im Vergleich zu Reaktor 1 mit der halben Raumbelastung beaufschlagt werden. Daraus resultiert in etwa die halbe Raumabbauleistung. Reaktor 2 weist auch in den darauf folgenden 20 Versuchstagen vergleichsweise schlechte Abbauleistungen auf. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass durch die Selektionierung überwiegend neutrophile Bakterien vorliegen. Diese Bakterien haben bei einem pH-Wert von 3 keine optimalen Wachstumsbedingungen, was sich in verminderten Abbauleistungen auswirkt. Da keine acidophilen Bakterien im Inokulum vorhanden sind, verbessert sich die Abbauleistung mit fortschreitender Versuchsdauer nicht.

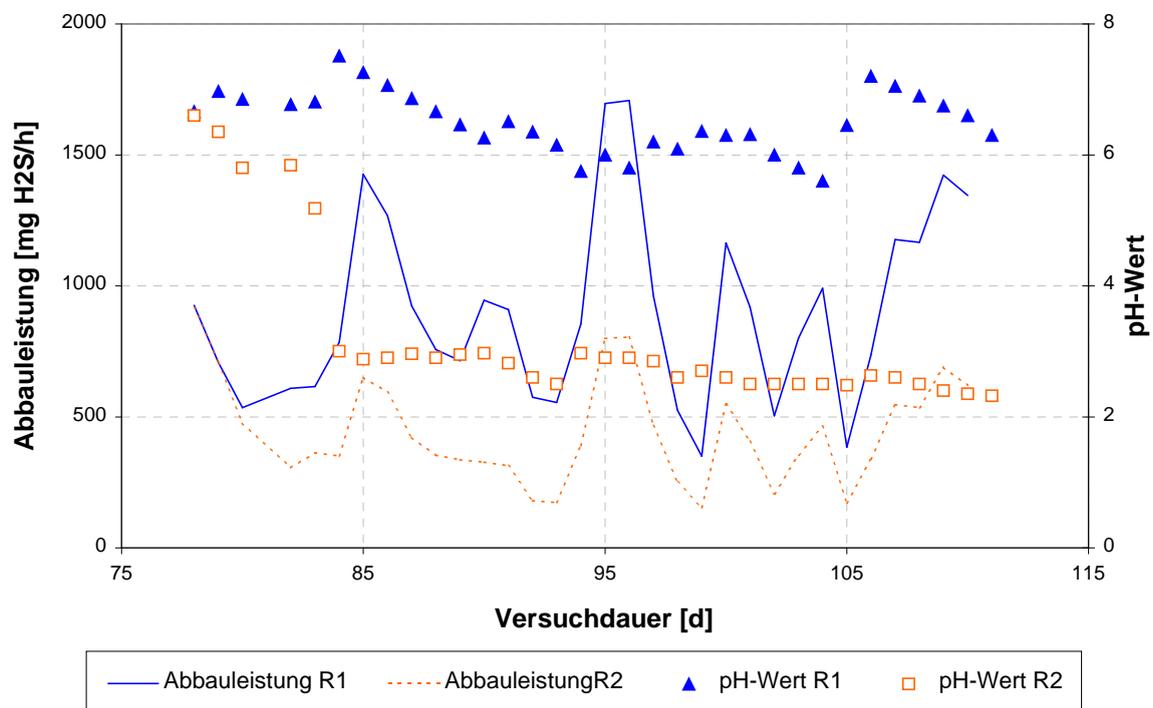


Abb. 34 Einfluss des pH-Werts auf die Abbauleistung

Kurzfristige Schwankungen des pH-Werts, wie sie beispielsweise nach 102 bis 106 Versuchstagen in Reaktor R1 auftreten, bewirken zwar eine kurzfristige Reduktion der Abbauleistung, die jedoch wieder innerhalb weniger Tage nach Einstellung auf einen konstanten pH-Wert egalisiert wird. Diese Toleranz gegenüber einer kurzfristigen Schwankung ist auf die hohe Stabilität von Biofilmen rückführbar [Flemming, 1991]. Allerdings ist anhand der Verläufe der pH-Werte in beiden Reaktoren erkennbar, dass ohne Zugabe von Lauge diese nicht konstant gehalten werden können. Insbesondere der signifikante Abfall des pH-Werts in R1 durch eine Erhöhung von λ auf Werte größer 5 nach etwa 80 Tagen bestätigt die Versuche im Labormaßstab. Auch Biozönosen, die hinsichtlich einer hohen Selektivität zum Produkt Schwefel selektioniert werden, bilden bei ausreichenden Sauerstoffgehalten das thermodynamisch begünstigte Produkt Sulfat.

7.2.2.4 Morphologie der ausgebildeten Biozönosen

Die nähere Charakterisierung der Bakterienbiozönosen erfolgt in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Mikrobiologie der Universität Regensburg, Arbeitsgruppe Dr. Harald Huber. Hierbei soll insbesondere die Entwicklung der verschiedenen Mischkulturen während des Betriebs in den Technikumsreaktoren untersucht werden.

Zu diesem Zweck wird aus dem Sumpf der Technikumsreaktoren nach einer Betriebszeit von etwa 30 Tagen jeweils eine Probe entnommen. Die Reaktoren 1 und 2 wurden bis zu diesem Zeitpunkt unter nahezu identischen Bedingungen (gleiches Inokulum, gleiche Spülflüssigkeit, gleiche Gaszusammensetzung, etc.) betrieben, so dass eigentlich eine identische Entwicklung der Bakterienbiozönosen zu erwarten wäre. Von dem mit Gülle inokulierten Reaktor 3 wird zwangsläufig eine Diversität der Biozönose erwartet.

Tab. 16 zeigt die Zellzahl der suspendierten Bakterien, sowie den Anteil toter Bakterien. Die Bestimmung der Zellzahl erfolgte hierbei durch die Auswertung von Phasenkontrastpräparaten.

Tab. 16 Zellzahl und Anteil toter Zellen in den Technikumsreaktoren

	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3
Zellzahl	$1,7 \times 10^{10}$	$1,7 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^{10}$
Anteil toter Zellen	35 %	10 %	25 %

Die Vitalität der Gesamtpopulation wurde mit Hilfe einer Färbung (Bac-light) bestimmt, die eine Unterscheidung zwischen lebenden und toten Bakterien auf Grund der Unterschiede im Membranpotenzial zulässt (Abb. 35 und 36).

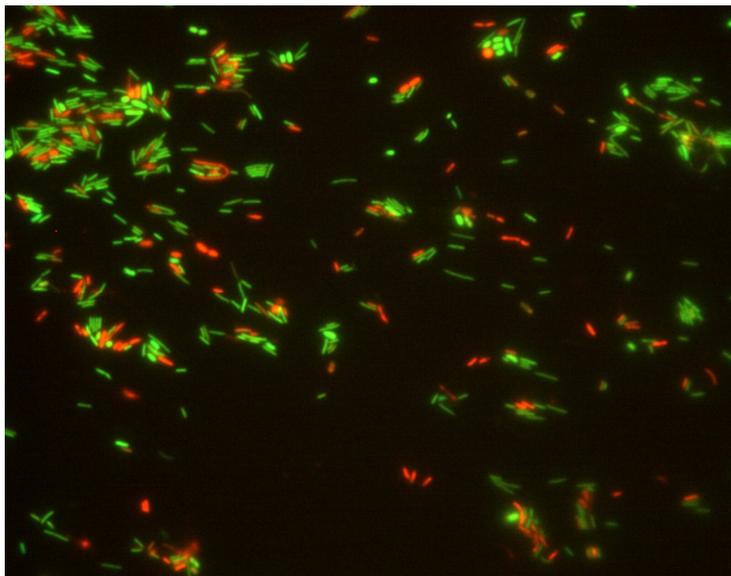


Abb. 35 Bac-light Aufnahme von Reaktor 1

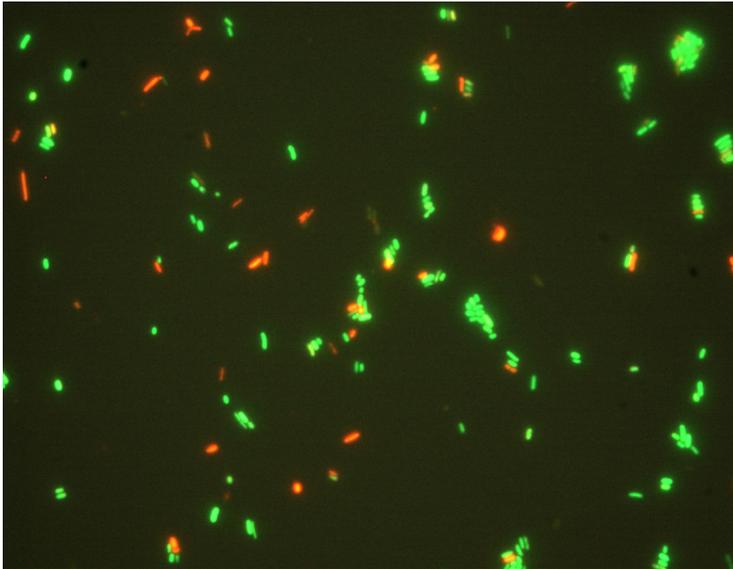


Abb. 36 *Bac-light Aufnahme von Reaktor 2*

Die Auswertung der Zellzahlen in den Reaktoren ergibt, dass in den beiden Reaktoren R1 und R2 zwar nahezu identische Zellzahlen vorliegen, die Anzahl der lebenden und toten Bakterien aber deutlich variiert. Dieser Unterschied an lebenden Mikroorganismen hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf den Schwefelwasserstoffabbau. Beide Reaktoren weisen bei konstanten Milieubedingungen einen vergleichbar guten Abbau des Schwefelwasserstoffs auf. Die toten Bakterien könnten folglich überwiegend heterotrophe Organismen sein, die nicht oder nur zu einem geringen Anteil am Schwefelwasserstoffabbau beteiligt sind.

Zur genaueren Bestimmung der Zusammensetzung der verschiedenen Konsortien wird eine Morphologiebestimmung der Organismen mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen durchgeführt. Dabei handelt es sich um Suspensionspräparate, die anschließend mit Pt/Kohle schrägbedampft werden. Tote Zellen sind an Hand des bei dieser Präparation fehlenden Schattenwurfs zu erkennen.

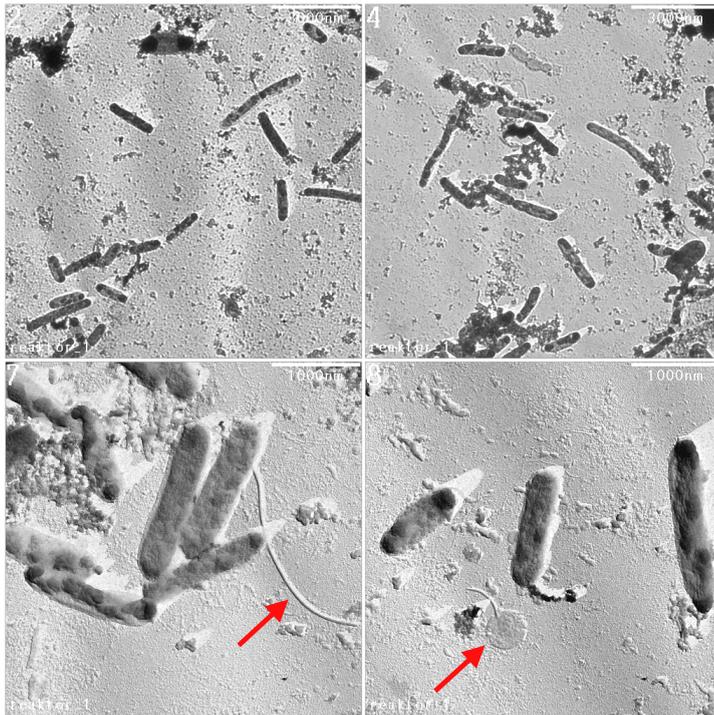


Abb. 37 Elektronenmikroskopische Aufnahme von Reaktor 1

In Abb. 37 sind in den beiden oberen Bildern Übersichten dargestellt, aus denen hervorgeht, dass die Bakterien eine überwiegend stäbchenförmige Gestalt aufweisen. Im Bild unten links ist die Geißel eines Bakteriums mit dem roten Pfeil gekennzeichnet. Der Pfeil im Bild unten rechts weist auf ein totes Bakterium.

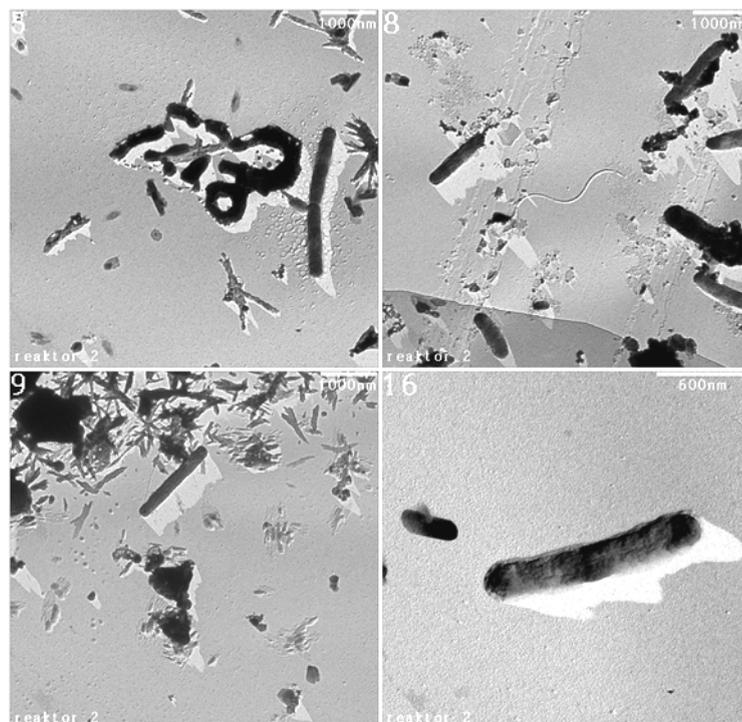


Abb. 38 Elektronenmikroskopische Aufnahme von Reaktor 2

Wie aus Abb. 38 ersichtlich sind die Formen der Bakterien in Reaktor 2 ebenfalls stäbchenförmig und denen von Reaktor 1 ähnlich. Hinsichtlich des optischen Eindrucks ist die Diversität der Kulturen in den Reaktoren 1 und 2 nicht sonderlich stark ausgeprägt.

Gut zu sehen sind in Abb. 39 links unten die Geißeln einzelner Bakterien (Pfeil), sowie deren im Vergleich zu den beiden anderen Reaktoren deutlich unterschiedliche Morphologie. Während in den Reaktoren 1 und 2 hauptsächlich stäbchenförmige Bakterien vorliegen, handelt es sich bei den Bakterien in Reaktor 3 um coccoide Stäbchen, die zudem deutlich kleiner sind. Dies deutet auf eine deutlich andere Populationszusammensetzung als in den Reaktoren 1 und 2 hin.

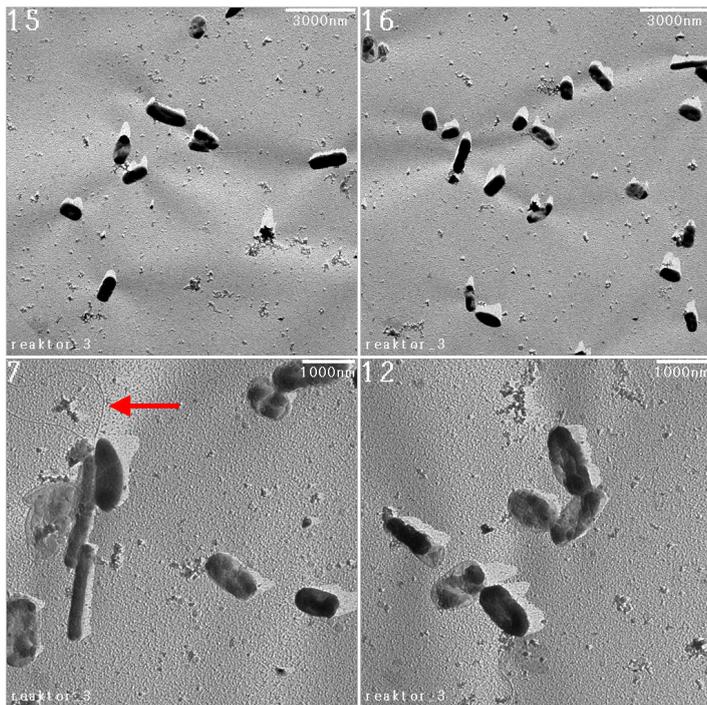


Abb. 39 Elektronenmikroskopische Aufnahme von Reaktor 3

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich trotz nahezu identischer Bedingungen in den drei Versuchsreaktoren jeweils unterschiedliche Mischkulturen ausgebildet haben. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Criddle (2001) überein, der beim Aufteilen einer Mischkultur auf vier Fermenter trotz identischer Bedingungen hinsichtlich Substrat und Prozessparameter nach einer Betriebsdauer von mehreren Monaten vier diversifizierte Kulturen mit einem stark unterschiedlichen morphologischen Erscheinungsbild beobachtete. Insbesondere schwankende pH-Werte scheinen einen starken Einfluss auf die Entwicklung der Konsortien auszuüben.

7.2.3 Unterstützung durch Eisensalze

Im praktischen Betrieb von Biogasanlagen treten H_2S -Belastungsspitzen beispielsweise im Anschluss an Rührphasen im Fermenter auf. In Abhängigkeit der eingesetzten Substrate kann der Anteil der Rührphasen beim Betrieb der Biogasanlage zwischen 10 und 30 % betragen [Schulz und Eder, 2001], so dass die Maßnahmen gegen H_2S -Belastungsspitzen für den wartungsarmen Einsatz eines BHKW durchaus relevant sind. Bei Belastungsspitzen kommt es für wenige Minuten zu einem sprunghaften Anstieg der H_2S -Konzentration im Biogas [Öchsner,

2000]. Im Zuge der Untersuchungen wurde deshalb ein besonderes Augenmerk auf das Verhalten der biologischen Entschwefelung bei Belastungsspitzen gelegt.

Über einen Zeitraum von 70 Stunden wird wie in Abb. 40 erkennbar dreimal die Schwefelwasserstoffkonzentration im Rohgas erhöht. Resultierend daraus steigt die Reingaskonzentration an. In den ersten 10 Versuchsstunden wird die H₂S-Raumbelastung von etwa 400 auf etwa 800 mg/h gesteigert. Durch den vergleichsweise langsamen Anstieg passt sich die Biozönose auf die Steigung der H₂S-Belastung an. Die H₂S-Reingaskonzentrationen steigen nicht über einen Wert von 150 ppm.

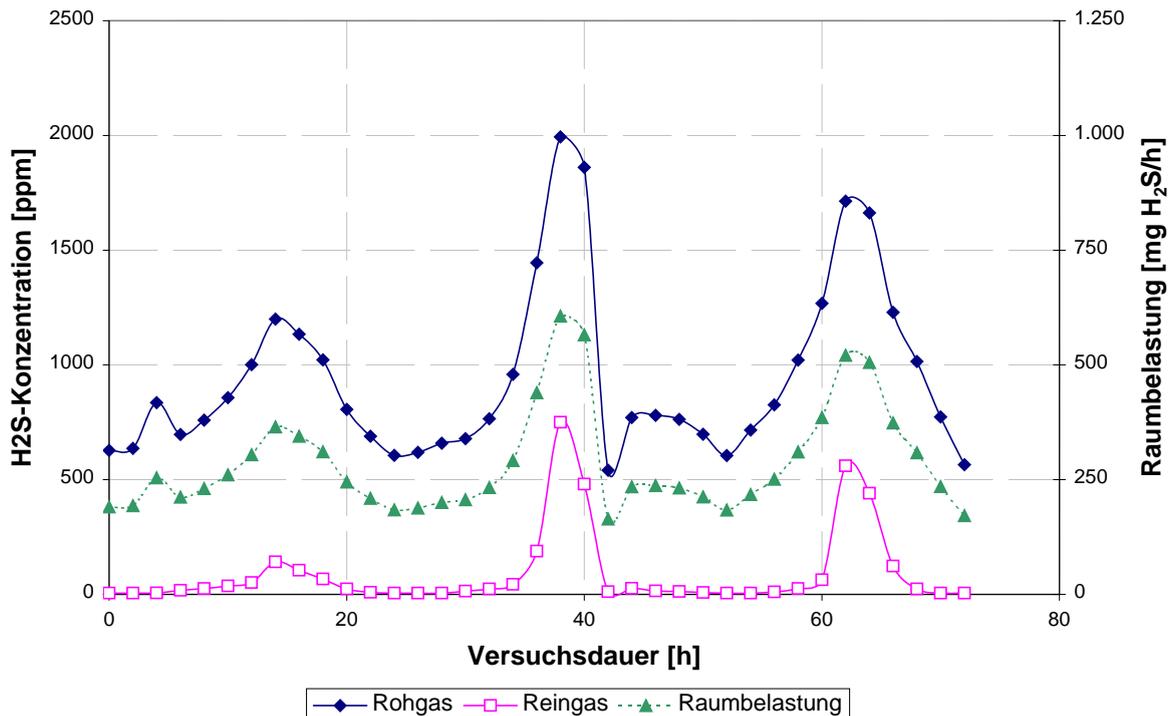


Abb. 40 Ganglinie eines Biotropfkörpers bei Belastungsspitzen ohne Eisensalze

Nach etwa 35 Stunden wird die H₂S- Raumbelastung dagegen innerhalb von etwa 2 Stunden sprunghaft von 370 auf 1220 mg/h erhöht. Daraus resultiert ein Anstieg der H₂S-Reingaskonzentration von kleiner 50 ppm auf über 500 ppm. Eine Wiederholung dieses Versuchs ab Stunde 60 bestätigt dieses Ergebnis.

Der biologische Abbau von Schwefelwasserstoff ist sehr sensitiv hinsichtlich kurzfristiger Schwankungen der Rohgaskonzentration. Der Anstieg der Reingaskonzentration fällt jedoch um etwa 50 % geringer aus als die absolute Erhöhung im Rohgas erwarten ließe. Dies liegt darin begründet, dass die Reingaswerte vor Erhöhung der Rohgaskonzentration bei nahezu 0 liegen und somit noch Reserven vorhanden sind, einen Teil des Anstieges aufzufangen. Des weiteren wird die Rohgaskonzentration in Anlehnung an die realen Verhältnisse in Biogasanlagen, in denen eine Vergleichmäßigung der Konzentration durch den Gasspeicher erfolgt, nicht schlagartig erhöht, so dass den Bakterien eine gewisse Adaptionszeit bleibt, um zumindest einen Teil des Anstieges abzuf puffern. Trotz der erhöhten Abbaugeschwindigkeit bei schnell steigenden Rohgaskonzentrationen, wird eine Reingaskonzentration von etwa 200 ppm, wie sie

Hersteller von BHKW fordern, mit rein biologisch arbeitenden Biotropfkörpern nicht sicher erreicht. Um langfristig stabile Reingaskonzentrationen von unter 200 ppm zu erzielen, ist eine Unterstützung durch chemisch-physikalische Verfahren erforderlich, beispielsweise eine nachgeschaltete Sorptionseinheit.

In der vorliegenden Dissertation wird untersucht, ob die Abbauleistungen in Biotropfkörpern durch die Zugabe von Eisensalzen stabilisiert werden können. Wie aus Abb. 41 deutlich wird, werden Belastungsspitzen aufgrund stark steigender Rohgaskonzentrationen durch die Zugabe von Eisensalzen ausgeglichen.

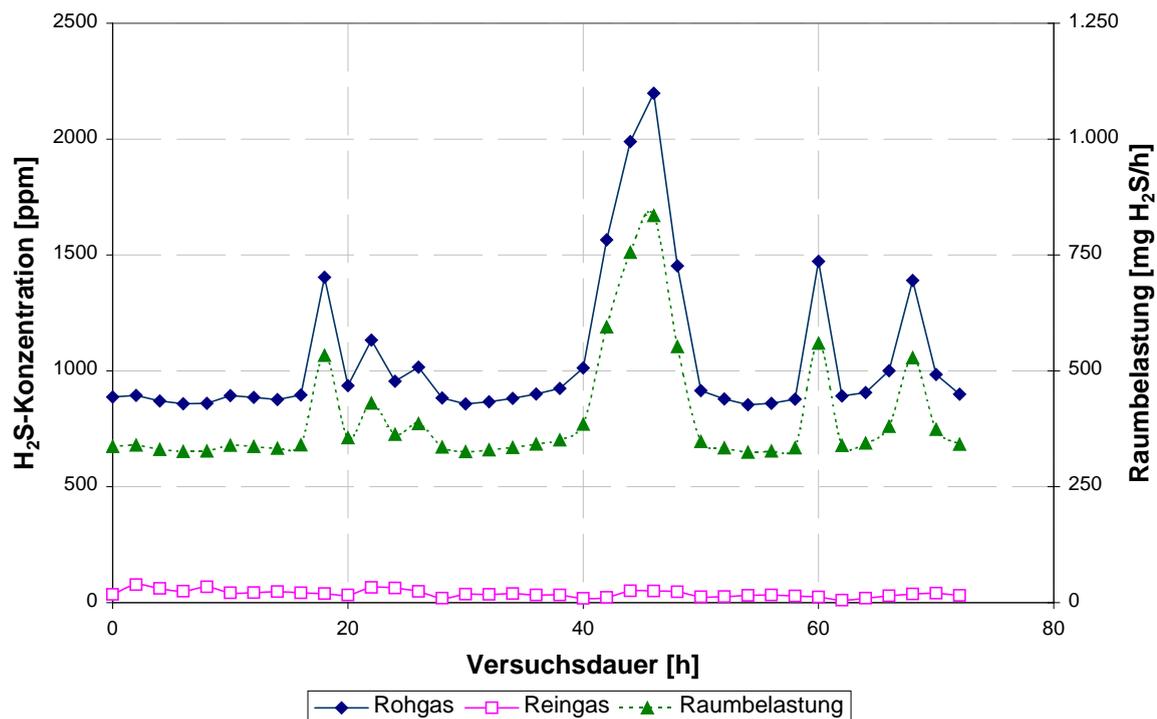


Abb. 41 Ganglinie eines Biotropfkörpers bei Belastungsspitzen mit Eisensalzen

Im Vergleich zu der Versuchsreihe ohne Eisensalzzugabe werden bei nahezu identischen Prozessbedingungen ähnliche Raumbelastungen eingestellt. Obwohl innerhalb von 6 Stunden die Rohgaskonzentration von 1000 ppm auf 2300 ppm mehr als verdoppelt wird, ist eine nahezu vollständige Egalisierung der Belastungsspitzen zu beobachten. Auch eine kurzfristige Erhöhung zwischen der 58. und 60. Versuchsstunde von 800 auf 1700 ppm führt zu keinen signifikanten Anstieg der Reingaskonzentration. Die Reingaswerte bewegen sich während der gesamten Versuchsdauer zwischen 40 und 70 ppm, obwohl der Biotropfkörper weiterhin intervallweise jede Stunde über einen Zeitraum von 2 Minuten gespült wird.

Tendenziell wird festgestellt, dass bei einer Dauerspülung schlechtere Abbauleistungen erzielt werden. Da mit dem elektrochemischen Messgerät von Awite, das in der Technikumsanlage installiert ist, eine Bestimmung der Reingaskonzentration aller vier Reaktoren nacheinander durchgeführt wird und ein Messintervall etwa 20 Minuten dauert, sind keine abschließenden Aussagen bezüglich des Verhaltens bei einer Spülung möglich. Die Untersuchungen zur

Ermittlung des Einflusses der Spülung werden deshalb an einer technischen Anlage durchgeführt.

Abb. 42 zeigt einen Vergleich der Michaelis-Menten-Kinetiken, die beim Betrieb von Reaktor 1 mit und ohne Eisenzugabe erhalten werden, wobei die Versuchsreihe mit Eisensalzzugabe durch den Anhang Fe gekennzeichnet ist. Die Eisensalzzugabe bewirkt einen signifikanten Anstieg der Abbaugeschwindigkeit, die sich dadurch im Vergleich zum Betrieb ohne Eisensalze nahezu verdoppelt.

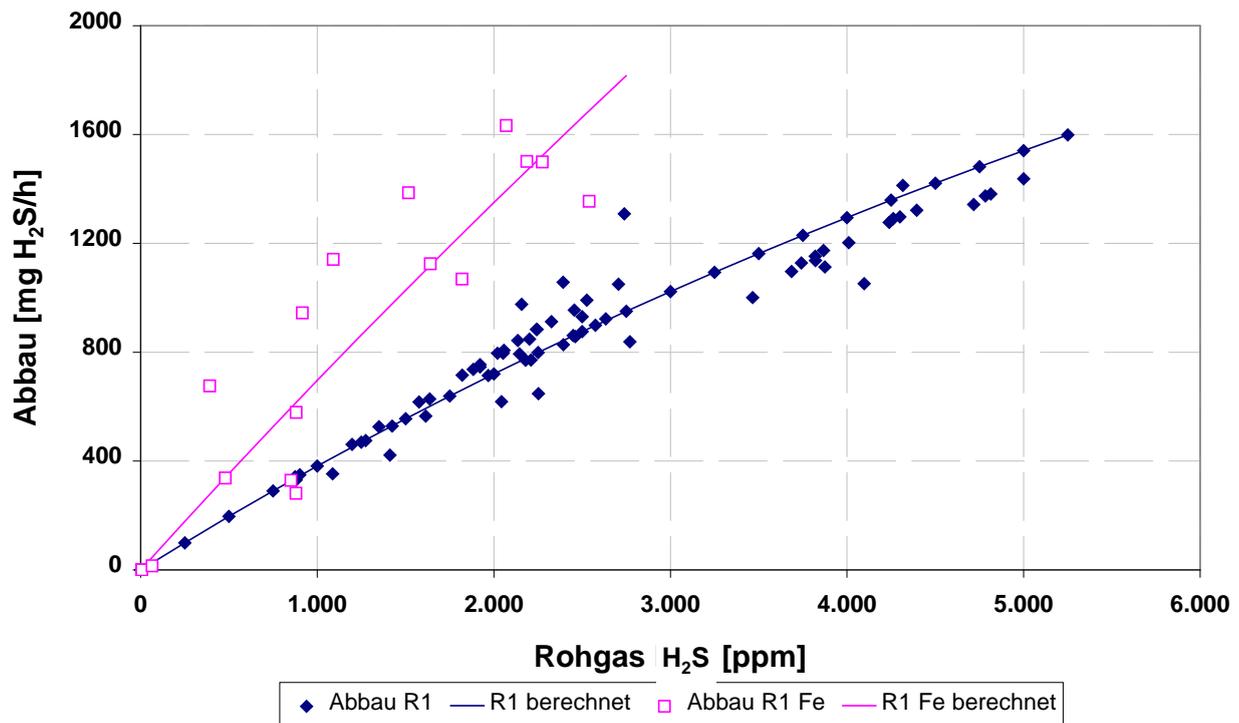


Abb. 42 Vergleich der Michaelis-Menten-Kinetiken mit und ohne Eisensalzzugabe

Die signifikante Verbesserung des Schwefelwasserstoffabbaus bei einer Zugabe von Eisensalzen ist auf Redoxvorgänge im Biofilm rückführbar, da eine Dauerspülung keine Verbesserung erbringt. Im Biofilm eingelagertes zweiwertiges Eisen wird vermutlich durch die Mikroorganismen oxidiert. Das gebildete dreiwertige Eisen reagiert mit Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel und Eisen(II). Da die pH-Werte bei der Versuchsreihe zwischen 5 und 6 liegen, können zusätzlich zweiwertige Eisenionen durch eine Fällungsreaktion Schwefelwasserstoff aus dem Biogasstrom entfernen. Bei einer Inspektion der Füllkörper ist ein schwarzer Niederschlag erkennbar, der auf die Bildung von FeS rückführbar ist [Poulton et al., 2002]. Eisen(II)Sulfid wird von Mikroorganismen in Anwesenheit von Sauerstoff zu Eisen(III) und elementarem Schwefel oxidiert [Seibt 2000].

Der wesentliche Parameter für die Leistungssteigerung ist der Gesamteisengehalt im Biofilm. Eine definierte Menge an bewachsenem Trägermaterial wird dem Technikumsreaktor entnommen. Der Biofilm wird durch die Zugabe von Salzsäure und durch eine Behandlung über 30 Minuten im Ultraschallbad abgelöst. Durch die Ansäuerung gehen die Eisenionen in Lösung und können dann bestimmt werden.

Im Mittel befinden sich 3500 mg Eisen in einem Biotropfkörper. Die Geschwindigkeitskonstante k_{Fe} kann durch Lösen von Gleichung 5-57:

$$R_{\text{Abbau}} = [\text{H}_2\text{S}] \cdot \left(\frac{R_{\text{Abbau,max}}}{K_M + [\text{H}_2\text{S}]} + k_{\text{Fe}} \cdot [\text{Fe}_{\text{Gesamt}}] \right)$$

ermittelt werden. Unter der Annahme, dass der direkte mikrobiologische Abbau von Schwefelwasserstoff mit den in Kapitel 7.2.2.2 bestimmten Konstanten K_M und r_{max} in Höhe von 16000 ppm bzw. 6350 mg/h beschrieben werden kann, errechnet sich die Geschwindigkeitskonstante k_{Fe} zu $9,02 \cdot 10^{-5} (\text{h} \cdot \text{ppm})^{-1}$.

Neben der Erhöhung der Abbauleistung bewirkt die Zugabe von Eisen(II)Sulfat eine Stabilisierung des pH-Werts. Dieser Effekt könnte darin begründet sein, dass in den Phasen mit geringen Schwefelwasserstoffbelastung bei gleichzeitigem Angebot von Eisen(II)-Ionen und elementarem Schwefel die Bakterien bevorzugt Eisen(II)-Ionen oxidieren [Beck, 1960, Unz und Lundgren, 1961]. Auf diese Weise werden auf der Oberfläche der Füllkörper überwiegend Eisen(III)-Ionen und nicht Schwefelsäure gebildet.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen auf, dass der mikrobiologische Abbau von Schwefelwasserstoff durch die Zugabe von Eisensalzen signifikant verbessert wird. Dabei scheint die Annahme berechtigt, dass in Phasen mit geringer Schwefelwasserstoffbelastung ein Puffer an chemischen Oxidationsmitteln in Form von dreiwertigen Eisenionen im Biofilm gebildet wird. Dadurch wird eine verbesserte Ausnutzung der vorhandenen Oberfläche ermöglicht, was letztendlich zu verbesserten Abbauleistungen führt. Des Weiteren wird Schwefelwasserstoff in Form von FeS im Biofilm zwischengespeichert, so dass Schwefelwasserstoff-Belastungsspitzen ausgeglichen werden. Den Mikroorganismen bleibt durch die Eisensalzzugabe bei wechselnden Schwefelwasserstoffkonzentrationen genügend Zeit zur Adaption an höhere Werte.

Im nächsten Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen im technischen Maßstab dargestellt. Ein wesentlicher Untersuchungspunkt ist, inwieweit das aufgestellte Modell zur Beschreibung des Schwefelwasserstoffabbaus geeignet ist. Des Weiteren soll der Einfluss von Parametern, beispielsweise Spülintervall und Sauerstoffkonzentration, die im Labor- und Technikumsmaßstab nur unzureichend zu variieren sind, untersucht werden.

7.3 Verifizierung der Resultate in technischen Anlagen

Die Untersuchungen wurden an drei technischen Anlagen durchgeführt. Die Temperatur der Anlagen wird im Regelbetrieb aufgrund der Ergebnisse im Technikumsmaßstab zwischen 30 und 35 °C konstant gehalten, so dass die Ergebnisse mit den Untersuchungen im Technikumsmaßstab vergleichbar sind.

Die beiden Anlagen Fruth und Gebhardt mit einem Volumen von etwa 1 m³ wurden so dimensioniert, dass Reinigungsleistungen von 60 g Schwefelwasserstoff pro Stunde erzielt werden. Beim Scale Up wurde vereinfachend angenommen, dass eine Reaktionsordnung von 0 vorliegt und die Reaktionsgeschwindigkeit von der Schwefelwasserstoffkonzentration unabhängig ist. Diese Annahme bewirkt einen stark eingeschränkten Gültigkeitsbereich bezüglich der Rohgaskonzentration. Zur exakteren Beschreibung des Einflusses der Rohgaskonzentration erfolgte die Dimensionierung der Anlage, die bei der Biogasanlage Graf zu Eltz errichtet wurde, mit Hilfe des in Kapitel 5 aufgestellten Modells.

7.3.1 Verifizierung des aufgestellten Modells

Der Biotropfkörper der BGA zu Eltz wird anhand folgender Bemessungsgrundlage dimensioniert:

Biogasanfall \dot{V}	100 m ³ /h
Rohgas $c_{\text{H}_2\text{S},0}$	2000 ppm
Reingas $c_{\text{H}_2\text{S}}$	< 200 ppm
Abbau $X_{\text{H}_2\text{S}}$	> 90%
Betriebstemperatur	30 – 35 °C

Das Gleichungssystem 5-79 wird mit den in Tab. 17 aufgeführten Randbedingungen iterativ gelöst.

Tab. 17 Randbedingungen des Reaktormodells

Parameter	Einheit	Wert
Anzahl Kessel n	[-]	6
$R_{\text{Abbau, max}}$	[g/m ³ •h]	397
K_M	[ppm]	16000
k_{Fe}	[h ⁻¹ ppm ⁻¹]	0,06
$\text{Fe}_{\text{Gesamt}}$	[g/m ³]	344
$X_{\text{H}_2\text{S}}$	[%]	90

Durch Lösen des Gleichungssystems 5-79 errechnet sich ein erforderliches effektives Kolonnenvolumen von $9,5 \text{ m}^3$. Da im Sumpf der Kolonne die Spülflüssigkeit mit einem Volumen von etwa 1 m^3 gelagert wird, ergeben sich ein Innendurchmesser von $1,5 \text{ m}$ und eine Höhe von 6 m .

Zur Überprüfung der Randbedingung Anzahl der Kessel wird eine Verdrängungsmarkierung mit Luft durchgeführt. Dazu wird im laufenden Betrieb die Luftzufuhr von $1,5 \%$ auf 15% schlagartig erhöht und die Sauerstoffkonzentration im Ausgang der Kolonne mit einem Handmessgerät bestimmt. Die Verweilzeitverteilung wird mit Hilfe der Momentenmethode berechnet und ist in Abb. 43 dargestellt.

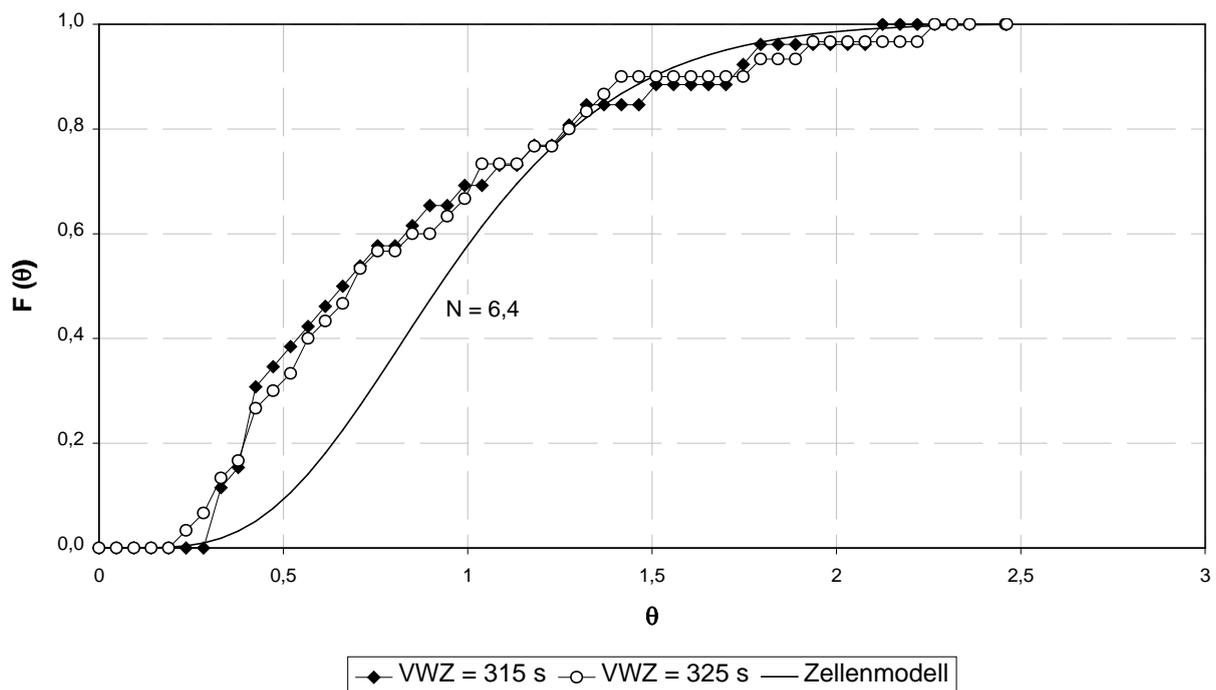


Abb. 43 Verweilzeitbestimmung der Anlage Graf zu Eltz

Rechnerisch ergibt sich eine Verweilzeitverteilung, die einer Kaskade mit $6,4$ Rührkesseln entspricht. Die Abweichung bezüglich der im Modell angenommenen Anzahl der Kessel von 6 mit der gemessenen Kesselzahl von $6,4$ liegt bei etwa 7% . Ein zwischen der dimensionslosen Verweilzeit θ von $0,3$ bis $1,2$ abweichender Verlauf der berechneten Kurve mit den gemessenen Werten ist ebenfalls erkennbar. Diese Abweichungen sind wahrscheinlich auf das im Vergleich zur Technikumsanlage etwas veränderte strömungsmechanische Verhalten aufgrund höherer Reynoldszahlen in der technischen Anlage rückführbar. Dadurch bedingt gleicht sich das Verweilzeitverhalten dem eines Strömungsrohres an, wodurch das gewählte Zellenmodell das reale Verhalten mit einer Abweichung im Bereich von $\theta = 0,3$ bis $\theta = 1,3$ beschreibt.

Abb. 44 zeigt eine Ganglinie der ersten 220 Betriebstage der Anlage Graf zu Eltz. Die Abbauleistung liegt mit wenigen Ausnahmen, die teilweise durch Betriebsstörungen aber auch durch Variation von Versuchsparametern begründet sind, bei Werten größer 90% . Bis zum 47. Versuchstag werden Reingaskonzentrationen zwischen 0 und 30 ppm bestimmt. Die daraus resultierende Abbauleistung liegt bei nahezu 100% . Die im Vergleich zum Modell höhere

Abbauleistung liegt darin begründet, dass sowohl die Rohgaskonzentration mit 1500 ppm als auch der Volumenstrom mit rund 70 m³ kleiner als in den Bemessungsgrundlagen waren.

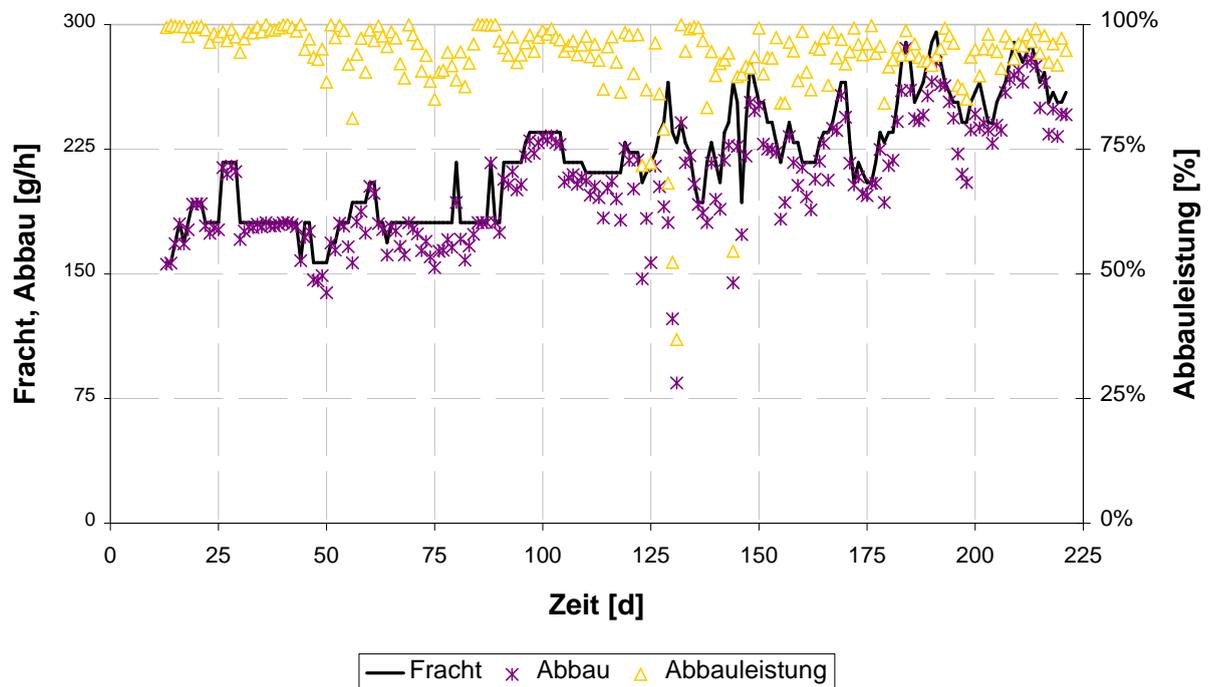


Abb. 44 *Reinigungsleistung der Anlage Graf zu Eltz*

Nach einer Betriebsdauer von 100 Tagen liegen die Rohgaskonzentrationen bei etwa 2000 ppm. Der Biogasstrom entspricht bei Werten zwischen 90 und 100 m³/h ebenfalls nahezu den angenommenen Bemessungsgrundlagen. Abb. 44 zeigt die gute Übereinstimmung des Modells mit den realen Werten. So korrelieren die Reingaskonzentrationen mit 100 bis 200 ppm nahezu exakt mit den berechneten Werten.

Aufgrund der gemessenen Werte kann als Fazit gezogen werden, dass das gewählte Modell die Realität zufriedenstellend wiedergibt. Das Zellenmodell mit den vorliegenden Randbedingungen ist geeignet, den Abbau von Schwefelwasserstoff in einem Biotropfkörper zu beschreiben.

7.3.2 Einfluss der Spülung

Der Einfluss der Spülung wird im Biotropfkörper der BGA Fruth bestimmt, der baugleich mit dem Biotropfkörper der Anlage Gebhardt ist. Die Spülung der Füllkörperschüttung erfüllt mehrere wichtige Aufgaben. Einerseits dient sie der Befeuchtung der immobilisierten Mikroorganismen. Erst ein ausgebildeter Flüssigkeitsfilm schafft geeignete Lebensbedingungen für die Thiobazillen. Weiterhin sind in der Spülflüssigkeit Nährstoffe und Spurenelemente gelöst, die für die Versorgung der Bakterien erforderlich sind. Schließlich hat die Spülung auch die Funktion, den gebildeten Schwefel aus der Füllkörperschüttung auszuspülen und dadurch auf Dauer ein Verblocken der Kolonne zu verhindern.

Abb. 45 zeigt den Einfluss der Kolonnenspülung auf die Abbauleistung des Biofilters. Während des dargestellten Zeitraums wird im Abstand von 17 min jeweils über einen Zeitraum von 3 min gespült. Die einsetzende Spülung verursacht einen signifikanten Rückgang der Abbauleistung von über 95 % auf weniger als 40 %. Nach Beendigung der Spülphase wird jedoch sehr schnell wieder eine Abbauleistung von mehr als 90 % erreicht, die während der nächsten Minuten auf den Ausgangswert vor der Spülung ansteigt.

Da Rückgang und Wiederanstieg der Abbauleistung innerhalb von wenigen Minuten stattfinden, kann ein Zusammenhang dieses Vorgangs mit mikrobiologischen Aktivitäten ausgeschlossen werden. Vielmehr scheint es sich bei der Beeinflussung der Abbauleistung um einen rein physikalischen oder strömungsmechanischen Vorgang zu handeln. Die Spülung erfolgt mit relativ hohen Volumenströmen im Gegenstrom zum Biogas. Es ist denkbar, dass durch diesen Impulseintrag eine starke Durchmischung der gasförmigen Phase stattfindet. Dies hätte eine Veränderung des Verweilzeitverhaltens hin zu dem eines Rührkessels sowie Kurzschlussströmungen zur Folge. Dadurch ist die sinkende Abbauleistung in der Kolonne erklärbar.

Gemäß der VDI-Richtlinie 3478 (1996) sollte die Berieselungsdichte bei Biotropfkörperanlagen zwischen 5 und 20 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ liegen. Bei Werten von größer 20 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ besteht die Gefahr, dass durch zu große Scherkräfte der Biofilm von den Einbauten abgewaschen wird, bei Werten kleiner 5 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ kann eine ungleichmäßige Benetzung der Oberfläche vorliegen. Um den gebildeten elementaren Schwefel von den Füllkörpern zu entfernen und langfristig ein Verblocken der Kolonne zu verhindern, wird bei der beschriebenen Versuchsreihe eine vergleichsweise hohe Berieselungsdichte von etwa 20 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ gewählt. Die Kolonne zeigt nach einem Betrieb von über einem Jahr keine Tendenzen zur Verblockung durch gebildeten elementaren Schwefel. Da bei geringeren Berieselungsdichten bei einsetzender Spülung der Abfall der Reinigungsleistung nicht so stark ausgeprägt ist, erscheinen kleinere Berieselungsdichten sinnvoll. Allerdings berichtet Krüger (1994), dass bei Untersuchungen in einer Laboranlage mit Füllkörpern nach etwa 60 Tagen die Abbauleistung signifikant abfiel. Der Abfall liegt an der Verringerung des Lückenvolumens durch Ausbildung eines Biofilms, dessen Trockenmasse zu 93 % aus elementarem Schwefel bestand. Die Untersuchungen fanden bei Berieselungsdichten von kleiner 1 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ statt. Um die Verblockung der Füllkörper zu vermeiden, sollten deshalb Berieselungsdichten, wie in der VDI-Richtlinie 3478 (1996) vorgeschlagen, von mindestens 5 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ gewählt werden.

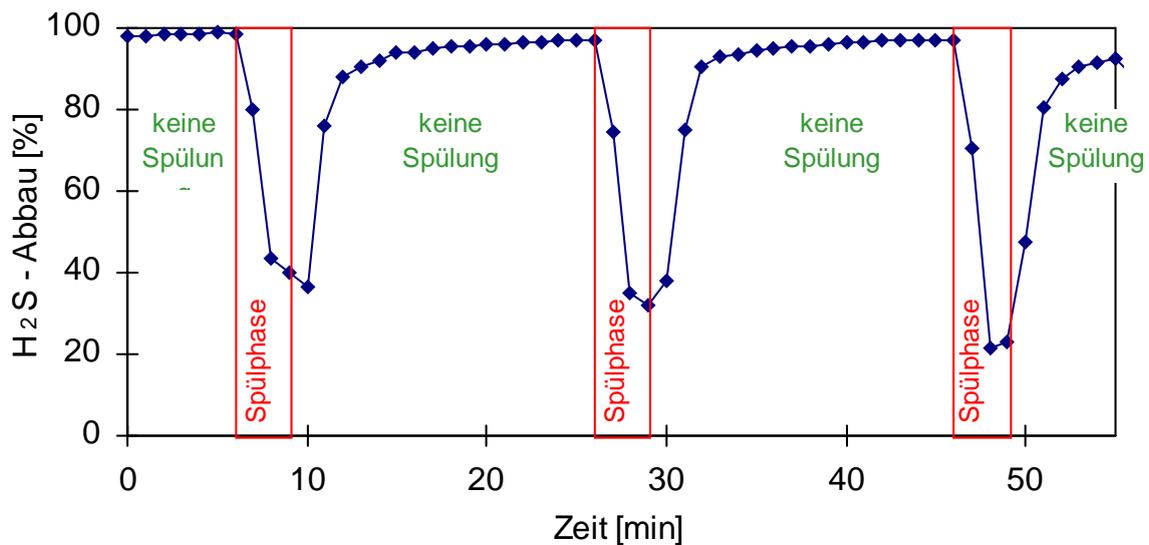


Abb. 45 Einfluss der Spülung auf den Schwefelwasserstoffabbau (Intervallspülung)

Der Einfluss einer kontinuierlichen Kolonnenspülung auf die Abbauleistung des Biofilters ist Abb. 46 zu entnehmen. Auch in diesem Fall wird zu Beginn der Spülung ein deutlicher Rückgang des Schwefelwasserstoffabbaus von etwa 96 % auf 40 % beobachtet. Während der folgenden 25 Minuten nimmt die Abbauleistung jedoch wieder bis auf etwa 88 % zu. Das vorherige Niveau, ohne Spülung, kann jedoch nicht erreicht werden. Erst nach Beendigung der Spülphase steigt die Abbauleistung um weitere 10 % an und liegt damit wieder zwischen 95 und 100 %. Es bildet sich also während der Spülung offensichtlich ein neuer stationärer Zustand mit einem deutlich dickeren Flüssigkeitsfilm aus, der einen zusätzlichen Diffusionswiderstand induziert. Dadurch wird der Stoffübergang im Vergleich zu dem Betriebszustand ohne Spülung reduziert und der etwas geringere H₂S-Abbau erklärbar.

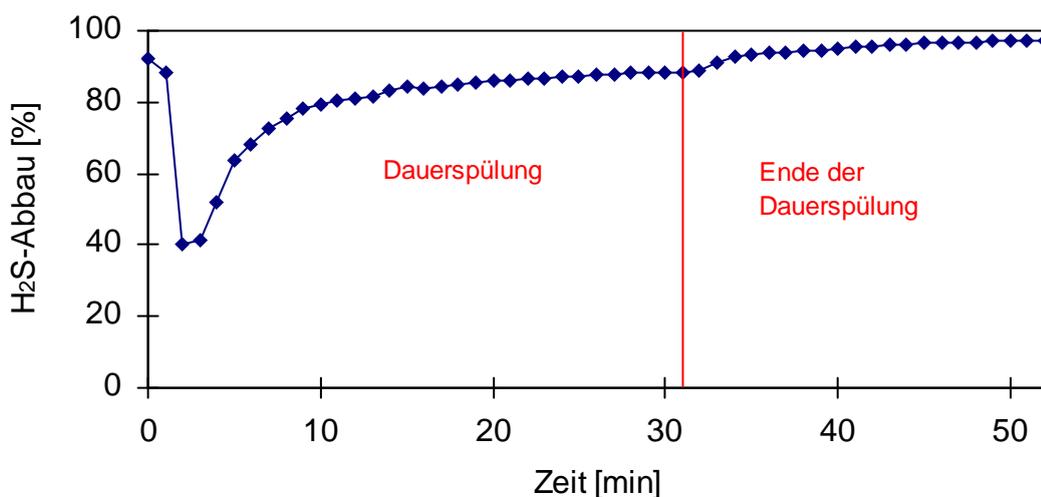


Abb. 46 Einfluss der Spülung auf den Schwefelwasserstoffabbau (Dauerspülung)

Neumann et al. (1998) berichten von Experimenten zur Bestimmung einer optimalen Berieselungsdichte bei kontinuierlicher Kolonnenspülung. Ziel der Autoren war die Realisierung ausreichend hoher Benetzungsgrade der Schüttung, bei gleichzeitiger Einstellung eines möglichst dünnen laminaren Flüssigkeitsfilms auf den Trägermaterialien. Es wurde ein optimaler Benetzungsgrad zwischen 0,5 und 0,75 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ermittelt. Höhere Berieselungsdichten führten zu einem Anstieg des Stofftransportwiderstandes, niedrigere Werte zu einer unzureichenden Benetzung der Schüttung. Zu einer Verblockung des Biotropfkörpers werden allerdings keine Angaben gemacht. Aus Gründen der Prozesssicherheit erscheinen deshalb wie bereits dargestellt höhere Berieselungsdichten technisch sinnvoll.

Als Fazit der Untersuchungen zur Spülung des Biotropfkörpers ergibt sich, dass eine intervallweise Spülung mit Berieselungsdichten im Bereich von 5 – 20 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ die besten integralen Reinigungsleistungen erbringt. Der zeitliche Abstand der Spülintervalle sollte möglichst weit auseinander liegen, um die Häufigkeit des Abfalls der Reinigungsleistung bei einsetzender Spülung zu begrenzen. Weitere Vorteile im Vergleich zu einer Dauerspülung, die mit deutlich kleineren Berieselungsdichten realisiert werden müsste, ergeben sich durch die Reduktion der Verblockungsneigung.

7.3.3 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Zur Minimierung von sowohl Betriebskosten als auch des Eintrags von Inertgasen wie Stickstoff in den Biogasstrom ist eine möglichst geringe Luftdosierung vorteilhaft. Im Biotropfkörper der Anlage Graf zu Eltz wird deshalb das minimale Verhältnis λ_{\min} bestimmt, bei dem keine oder eine noch tolerierbare Limitierung durch den Reaktanden Sauerstoff vorliegt.

Zur Ermittlung von λ_{\min} wird sukzessive die Sauerstoffkonzentration reduziert, bis ein signifikanter Abfall der Abbauleistung beobachtet wird. Die Sauerstoffkonzentration wird am Reaktorausgang mit einem Handmessgerät bestimmt. Bei der am Versuchstag vorliegenden Raumbelastung von etwa 180 g H₂S/h, wurde bis zu einem Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefelwasserstoff von 4 ein konstanter Abbau von etwa 90 % beobachtet. Wird λ auf 2,4 verringert, sinkt der Schwefelwasserstoffabbau auf 74 %. Die Untersuchungen im Labormaßstab haben ergeben, dass ein Mindestverhältnis λ_{\min} von etwa 1,5 erforderlich ist um eine Limitierung auszuschließen. Im Gegensatz dazu ist beim kontinuierlichen Betrieb im Biotropfkörper ein deutlich höheres λ_{\min} von größer 2,4 erforderlich, um eine Limitierung durch Sauerstoff zu vermeiden. Bei einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 2000 ppm liegt die erforderliche Sauerstoffkonzentration bei etwa 0,35 Vol.-%.

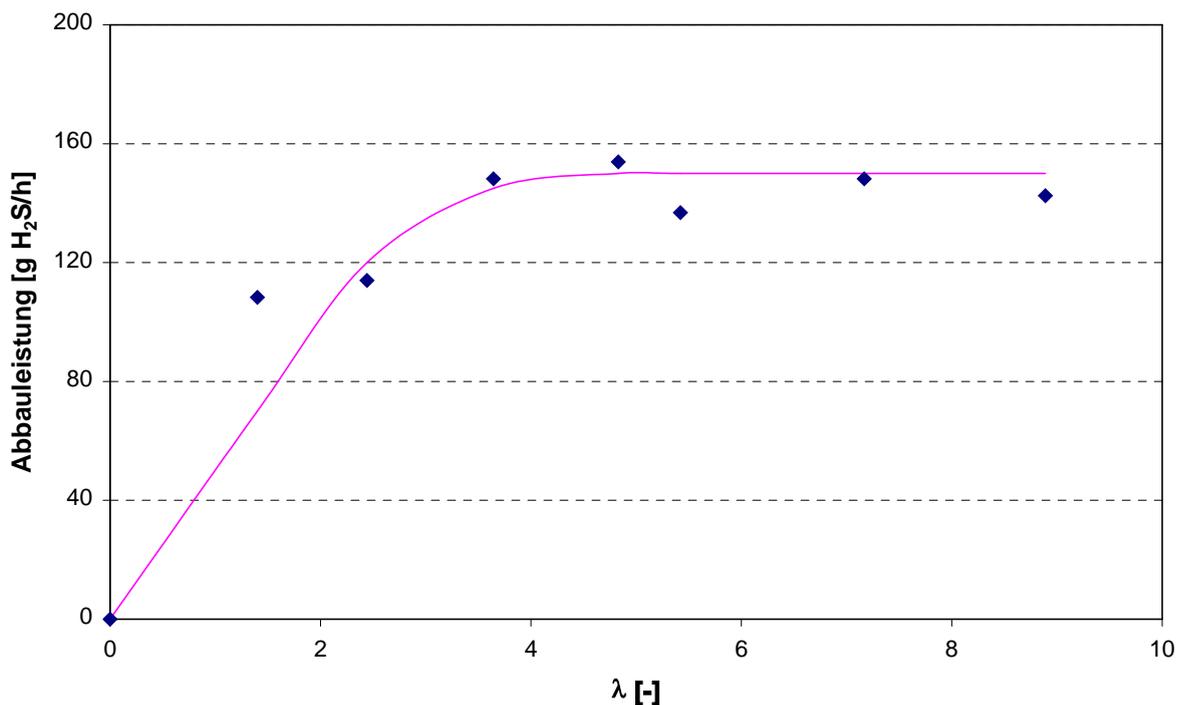


Abb. 47 Abbauleistung in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis

Die an der Anlage Graf zu Eltz erhaltenen Ergebnisse weichen stark von den von Krüger (1994) beschriebenen Ergebnissen ab, der feststellte, dass der Schwefelwasserstoffabbau bei einer Sauerstoffkonzentration von größer 1,8 Vol.-% keine Limitierung durch den Reaktanden Sauerstoff vorliegt. Allerdings verwendete Krüger (1994) eine acidophile Kultur, die im Wesentlichen aus dem Bakterium *Thiobacillus thiooxidans* bestand. Diese Bakterien

produzieren überwiegend Schwefelsäure als Abbauprodukt und verbrauchen stöchiometrisch viermal soviel Sauerstoff wie das an der Anlage Graf zu Eltz eingesetzte neutrophile Konsortium. Wird das Verhältnis λ bei Krüger (1994) auf die Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure bezogen, resultiert ein λ_{\min} in Höhe von 3 bis 4. Dieser Wert ist vergleichbar mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen.

Das vorliegende neutrophile Konsortium erbringt bei vergleichsweise geringen Sauerstoffgehalten bereits gute Abbauleistungen. Krüger (1994) gibt eine Raumabbauleistung von $15 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$ an. Die Raumabbauleistungen des Biotropfkörpers BGA zu Eltz liegen an diesem Versuchstag bei nahezu $20 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$. Die Schlussfolgerung aus den Versuchen zur Variation der Sauerstoffkonzentration und des daraus resultierenden Verhältnisses λ ist, dass durch die Etablierung einer neutrophilen Biozönose der Eintrag an Luft deutlich minimiert werden kann. Im Vergleich zu acidophilen Kulturen ergeben sich zumindest gleich gute Abbauleistungen. Weitere Vorteile liegen darin, dass bei einem Betrieb im neutralen pH-Milieu wesentlich geringere werkstofftechnische Anforderungen an medienberührte Teile gestellt werden.

7.3.4 Einfluss des pH-Werts

Im Folgenden wird der Betrieb des Biotropfkörpers der BGA Fruth in Freudenberg ohne Zusatz von Eisen und Salzen beschrieben. Als Inokulum wird der Ablauf des Fermenters gewählt. Im Verlauf der Messkampagne an der Anlage Fruth wird analog zu den Ergebnissen in der Technikumsanlage beobachtet, dass der pH-Wert der Spülflüssigkeit in engem Zusammenhang mit der Abbauleistung der Entschwefelungskolonnen steht. In Abb. 48 sind pH-Wert, H_2S -Abbau und die zugeführte Schwefelwasserstofffracht als Funktion der Zeit dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass jede signifikante Änderung des pH-Wertes zu einer Verminderung des Schwefelwasserstoffabbaus führt. Nach 38 Betriebstagen wird ein starker Abfall des pH-Werts von 6,8 auf 1,2 festgestellt. Dadurch wird das etablierte neutrophile Konsortium soweit gestört, dass ein signifikanter Abfall der Reinigungsleistung von 100 auf 53 % gemessen wird. Der Abfall des pH-Werts innerhalb weniger Tage reduziert die Aktivität der im Biofilm gewachsenen neutrophilen Bakterien erheblich. Acidophile und acidotolerante Bakterien vermehren sich in diesem Zeitraum nicht in dem Maße, das nötig wäre, um den Aktivitätsabfall der neutrophilen Mikroorganismen auszugleichen.

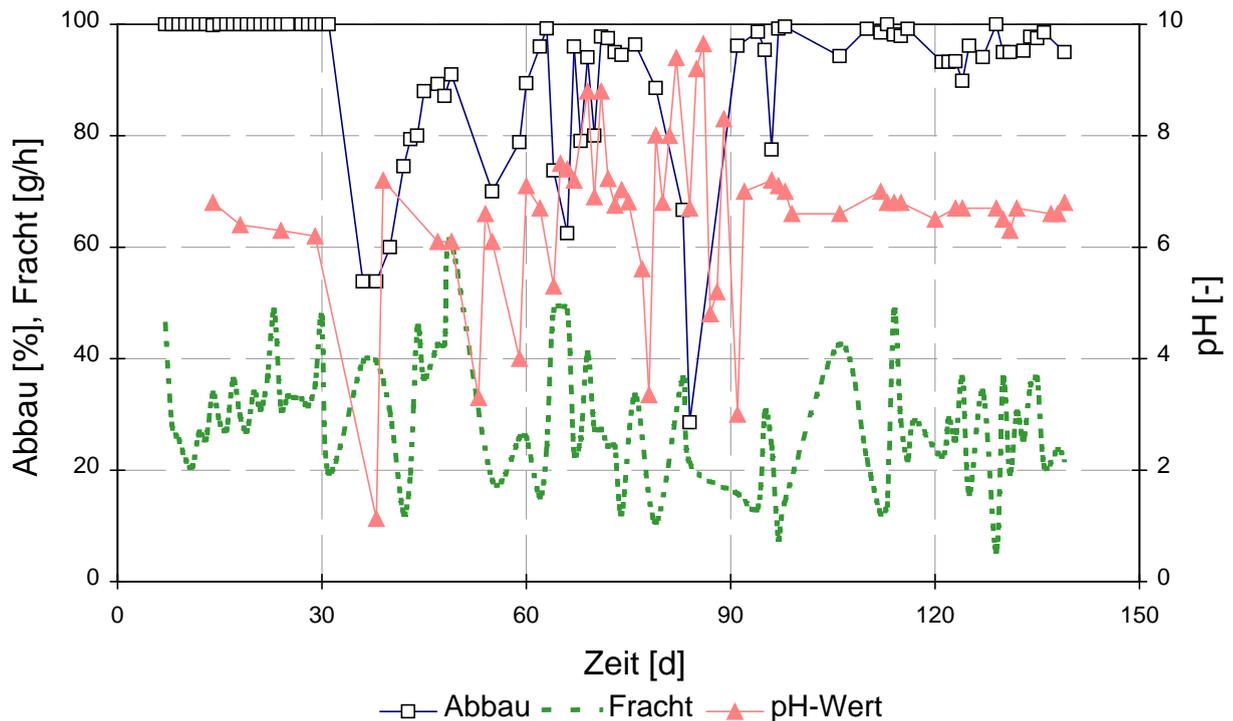


Abb. 48 Einfluss des pH-Wertes der Spülflüssigkeit auf die Abbauleistung der Entschwefelungskolonne Fruth

In den folgenden 54 Versuchstagen schwankt der pH-Wert sehr stark zwischen Werten nahe 1 und 9,3. Dies führt zu verminderten Abbauleistungen, die auf eine Schädigung der etablierten Biozönose im Biotropfkörper rückführbar sind. Die meisten chemoautotrophen Bakterien sind bezüglich schwankender pH-Werte sehr sensitiv. Das Optimum liegt bei vielen Bakterien nur innerhalb einer pH-Einheit. So beobachteten beispielsweise Vlasceanu et al. (1997), dass *Thiobacillus thioparus* (Stamm LV43) bei einem pH-Wert von 7,5 das schnellste Wachstum zeigt. Bei einer Änderung des pH-Wertes um eine Einheit auf 6,5 bzw. 8,5 reduziert sich das Wachstum um einen Faktor von etwa 5. Bei pH-Werten kleiner 5 zeigte *Thiobacillus Thioparus* kein feststellbares Wachstum.

Bedingt durch eine übermäßige Zugabe von Natronlauge werden zwischen dem 80. und 90. Versuchstag pH-Werte von teilweise größer 9 gemessen. Als Folge davon sinkt die Abbauleistung auf 26 %. Dieser Effekt ist dadurch erklärbar, dass vergleichsweise wenige Thiobazillen im alkalischen Milieu gute Wachstumsbedingungen finden [Robertson und Kuenen, 2004]. Durch verschiedene Maßnahmen, wie den Austausch der Spülflüssigkeit und die Zugabe von Natronlauge, wird nach 92 Versuchstagen ein konstanter pH-Wert von etwa 7 erreicht. Innerhalb weniger Tage werden wieder gute Abbauleistungen größer 90 % erzielt.

Wie bereits die Untersuchungen im Labor- und Technikmaßstab zeigen, ist zum Erreichen hoher Abbauleistung ein konstanter pH-Wert erforderlich. Bei einem Betrieb ohne Eisen- und Salzzugabe bietet sich für die Regulierung des pH-Werts die Zugabe alkalischer Medien an. Die gebildete Schwefelsäure kann beispielsweise mit Natronlauge aber auch mit feststofffreiem

Fermenterablauf, was in der Regel die kostengünstigere Alternative darstellt, neutralisiert werden.

7.3.5 Stabilisierung des pH-Werts durch hohe Salzkonzentrationen

Aus der in Abb. 49 dargestellten Ganmlinie wird deutlich, dass der pH-Wert in der Entschwefelungsanlage der BGA Graf zu Eltz über den gesamten Versuchszeitraum vergleichsweise konstant war. Dadurch bedingt, konnte sich ein stabiles neutrophiles Konsortium bilden. Der pH-Wert fiel auch nach 30 Betriebstagen nicht ab, als aufgrund einer Störung nahezu 10 % Luft zudosiert wurde. Krüger (1994) berichtet, dass bei einer Luftkonzentration von 9 % eine Selektivität zum Produkt Schwefelsäure in Höhe von 80 % vorliegt. Beim Betrieb der Anlage Graf zu Eltz wäre somit ein signifikanter Abfall des pH-Werts erwartet worden, der jedoch nicht eintrat.

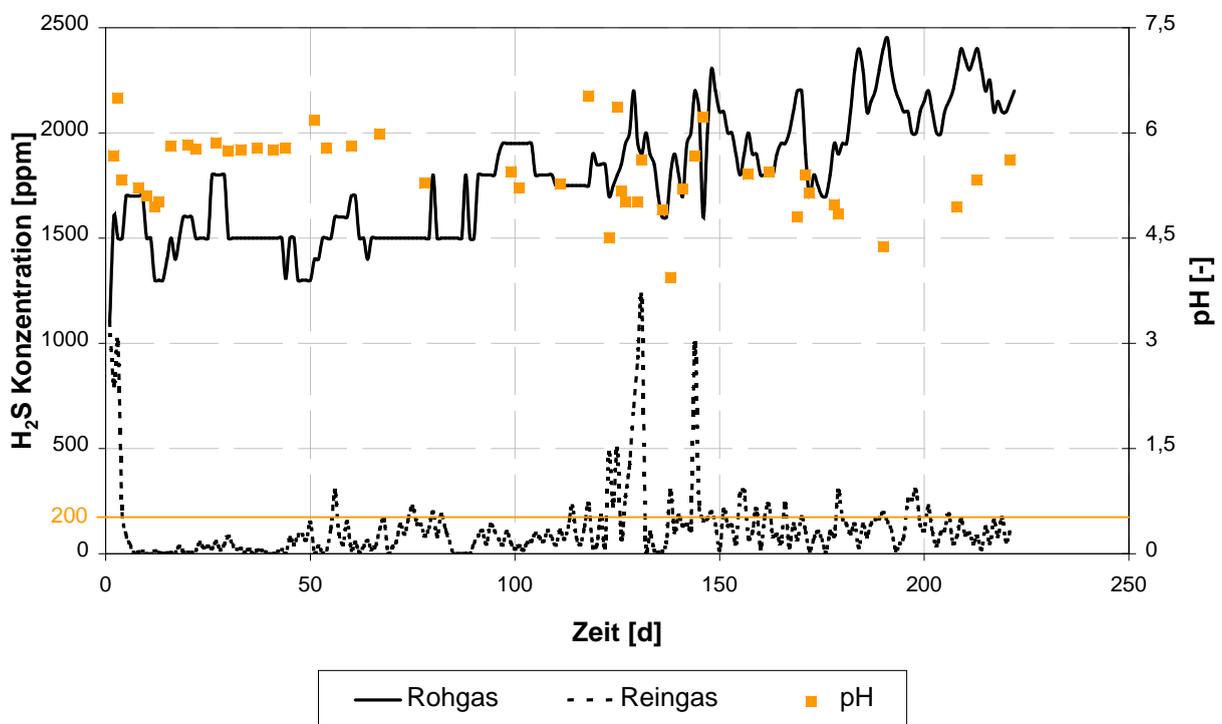


Abb. 49 Verlauf von Roh- und Reingaskonzentration der Anlage Graf zu Eltz

Als Erklärung für den sehr konstanten pH-Wert wird eine hohe Ammoniakkonzentration im Biogas für möglich gehalten. Eine Bestimmung der Ammoniakkonzentration ergibt Werte zwischen 50 und 300 ppm. Aufgrund der Stöchiometrie kann bei einer Schwefelwasserstoffkonzentration von etwa 1500 ppm die alleinige Wirkung des im Biogas enthaltenen Ammoniaks als Ursache des konstanten pH-Werts ausgeschlossen werden. Das vorhandene Konsortium produziert folglich vergleichsweise wenig Schwefelsäure und weist eine hohe Selektivität zum Produkt Schwefel auf.

Zur Verifizierung der obigen Ergebnisse wird nach einer Wartung der BioSulfex-Anlage der BGA Gebhardt, bei der im Zuge einer Wartung die Aufwuchskörper ausgetauscht wurden, Inokulum aus der Anlage Graf zu Eltz eingesetzt. Um möglichst schnell hohe Abbauleistungen

zu erzielen, wird auf eine Verdünnung des Inokulums verzichtet. Wie in Abb. 50 dargestellt fällt der anfangs vorliegende pH-Wert innerhalb von 33 Versuchstagen von 6,3 auf 1,7. Nach 15 Versuchstagen pendelt sich der pH-Wert bei ca. 2 ein und fällt nur noch langsam. Die Raumabbauleistung von Schwefelwasserstoff steigt in den ersten 15 Tagen von 12 g/h auf 49 g/h. Zwischen den 18 und 33. Versuchstag bleibt die Raumabbauleistung vergleichsweise bei im Mittel 42 g/h konstant.

Ein Vergleich der Prozessparameter der Anlagen Gebhardt und Graf zu Eltz erbringt, dass eine signifikante Abweichung in der Sulfatkonzentration vorliegt. Während bei der Anlage Graf zu Eltz die Sulfatkonzentration zwischen 38 und 40 g/l liegt, wird bei der Anlage Gebhardt ein Abfall in der Sulfatkonzentration von 38 auf 23 g/l durch vermehrte Kondensatbildung in den Gasleitungen festgestellt. Da ansonsten ähnliche Prozessparameter gewählt wurden, liegt die Vermutung nahe, dass eine hohe Sulfatkonzentration die Weiteroxidation von Schwefel zu Schwefelsäure inhibiert.

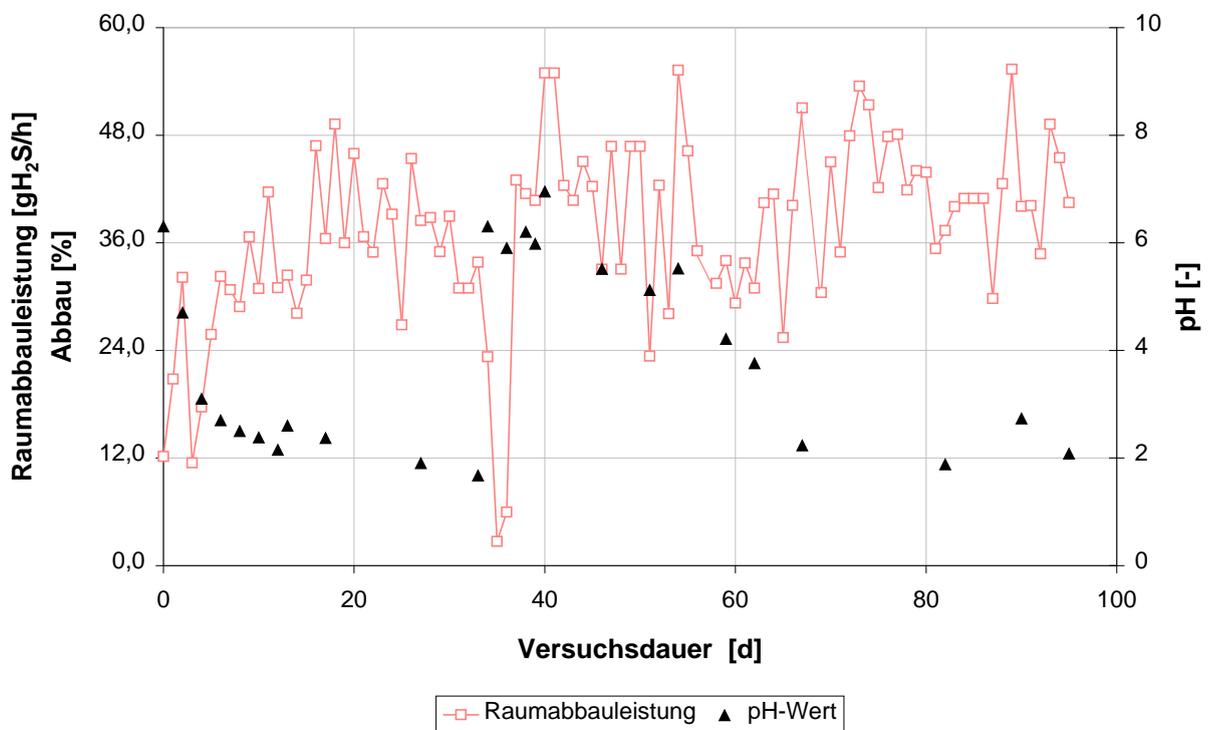


Abb. 50 Verlauf des pH-Werts in der Spülflüssigkeit der Anlage Gebhardt

Zur Verifizierung dieser Hypothese wird an der Anlage Gebhardt nach 34 Versuchstagen eine Sulfatkonzentration von 37 g/l durch die Zugabe von Ammoniumsulfat eingestellt. Zusätzlich wird die Spülflüssigkeit durch Ablauf der Anlage Graf zu Eltz ausgetauscht. Bedingt durch die schlagartige Erhöhung von pH-Wert und Salzkonzentration wird ein signifikanter Abfall der Raumabbauleistung von 34 auf 3 g/h gemessen. Nach drei Tagen erholen sich die Bakterien von diesem plötzlichen Wechsel der Milieubedingungen. Die Raumabbauleistung steigt bis auf 55 g/h nach 41 Versuchstagen. Durch Zulauf von in den Gasleitungen kondensiertem Wasser verringert sich die Sulfatkonzentration weiterhin kontinuierlich. Am 54. Versuchstag werden nur noch 25 g/l bestimmt. Trotz eines mehrfachen Austauschs von etwa 10 % des Sumpfinhalts

durch Anaerobgülle mit einem pH-Wert von 8,2 sinkt der pH-Wert bis auf 2,1 nach 67 Versuchstagen.

Aufgrund steigender Umgebungstemperaturen ist eine Reduktion der Kondensatmenge festzustellen. Daraus resultiert eine steigende Sulfatkonzentration bis auf 28 g/l am 95. Versuchstag. Ein weiterer Abfall des pH-Werts wird nicht beobachtet. Der pH-Wert stabilisiert sich bei Werten um 2. Da gute Abbauleistungen in Höhe von bis zu 55 g/h bestimmt werden, erfolgen auf Wunsch des Betreibers keine weiteren Änderungen der Prozessparameter.

Die Ergebnisse an der Anlage Gebhardt weisen darauf hin, dass bei Sulfatkonzentrationen ab einer Konzentration von etwa 25 g/l die Weiteroxidation von Schwefel zu Schwefelsäure in geringerem Umfang abläuft. Aufgrund der im Rahmen der Messgenauigkeit und durch die Kondensatbildung nur sehr schlechte Bilanzierbarkeit der Sulfatproduktion lassen sich die Parameter des aufgestellten formalkinetischen Ansatzes zur Inhibierung nicht bestimmen.

Die Arbeitsgruppe Dr. Huber führte einen 16s rDNA-Sequenzvergleich durch, der mit der Neighbour-Joining Methode errechnet wurde [Ludwig et al., 2004]. Der daraus resultierende und in Abb. 51 dargestellte phylogenetische Stammbaum zeigt, dass im Biotropfkörper der Anlage Graf zu Eltz neben verschiedenen Thiobazillen auch heterotrophe Organismen auffindbar sind, wie Clostridien oder Vertreter der Bacteroides-Gruppe.

Insbesondere das Auffinden vier verschiedener eng mit *Thiobacillus halophilus* verwandter Bakterien (Klone 66, 67, 68 und 78) wurde nicht erwartet. Da als Inokulum „normale“ Anaerobgülle verwendet wurde, sollte die Population überwiegend aus halotoleranten Bakterien zusammengesetzt sein. *Thiobacillus halophilus* wurde erstmals aus einem hypersalinen See in Westaustralien isoliert [Wood und Kelly, 1991]. Diese halophilen Bakterien regeln ihren Salzhaushalt durch die Akkumulation entsprechend hoher Konzentrationen an anorganischen Ionen im Zytoplasma. Dazu müssen die im Zellinnern ablaufenden enzymatischen Prozesse sehr gut an die in der Anlage Graf zu Eltz vorliegenden hohen Salzkonzentrationen angepasst sein [Dennis und Shimmin, 1997].

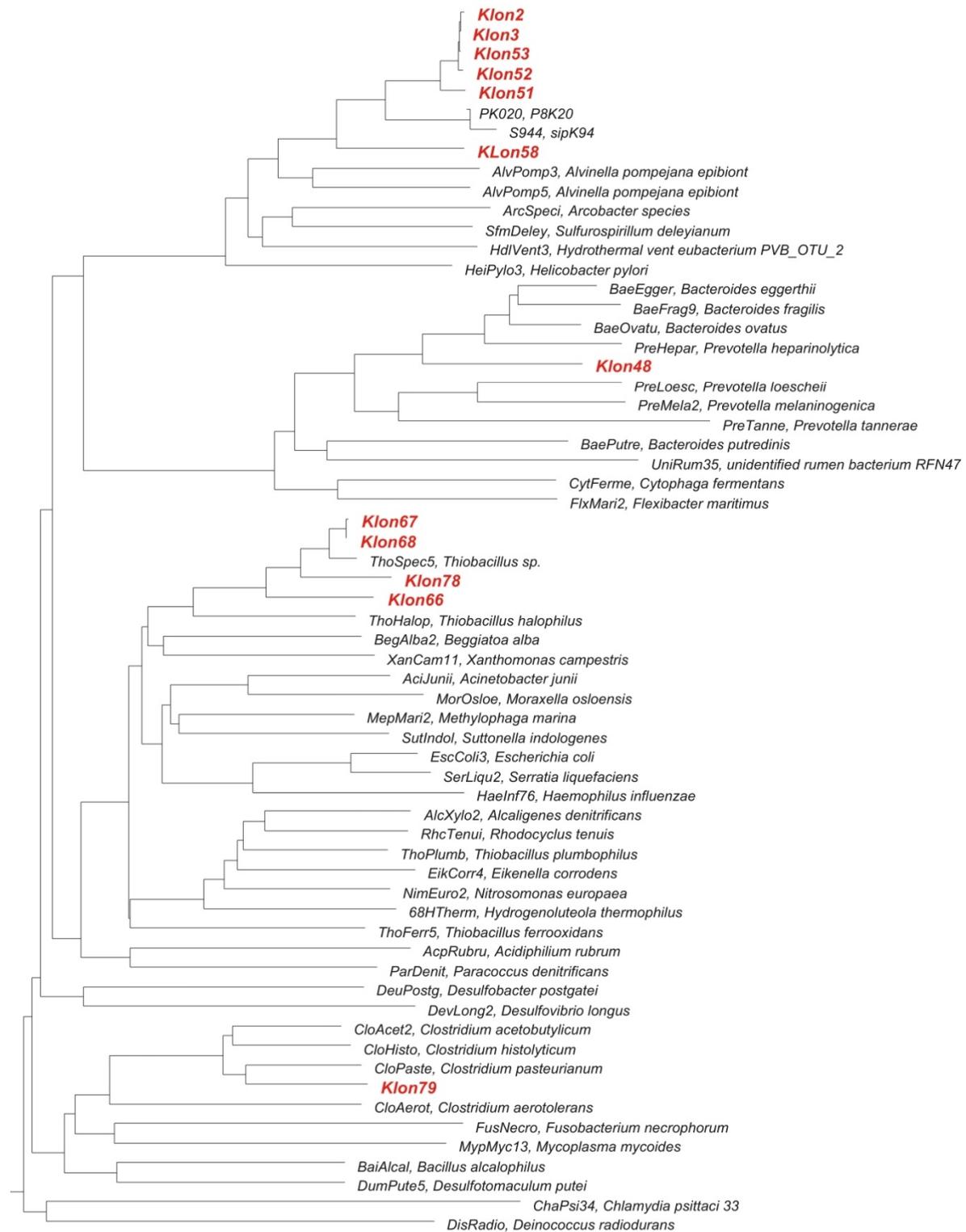


Abb. 51 Phylogenetischer Stammbaum der Biozönose der Anlage Graf zu Eltz

Die Ergebnisse in den technischen Anlagen zeigen, dass zum Erreichen guter Abbauleistungen konstante Milieubedingungen erforderlich sind. Allerdings konnten keine signifikanten Unterschiede im Abbau von Schwefelwasserstoff bei einem konstanten pH-Wert von 2 im Vergleich zu einem konstanten Wert bei 6 beobachtet werden. Sowohl schwankende pH-Werte als auch schwankende Salzkonzentrationen führen zu schlechteren Abbauleistungen. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen von Robertson (2004) sowie von Lens und Kuenen (2001) überein.

Die Zugabe von Eisensalzen bewirkt auch in den technischen Reaktoren eine Erhöhung der Abbauleistung von Schwefelwasserstoff. Dieser Effekt ist zum Einen in der Bildung eines chemischen Puffers und der besseren Ausnutzung der vorhandenen Aufwuchsfläche begründet. Zum Anderen scheint die Eisensalzzugabe auch einen positiven Einfluss hinsichtlich eines konstanten pH-Werts zu bewirken. Begründen lässt sich dieses in der besseren Verfügbarkeit von dreiwertigen Eisensalzen im Vergleich zum elementaren Schwefel. Bedingt durch die höhere Geschwindigkeit der Eisenoxidation wird das thermodynamisch begünstigte Produkt Schwefelsäure nur in einem sehr geringen Ausmaß gebildet.

Bei Sulfatkonzentrationen von größer 25 g/l nimmt die Neigung der im Biotropfkörper vorhandenen Biozönose ab, Schwefelwasserstoff bis zur Schwefelsäure zu oxidieren. Die Selektivität zu elementarem Schwefel steigt deutlich an, so dass die im Biogas enthaltene Ammoniakkonzentration ausreichend ist ohne zusätzliche Laugenzugabe den pH-Wert konstant zu halten. Dieser Effekt wurde sowohl beim neutrophilen Konsortium im Biotropfkörper BGA Graf zu Eltz als auch im acidophilen der Anlage Gebhardt beobachtet.

Im folgenden Kapitel werden alle Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick durchgeführt, welche weiteren Untersuchungen zu neuen wissenschaftlichen und technischen Erkenntnissen führen könnten.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Nutzung von Biogas, beispielsweise in motorischen BHKW, ist eine Abscheidung der Komponente Schwefelwasserstoff erforderlich. Im praktischen Betrieb von Biogasanlagen kommen überwiegend biologische Verfahren zum Einsatz. Dabei oxidieren Mikroorganismen in Anwesenheit von Sauerstoff H_2S zu elementarem Schwefel und Schwefelsäure. Diese Umsetzung kann direkt im Gasraum des Fermenters oder in einem nachgeschalteten Biotropfkörper erfolgen.

Bedingt durch schwankende Schwefelwasserstoffgehalte, die beispielsweise durch intervallweises Rühren im Fermenter verursacht werden, sind oftmals unzureichende Abbauleistungen beim Betrieb von Entschwefelungsanlagen zu erkennen. Des Weiteren wird durch die vermehrte Bildung von Schwefelsäure ein Abfall des pH-Werts beobachtet. In Folge davon wird die Aktivität der am Schwefelwasserstoffabbau beteiligten Mikroorganismen drastisch reduziert.

Das Ziel dieser Arbeit lag in der Steigerung der Abbauleistung von Schwefelwasserstoff in Biotropfkörpern. Dabei sollten zum einen geeignete Prozessparameter ermittelt werden, um die Selektivität zum Produkt Schwefel zu erhöhen, so dass Biotropfkörper ohne erhöhten mess- und regeltechnischen Aufwand stabil betrieben werden können. Zum anderen wurde untersucht, inwieweit die Abbauleistung von Biotropfkörpern durch die Zugabe von Eisensalzen gesteigert werden kann.

In Laboruntersuchungen wurde ein Screening zur Ermittlung von Biozönosen durchgeführt, die bei einer hohen Schwefelwasserstoffabbauleistung überwiegend elementaren Schwefel bilden sollten. Die Untersuchungen wurden nicht mit gasförmigem Schwefelwasserstoff sondern mit Natriumsulfid als Schwefelquelle durchgeführt. Als optimale Wachstumsbedingungen ergeben sich Sulfidkonzentrationen von 10 bis 30 mg/l in der flüssigen Phase bei einem zumindest doppelt stöchiometrischen Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis λ in bezug auf die Oxidation zu elementarem Schwefel. Wird die Sulfidkonzentration auf über 30 mg/l gesteigert, ist ein Abfall in der Abbaugeschwindigkeit erkennbar. Stark negativ auf den Schwefelwasserstoffabbau wirken sich Sulfidkonzentrationen von größer 90 mg/l sowie λ kleiner 0,5 aus.

Die Sulfidabbauleistung ist abhängig von der verwendeten Kultur. Bei gleichen Prozessbedingungen wurden bei den selektionierten Kulturen um bis zu 34 % variierende Abbauleistungen beobachtet. Die Zusammensetzung der Stoffwechselprodukte ist in erster Linie vom Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis und nur im geringeren Maß von den verwendeten Bakterien abhängig. Bei 1,5-fach stöchiometrischem Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis entstehen in Abhängigkeit von der Kultur zwischen 12 und 38 % Sulfat, während bei 2,4-fach stöchiometrischem Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis zwischen 38 und 83 % Sulfat gebildet werden.

Die Untersuchungen im Labormaßstab zeigten, dass durch eine Kontrolle des Sauerstoffverhältnisses nur bedingt die Selektivität zu Schwefel gesteigert werden kann. Wurden Sauerstoff-Sulfid-Verhältnisse eingestellt, die gute Abbauleistungen erwarten ließen, produzierten alle untersuchten Kulturen verstärkt Schwefelsäure. Es konnte keine Kultur selektioniert werden, die bei überstöchiometrischer Sauerstoffzugabe nicht oder nur in einem tolerierbaren Ausmaß das thermodynamisch begünstigte Endprodukt Schwefelsäure bildete.

Die Biotropfkörper im Technikumsmaßstab wurden mit verschiedenen Inokula beimpft. Aus dem Vergleich zwischen einer aus Gülle selektionierten Kultur resultiert, dass mit selektionierten Mikroorganismen ein deutlich verbessertes Anfahrverhalten sowie langfristig höhere Abbauleistungen zu erzielen sind. Das Anfahren einer Entschwefelungsanlage sollte deshalb mit einem Inokulum aus spezialisierten Mikroorganismen erfolgen, beispielweise aus einer bestehenden Entschwefelungsanlage.

Der mikrobiologische Schwefelwasserstoffabbau ist stark von der Temperatur abhängig. Durch eine Temperaturerhöhung von 24 °C auf 31 °C steigt die Aktivität der Mikroorganismen um nahezu 50 %. Bei Temperaturen von größer 35 °C wird die Aktivität durch eine Denaturierung am Abbau beteiligter Enzyme reduziert. Ein optimaler Betrieb ist bei Temperaturen von etwa 30 °C gegeben.

Der mikrobiologische Abbau von Schwefelwasserstoff wird durch die Zugabe von Eisensalzen signifikant verbessert. Dabei scheint die Annahme berechtigt, dass in Phasen mit geringer Schwefelwasserstoffbelastung ein Puffer an chemischen Oxidationsmitteln in Form von dreiwertigen Eisenionen im Biofilm gebildet wird. Dadurch wird eine wesentlich verbesserte Ausnutzung der vorhandenen Oberfläche ermöglicht, was letztendlich zu verbesserten Abbauleistungen führt. Des weiteren wird Schwefelwasserstoff in Form von FeS im Biofilm zwischengespeichert, so dass Belastungsspitzen ausgeglichen werden. Zusätzlich bewirkt die Eisensalzzugabe eine Stabilisierung des pH-Werts, da die Mikroorganismen offensichtlich bei gleichzeitiger Anwesenheit von elementarem Schwefel und Eisen(II)-Ionen bevorzugt Eisenionen oxidieren.

Das Verhalten der Biotropfkörper kann durch das Zellenmodell hinreichend genau beschrieben werden. Die Kinetik wird dabei durch einen Ansatz nach Michaelis und Menten dargestellt. Das aufgestellte Modell beschreibt den Biotropfkörper als eine Kaskade mit 6 Rührkesseln. Mit Hilfe der erhaltenen modellhaften Beschreibung wurde eine technische Anlage dimensioniert.

Durch eine intervallweise Spülung mit Berieselungsdichten im Bereich von 5 – 20 m³/m²•h werden die besten integralen Reinigungsleistungen erzielt. Der zeitliche Abstand der Spülintervalle sollte möglichst weit auseinander liegen, um die Häufigkeit des Abfalls der Reinigungsleistung bei einsetzender Spülung zu begrenzen. Weitere Vorteile im Vergleich zu einer Dauerspülung, die mit deutlich kleineren Berieselungsdichten realisiert werden müsste, liegen in einer Reduktion der Verblockungsneigung.

Durch Sulfatkonzentrationen von größer etwa 25 g/l werden hohe Selektivitäten zum Produkt Schwefel erzielt. Auch bei deutlich überstöchiometrischer Sauerstoffzugabe ($\lambda > 10$) werden nur wenige Prozent des umgesetzten Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure oxidiert, so dass ohne zusätzliche Maßnahmen der pH-Wert konstant bleibt. Die geringen Mengen an gebildeter Schwefelsäure werden durch im Biogas enthaltenes Ammoniak neutralisiert.

Aufgrund einer nur unzureichend bestimmbarer Selektivität zum Produkt Schwefel in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration konnte im Rahmen dieser Arbeit die aufgestellte Inhibierungskinetik nicht verifiziert werden. In weiteren Arbeiten könnte beispielsweise eine Verdünnungsreihe im Labormaßstab zu exakten Parametern führen.

Technisch interessant wäre auch die Verfolgung der Entwicklung der Bakterienbiozönosen in den technischen Anlagen. Zu diesem Zweck könnten Gensonden entwickelt werden, welche zu den am häufigsten in der Kultur auftretenden Bakterien kompatibel sind. Somit würde ein Instrument geschaffen, mit dem die Zusammensetzung der Mischkulturen in den Entschwefelungskolonnen auf sehr schnelle und kostengünstige Art und Weise analysiert werden kann. Gegebenenfalls könnten dann einzelne Mikroorganismen als Indikator für die Abbauleistung dienen.

Der Betrieb der Anlage Graf zu Eitz zeigte, dass bei fallender Abbauleistung durch Zugabe von separiertem Fermenterablauf wieder erhöhte Abbauleistungen erzielt werden. Dieser Effekt könnte darauf hinweisen, dass syntrophe Mechanismen zwischen heterotrophen und autotrophen Mikroorganismen existieren. Es ist prinzipiell vorstellbar, dass die Stoffwechselprozesse der heterotrophen Mikroorganismen positive Effekte auf die Aktivität der autotrophen ausüben. Da mit zunehmender Zeit die Spülflüssigkeit bedingt durch diverse Stoffwechselprozesse an Kohlenstoffverbindungen verarmt, ist eine Reduktion der Aktivität der heterotrophen Organismen wahrscheinlich. Letztendlich könnte die genaue Zusammensetzung des Biofilms Aufschluss über die Interaktion der verschiedenen Bakterien geben. Durch die Aufklärung der einzelnen Mechanismen könnten noch höhere Abbauleistungen in Biotropfkörpern erzielt werden. Insbesondere könnten noch auftretende Schwankungen in der biologischen Aktivität vermieden und Reingaskonzentrationen von deutlich unter 100 ppm erzielt werden. Letztendlich würden die Betriebs- und Investitionskosten so weit gesenkt, dass der Einsatz von Biotropfkörper auch in kleineren und mittleren landwirtschaftlichen Biogasanlagen wirtschaftlich interessant wird.

Der am ATZ Entwicklungszentrum entwickelte Biotropfkörper ist gut geeignet, effektiv Schwefelwasserstoff aus Biogas zu entfernen. Durch die Zugabe von Eisensalzen und das Einstellen von Sulfatkonzentrationen über 30 g/l in der Prozessflüssigkeit werden bei sehr geringem Wartungsaufwand langfristig stabil Reingaskonzentrationen von unter 200 ppm erzielt.

9 Literaturverzeichnis

- Anzer, T. (2002): Grundlegende Untersuchungen zur biologischen Entschwefelung von Biogas. Diplomarbeit, an der FH Amberg-Weiden, durchgeführt am ATZ-EVUS, Sulzbach-Rosenberg
- Asai, S., Konishi, Y., Yabu, T. (1990): Kinetics of absorption of hydrogen sulfide into aqueous ferric sulfate solutions. *A.I.Ch.E. Journal*, 36(9), S. 1331-1338
- Atkins, P.W. (1990): *Physikalische Chemie*. VCH-Verlag
- ATV (1994): Arbeitsbericht des ATV/BDE/VKS – Fachausschusses 3.8 „Biogas“, 41. Jahrgang, Heft 8, S. 1379 – 1391
- Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A. (1987): *Chemische Reaktionstechnik*. Thieme Verlag, Stuttgart
- Bast, E. (1999): *Mikrobiologische Methoden*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Beck, J.V. (1960): A ferrous-iron-oxidizing bacterium. I. Isolation and some general physiological characteristics. *J. Bacteriol* 79, S. 502 - 509
- Bischof, F., Schneider, R. (2000): Mikrobiologische Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas landwirtschaftlicher Biogasanlagen in einem nachgeschalteten Biofilter. Abschlussbericht ATZ-EVUS
- Boon, M. (1996): Theoretical and Experimental Methods in the Modelling of Bio-oxidation Kinetics of Sulphide Minerals (PhD thesis). University of Technology Delft, S 23–118
- Bos, P., Kuenen, J.G. (1990): Microbial treatment of coal. In: H. Ehrlich and C. Brierley (Eds.): *Microbial Mineral Recovery*, McGraw-Hill, New York, S 344–377
- Brock, T.D., Gustafson, J. (1976): Ferric iron reduction by sulfur and iron oxidizing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 32, S. 567-571
- Brock, Th. (1997): *Biology of Microorganisms*. Eighth Edition, Prentice-Hall Inc., New Jersey
- Buisman, C.J.N., Ijspeert, P., Hof, A., Janssen, A.J.H., Hagen, R., Lettinga, G. (1991): Kinetic Parameters of a Mixed Culture Oxidizing Sulfide and Sulfur with Oxygen. *Biotech. Bioeng.* 38, S. 813 – 820
- Carroll, J.J. (1990): Reliably Predict the Solubility of Hydrogen Sulfide in Water. *Chemical Engineering*, 97 (10), S. 227-230
- Carroll, J.J. (1991): What is Henry's Law?. *Chemical Engineering Progress*, 87 (9), S. 48-52
- Chen, K.Y., Morris, J.C. (1972): Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by oxygen. *Environm. Sci. Technol.* 6, S. 529 – 537
- Chung, Y.C., Huang, C. (1997): Removal of hydrogen sulphide by immobilized Thiobacillus sp. Strain CH 11 in a biofilter. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69, S. 58-62
- Committee of Sanitary Engineering Research (1960): Solubility of Atmospheric Oxygen in Water. *Journal of San.Eng.Div. - ASCE* 86 (SA4), S. 41
- CRC (1957): *Handbook of chemistry and Physics* 39th ed., Chemical Rubber Company Press, Cleveland, Ohio

- Criddle, C.S. (2001): Microbial community dynamics in anaerobic digestion. In Van Velsen, A.F.M., Verstraete W.H. (eds.): Proceedings of the 9th World Congress Anaerobic Digestion 2001. Part 1, Antwerpen, Belgium, S. 31 – 36
- David, E.R., Stevenson, W.L. (1995): The role of bacteria in well clogging. *Wat. Res.*, 29 (1), S. 365 - 369
- Davison, W., Seed, G. (1983): The kinetics of oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, S. 67-69
- Deckwer, W.D. (1985): Reaktionstechnik in Blasensäulen. Salle und Sauerländer, Frankfurt am Main
- Dennis, P.P., Shimmin, L.C. (1997): Evolutionary divergence and salinity-mediated selection in halophilic archaea. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 61, S. 90-104
- Deshmukh, R.D., Mather, A.E. (1981): A Mathematical Model for Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine Solutions. *Chemical Engineering Science*, 36, 355-362
- DIN (2000): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, und Schlammuntersuchung. Beuth-Verlag, Berlin
- Ebrahimi, S., Klerebezem, R., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen, J.J. (2003): Kinetics of the reactive absorption of hydrogen sulfide into aqueous ferric sulfate solutions. *Chemical Engineering Science*, Volume 58, S. 417 - 427
- Flemming, H.C. (1991): Biofilme und Wassertechnologie Teil 1: Entstehung und Eigenschaften von Biofilmen. *gwf wasser/abwasser*, 131, Nr. 4, S. 197-206
- Gommers, P.J.F., Kuenen, J.G. (1988): Thiobacillus strain Q, a chemolithoheterotrophic sulphur bacterium. *Archives of Microbiology Letters* 7, S. 241 – 247
- Gourdon, R., Funtowicz, N. (1998): Kinetic model of elemental sulfur oxidation by Thiobacillus thiooxidans in batch slurry reactors - Effects of surface characteristics and suspended solid concentration. In: *Bioprocess and Biosystems Engineering*,: Springer-Verlag, Heidelberg, Volume 18, Number 4, 241 - 249
- Grüner, T. (2003): Optimierung der biologischen Entschwefelung von Biogas. Diplomarbeit, an der FH Amberg-Weiden, durchgeführt am ATZ-EVUS, Sulzbach-Rosenberg
- Hamaide, F., Kushner, D.J., Sprott, G.D. (1983): Proton motive force and Na⁺/H⁺ antiport in a moderate halophile. *J. Bacteriol.*, 156, S. 537-544
- Hedden, K., Klein, J., Jütgen, H. (1976): Adsorptive Reinigung von schwefelwasserstoffhaltigen Abgasen. *VDI-Bericht Nr. 253*, VDI-Verlag, Düsseldorf, S. 37 – 42
- Helgeson, H.C. (1967): Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures. *The Journal of Physical Chemistry*, 71, 10/1967, S. 3123 - 3136
- Hempfling, W.P., Vishniac, W. (1967): Yield coefficients of Thiobacillus neapolitanus in continuous culture. *J. Bacteriol.*, 93, S. 874–878
- Henning, K.D. (1985): Schwefelwasserstoffentfernung aus Biogas mit einem Aktivkohleverfahren. *Das Gas- und Wasserfach*, Bd. 126, Heft 1, S. 19 -24

- Henning, R. (1986): Production of biogas and a simple method of H₂S-removal in a feedlot in Côte d'Ivoire, West Africa. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.): Waste Management in Developing Countries. EF-Verlag, Berlin, S. 315 – 320
- Hollemann-Wiberg (1985): Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin - New York
- Janssen, A.J.H., Sleyster, R., Van der Kaa, C., Jochemsen, A., Bontsema, J., Lettinga, G. (1995): Biological Sulphide Oxidation in a Fed-Batch Reactor. Biotech. Bioeng. 47, S. 327 - 333
- Janssen, A.J.H., Ma, S.C., Lens, P., Lettinga, G. (1997): Performance of a sulphide-oxidizing expanded bed reactor supplied with dissolved oxygen. Biotech. Bioeng. 53, S. 32 - 40
- Janssen, A.J.H., Meijer, S., Bontsema, J., Lettinga, G. (1998): Application of the redox potential for controlling a sulphide oxidizing bioreactor. Biotech. Bioeng. 60, S. 147 – 155
- Jenbacher (2003): Kraft-Wärme-Kopplung mit Gasmotoren. Firmeninformation, Jenbacher AG, Jenbach
- Jones, C.A., Kelly, D.P. (1983): Growth of Thiobacillus ferrooxidans on ferrous iron in chemostat culture: influence of product and substrate inhibition. J. Chem. Tech. Biotechnol., 33B, S. 241–261
- Jørgensen, B.B., Revsbech, N.P. (1983): Colorless sulfur bacteria, Beggiatoa spp. and Thiovolum spp., in O₂ and H₂S microgradients". Applied and Environmental Microbiology 45, S. 1261 - 1270
- Kaltschmitt, M. (2001): Biogas als regenerative Energie - Stand und Perspektiven. VDI-Berichte 1620, VDI Verlag, Düsseldorf
- Kelly, D.P., Wood, A.P. (2000): Reclassification of some species of Thiobacillus to the newly designated genera Acidithiobacillus gen. nov., Halothiobacillus gen. nov. and Thermithiobacillus gen. nov.. Int. J. Syst. Evol. Microbiol., 50 S. 511-516
- Kempf, B., Bremer, E. (1998): Uptake and synthesis of compatible solutes as microbial stress responses to high-osmolality environments. Arch. Microbiol., 170, S. 319-330,
- Kieft T.L., Spence S.D. (1988): Osmoregulation in Thiobacillus ferrooxidans: stimulation of iron oxidation by proline and betaine under salt stress. Curr. Microbiol. 17, S. 255 - 258
- Köberle, E. (1999): Maßnahmen zur Verbesserung der Biogasqualität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Berichte zur 8. Biogastagung, Fachverband Biogas, S. 41 - 54
- Köhler (1999): Grenzwerte für Schadstoffe im Klärgas oder Deponiegas. Firmeninformation, Köhler & Ziegler GmbH, Lollar
- Köhler (2003): Biologische Entschwefelung BioSulfex® von Bio-, Klär- und Deponiegas. Firmeninformation, Köhler & Ziegler GmbH, Lollar
- Krüger, K. (1994): Gasreinigung in Biotropfkörperanlagen. Dissertation am Institut für Bioverfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- Kuenen, J.G. (1975): Colourless sulfur bacteria and their role in the sulfur cycle. Plant and Soil 43, S. 49 – 76

- Kuenen, J.G., Robertson, L.A., Tuovinen, O.H. (1992): The genera *Thiobacillus*, *Thiomicrospira* and *Thiosphaera*. The Prokaryotes, 3rd ed.. A Handbook on the biology of bacteria. S. 2638 – 2657
- Landolt-Börnstein (1962): Zahlenwerte und Funktionen. Bd. 2, Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, Bandteil b, Lösungsgleichgewichte I, Springer Verlag, Berlin
- Langhans, G. (1998): Bestimmung der Gesamtausbeute aus Abfallvergärungsanlagen; in Biletewski, B. (Hrsg.): Beiträge zur Abfallwirtschaft, Band 7, TU Dresden, S. 155-164
- Lens, P.N.L., Kuenen, J.G. (2001): The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology; Farewell Seminar on Anaerobic digestion for sustainable development, Wageningen, 29 – 30 März 2001, S. 61 – 70
- Löffler, M. (1998): Modifizierung von Altgummimehl durch mikrobielle Oberflächenentschwefelung - Ein Beitrag zum stofflichen Recycling von Altgummi. Dissertation am Institut für Verfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- Ludwig, W., Strunk, O., Westram, R., Richter L. et al. (2004): ARB: a software environment for sequence data. *Nucleic Acids Research*, 32(4), S. 1363-1371
- Michaelis, L., Menten, M.L. (1913): Kinetik der Invertinwirkung; *Biochem. Z.* 49, S. 333–369
- Muche, H., Oles, J., Voß, U. (1998): Biogas-Entschwefelung – Möglichkeiten und Grenzen. In: Dechema (Hrsg.): Technik anaerober Prozesse. Technische Universität Harburg, 7.-9. Oktober 1998, S. 247-261
- Muche (2002): Entschwefelungsanlagen für Biogas. Firmeninformation, Muche Anlagenbau GmbH, Lemgo
- Nelson, D.C., Jannasch, H.W. (1983): Chemoautotrophic growth of a marine *Beggiatoa* in sulfide-gradient cultures *Arch. Microbiol.*, 136, S. 262–269
- Neumann, W., Forkmann, R., Krüger, K. (1998): Mikrobiologische Eliminierung von Schwefelwasserstoff – neue praktische und theoretische Erkenntnisse; in: Dechema (Hrsg.): Technik anaerober Prozesse. Technische Universität Harburg, 7-9 Oktober 1998, S. 275 – 285
- Oechsner, H.; Weckenmann, D.; Buchenau, C. (1998): Biogasanlagen in Baden-Württemberg – Evaluierung. In: *Landtechnik*, Band , Heft 1, S. 20 - 21
- Oechsner, H. (2000): Biogas in Blockheizkraftwerken. Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen der Universität Hohenheim
- Oheimb von, R. (1999): Betriebserfahrung mit Biogasanlagen. ATV-Seminar Biogas, Verwendung und Aufbereitung, Essen, 8.-9. Februar 1999
- Ollivier, B., Caumette, P., Garcia, J.L., Mah, R.A. (1994): Anaerobic bacteria from hypersaline environments. *Microbiol. Rev.*, 58, S. 27-38; Javor B.J.; 1989. Hypersaline environments. *Microbiology and biogeochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, S. 328
- Pagella C., De Faveri D.M. (2000): H₂S gas treatment by iron bioprocess. *Chemical Engineering Science* 55, S. 2185 – 2194
- Paques (2002): THIOPAQ[®] scrubber - Cost-effective H₂S removal. Firmeninformation, Paques B.V., Balk (NL)

- Petersen, H. (1991): Grundlagen der Statistik und der statistischen Versuchsplanung. Band 2: Grundlagen der statistischen Versuchsplanung, ecomed-Verlag, Landsberg
- Poulton S.W., Krom M.D., Van Rijn J., Raiswell R. (2002): The use of hydrous iron(III)oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems. *Water Research* 36, S. 825 - 834
- Rawlings, D.E., Tributsch, H., Hansford, G.S. (1999): Reasons why 'Leptospirillum'-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. *Microbiology*, Vol. 145, S. 5 - 13
- Ries, T. (1993): Reduzierung der Schwefelwasserstoffbildung im Faulraum durch Zugabe von Eisenchlorid. *Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft RUB*, Nr. 25
- Robertson, L.A., Kuenen, J.G. (1992): The colorless sulfur bacteria. In: Balows, A. et al. (eds.) *The prokaryotes. A handbook on the biology of bacteria: ecophysiology, isolation, identification and applications*, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, S. 385-413
- Robertson, L.A., Kuenen, J.G. (2004): The colorless sulfur bacteria. In Dworkin, M (ed.): *The Prokaryotes. An Evolving Electronic Resource for the Microbiological Community*, 3rd edition, release 3.16, March 2004, Springer-Verlag, New York (<http://link.springer-ny.com>)
- Rösch, C. (1999): Energetische Nutzung von Biomasse mit Brennstoffzellen, Grundlagen und Systeme. In FNR (Hrsg.): *Gülzower Fachgespräche „Energetische Nutzung von Biomasse mit Brennstoffzellenverfahren“*, Gülzow
- Romero, J., Yanez, C, Vasquez, M, Moore, R.B., Espejo, R. (2003): Characterization and identification of an iron-oxidizing *Leptospirillum*-like bacterium, present in the high sulfate leaching solution of a commercial bioleaching plant. *Res. Microbiol.* 143; S. 353 - 359
- Schattner, S., Gronauer, A. (2000): Methanbildung verschiedener Substrate – Kenntnisstand und offene Fragen. In FNR (Hrsg.): *Gülzower Fachgespräch: „Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial“*, Gülzow, S. 28 – 39
- Schippers, A., Josza, P.G., Sand, W. (1996): Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, S. 3424 - 3431
- Schlegel, H.G. (1992): *Allgemeine Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Schnell, H.J. (2003): Störstoffe im Biogas. In FNR (Hrsg.): *Gülzower Fachgespräch: „Aufbereitung von Biogas“*, Gülzow, S. 46 – 52
- Schulz, H., Eder B. (2001): *Biogas-Praxis: Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele*. 2. überarbeitete Auflage, Ökobuch Verlag, Staufen
- Seibt, A. (2000): Welche Faktoren können die Eisen(II)Oxidation in Formationswässern beeinflussen?. In Huenges et. al. (Hrsg.): *Geothermische Technologieentwicklung: geologische und energietechnische Ansatzpunkte*. Scientific Technical Report STR00/23 des GeoForschungsZentrum, Potsdam, S. 51-70
- Seegerer, A., Stetter, K.O. (1989): The genus *Acidianus*. In: Staley, J. (ed.): *Bergey's manual of systematic bacteriology*, vol. 3., Williams and Wilkins, Baltimore, S. 2251–2253

- Stachowske, M. (1991): Verfahrensgrundsätze zur Minimierung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Faulgas mit Eisensalzen. Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft RUB, Nr. 19
- Stefess, G.C., Kuenen, G.J. (1989): Factors influencing elemental sulfur productions from sulphide and thiosulphate by autotrophic thiobacilli. *Forum Microbiologie* 12
- Stefess, G.C., Torremans, R.A.M., De Schrijver, R., Robertson, L.A., Kuenen, G.J. (1996): Quantitative measurements of sulphur formation by steady-state and transient-state continuous cultures of autotrophic *Thiobacillus* species. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 45, S. 169 – 175
- Stewart, P. (2003): Diffusion in Biofilms, *J. Bacteriol.*, 185(5), S. 1485-1491
- Tuovinen, O.H., Kelly, D.P. (1974): Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. Factors affecting growth in liquid culture and development of colonies on solid media containing inorganic sulphur compounds. *Arch. Mikrobiol.* 98, S. 351 - 364
- Unz, R.F., Lundgren, D.G. (1961): A comparative nutritional study of three chemoautotrophic bacteria: *Ferrobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. *Soil Sci.* 92, S. 302 - 313
- Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.) (1996): VDI 3478, Biologische Abgasreinigung: Biowäscher und Rieselbettreaktoren. Berlin, Beuth-Verlag
- Visser, J.M., Robertson, L.A., Verseveld van, H.W., Kuenen, G.J. (1997): Sulfur Production by Obligately Chemolithoautotrophic *Thiobacillus* Species. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, No. 6, S. 2300-2305
- Vishniac, W., Santer, M. (1957): The Thiobacilli. *Bacteriological Reviews* 21, S. 195 – 213
- Vlasceanu, L., Radu, P., Kinkle, B. (1997) : Characterization of *Thiobacillus thioparus* LV43 and its Distribution in a Chemoautotrophically Based Groundwater Ecosystem. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, No. 6, S. 3123 - 3127
- Wedler, G. (1987): Lehrbuch der physikalischen Chemie, 3. Auflage, VCH Weinheim
- Winogradsky, S. (1887): Über Schwefelbakterien. *Bot. Z.* 45, S. 489–600
- Weiland, P. (2000): Stand und Perspektiven der Biogasnutzung und –erzeugung in Deutschland. In: FNR (Hrsg.): Gülzower Fachgespräch: Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial; Gülzow, 2000, S. 8 – 27
- Wood, A.P., Kelly, D.P. (1991): Isolation and characterisation of *Thiobacillus halophilus* sp. Nov., a sulphur-oxidising autotrophic eubacterium from a Western Australian hypersaline lake. *Arch. Microbiol.*, 156, S. 277-280

Anhang

Anhangsverzeichnis

Anhang 1	Berechnung der Henry-Koeffizienten	ii
Anhang 2	Statistische Versuchsplanung Eisensalzwäsche	iii
Anhang 3	Tabellenverzeichnis	iv
Anhang 4	Abbildungsverzeichnis	v

Anhang 1 Berechnung der Henry-Koeffizienten***Methan, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff [Helgeson, 1967]***

$$\log K_H = \frac{A}{T} - B + C \times T \quad \text{mit } T \text{ [K]}$$

$$K_H = 10^{\log K_H} \quad [\text{mol/l}]$$

Komponente	A	B	C
CH ₄	2370,40	16,33	0,0185
CO ₂	2385,73	14,02	0,0153
H ₂ S	1851,50	10,34	0,0105

Der Gültigkeitsbereich liegt zwischen 0 und 80 °C

Sauerstoff [Committee of Sanitary Engineering Research, 1960]

$$K_H = 70,0048 - 1,95996 \times T + 3,81796 \times 10^{-2} \times T^2 - 3,7142857 \times 10^{-4} \times T^3 \quad [\text{mg/l}]$$

mit T [°C]

Bei obiger Gleichung liegt der Gültigkeitsbereich zwischen 0 und 40 °C.

Anhang 2 Statistische Versuchsplanung Eisensalzwäsche

In der folgenden Standardmatrix sind die Messergebnisse dargestellt. Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte der pro Versuch dreimal gemessenen Reingaskonzentrationen (in ppm).

		$X_{2,niedrig}$				$X_{2,hoch}$			
		$A_{niedrig}$		A_{hoch}		$A_{niedrig}$		A_{hoch}	
$X_{4,niedrig}$	$X_{3,niedrig}$		(1)		X_1		X_2		X_1X_2
		V1	79	V1	232	V1	41	V1	52
		V2	49	V2	173	V2	44	V2	63
		Σ	128	Σ	405	Σ	85	Σ	115
	$X_{3,hoch}$		X_3		X_1X_3		X_2X_3		$X_1X_2X_3$
		V1	52	V1	160	V1	23	V1	74
		V2	42	V2	155	V2	28	V2	75
		Σ	94	Σ	315	Σ	51	Σ	149
$X_{4,hoch}$	$X_{3,niedrig}$		X_4		X_1X_4		X_2X_4		$X_1X_3X_4$
		V1	366	V1	725	V1	135	V1	520
		V2	385	V2	749	V2	136	V2	478
		Σ	751	Σ	1474	Σ	271	Σ	998
	$X_{3,hoch}$		X_3X_4		$X_1X_3X_4$		$X_2X_3X_4$		$X_1X_2X_3X_4$
		V1	297	V1	720	V1	177	V1	378
		V2	295	V2	701	V2	117	V2	377
		Σ	592	Σ	1421	Σ	294	Σ	755

Anhang 3 Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Standzeiterwartung von Schmierölen und Zündkerzen bei BHKW in Abhängigkeit vom H ₂ S-Gehalt des zu verbrennenden Biogases [Köhler, 1999].....	2
Tab. 2	Biogaszusammensetzung [Weiland, 2000, ATV, 1994]	6
Tab. 3	Charakterisierung von Thiobazillen [Robertson, 2004].....	16
Tab. 4	Übersicht der durchgeführten Untersuchungen	39
Tab. 5	Nährmedium M1	41
Tab. 6	Mineralienlösung	41
Tab. 7	Analyseverfahren	48
Tab. 8	Ergebnisse der Vorselektionierung.....	49
Tab. 9	Lagphase in den Agar-Kulturröhrchen	52
Tab. 10	Bakteriendichte in den Serumflaschen	53
Tab. 11	Wachstum der Kultur FRU1 bei verschiedenen Sulfidkonzentrationen	54
Tab. 12	Wachstum der Kultur FRU1 bei verschiedenen Sauerstoff-Sulfid-Verhältnissen	54
Tab. 13	Vergleich der Kulturen SIM3, EEV27, FRU1.....	58
Tab. 14	Entwicklung der Bakteriendichte bei der Kultivierung von FRU1 im Laborfermenter.....	60
Tab. 15	Parameter und Werte des 2 ⁴ -Faktorplans.....	66
Tab. 16	Zellzahl und Anteil toter Zellen in den Technikumsreaktoren.....	74
Tab. 17	Randbedingungen des Reaktormodells.....	82

Anhang 4 **Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1	Mögliche Nutzungspfade von Biogas, verändert nach Weiland [2000].....	7
Abb. 2	Biochemische Umsetzung des Schwefels im anaeroben Milieu [nach Ries, 1993]	8
Abb. 3	Die Löslichkeit von H ₂ S in Wasser in Abhängigkeit des pH-Wertes	9
Abb. 4	Verfahren zur Entschwefelung von Biogas, verändert nach [Rösch, 1999].....	10
Abb. 5	Mechanismus der katalytischen Oxidation von H ₂ S [Hedden, 1976].....	12
Abb. 6	Mechanismus der mikrobiologischen Oxidation von reduzierten Schwefel- verbindungen, verändert nach Brock [1997] und Schlegel [1992]	15
Abb. 7	Schematischer Aufbau von BioSulfex [Anzer, 2002, Köhler, 2003].....	19
Abb. 8	Verfahrensschema des Eisen-Bio-Prozesses [Pagella und Favari, 2000].....	20
Abb. 9	Schematische Darstellung des Abbaus von gasförmigen Bestandteilen in einem Biotropfkörper	25
Abb. 10	Abhängigkeit der relativen Geschwindigkeit einer enzymatischen Reaktion von der normierten Substratkonzentration.....	28
Abb. 11	Agar-Kulturröhrchen mit den ausgebildeten Sulfid- und Sauerstoffgradienten	40
Abb. 12	Gleichgewichtszustände in den 125 ml Serumflaschen	42
Abb. 13	Fotografische Darstellung des Laborfermenters	43
Abb. 14	Verfahrensschema einer Technikumskolonne	44
Abb. 15	Bildliche Darstellung der Technikumsanlage	45
Abb. 16	Entschwefelung BGA Gebhard.....	46
Abb. 17	Entschwefelung BGA Graf zu Eltz	46
Abb. 18	RI-Schema der technischen Anlagen	47
Abb. 19	Agar-Kulturröhrchen mit gewachsenen Kulturen	50
Abb. 20	Wachstum der Kulturen EEV27, SIM3, Gro7 nach 9 Tagen	51
Abb. 21	Wachstum der Kulturen SEV26, FRU1, GEB1 nach 9 Tagen.....	51
Abb. 22	Abbau von Sulfid in Abhängigkeit der Zeit bei unterschiedlichen λ	55
Abb. 23	Gegenüberstellung der Anfangsabbaugeschwindigkeiten	56
Abb. 24	Kumulierte Sulfatbildung der Kulturen SIM3, EEV27 und FRU1 in Abhängigkeit der Versuchsdauer	57
Abb. 25	Mikroskopaufnahme der Kultur FRU1 (DAPI-Färbung).....	59
Abb. 26	Prozentuelle Sulfatbildung bei der Kultivierung von FRU1 im 7,5 l Fermenter	60
Abb. 27	Ausbeute an Sulfat der Kulturen SIM3, FRU1 und EEV 27 im Vergleich zu Janssen (1995)	62
Abb. 28	Verweilzeitverhalten der Technikumsreaktoren	64

Abb. 29	Trägermaterial nach einem Betrieb von 3 Monaten	65
Abb. 30	Abhängigkeit des Schwefelwasserstoffabbaus von der Temperatur	68
Abb. 31	Ganglinien der H ₂ S-Rohgaskonzentration im Vergleich zu den Raum- abbauleistungen während der Anfahrphase der Reaktoren 1, 2 und 3	70
Abb. 32	Ermittlung der kinetischen Parameter nach Lineweaver und Burke	71
Abb. 33	Michaelis-Menten-Kinetik in Abhängigkeit des Inokulums.....	72
Abb. 34	Einfluss des pH-Werts auf die Abbauleistung	73
Abb. 35	Bac-light Aufnahme von Reaktor 1	74
Abb. 36	Bac-light Aufnahme von Reaktor 2	75
Abb. 37	Elektronenmikroskopische Aufnahme von Reaktor 1	76
Abb. 38	Elektronenmikroskopische Aufnahme von Reaktor 2.....	76
Abb. 39	Elektronenmikroskopische Aufnahme von Reaktor 3.....	77
Abb. 40	Ganglinie eines Biotropfkörpers bei Belastungsspitzen ohne Eisensalze	78
Abb. 41	Ganglinie eines Biotropfkörpers bei Belastungsspitzen mit Eisensalzen.....	79
Abb. 42	Vergleich der Michaelis-Menten-Kinetiken mit und ohne Eisensalzzugabe.....	80
Abb. 43	Verweilzeitbestimmung der Anlage Graf zu Eltz	83
Abb. 44	Reinigungsleistung der Anlage Graf zu Eltz.....	84
Abb. 45	Einfluss der Spülung auf den Schwefelwasserstoffabbau (Intervallspülung).....	86
Abb. 46	Einfluss der Spülung auf den Schwefelwasserstoffabbau (Dauerspülung).....	86
Abb. 47	Abbauleistung in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis.....	88
Abb. 48	Einfluss des pH-Wertes der Spülflüssigkeit auf die Abbauleistung der Entschwefelungskolonie Fruth.....	90
Abb. 49	Verlauf von Roh- und Reingaskonzentration der Anlage Graf zu Eltz	91
Abb. 50	Verlauf des pH-Werts in der Spülflüssigkeit der Anlage Gebhardt	92
Abb. 51	Phylogenetischer Stammbaum der Biozönose der Anlage Graf zu Eltz.....	94

Lebenslauf

Zur Person

Name	Ralf Schneider
Geburtsdatum	13.03.1968
Geburtsort	Hof/Saale
Familienstand	verheiratet, 2 Kinder
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Berufspraxis

Seit Sept. 2005	Leiter Entwicklung der Schmack Biogas AG, Schwandorf
Juli 2004 – Aug. 2005	Leiter Forschung und Entwicklung der Abteilung Umwelt und Energietechnik der Thöni Industriebetriebe GmbH, Telfs, Österreich
seit Okt. 2003	Lehrauftrag an der FH Amberg-Weiden
Feb. 2001 – Juni 2004	stellvertretender Leiter der Abteilung Umwelt des Entwicklungszentrums ATZ, Sulzbach-Rosenberg
März 1996 – Juni 2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Entwicklungszentrum ATZ, Sulzbach-Rosenberg

Studium

Nov. 1988 – Feb. 1995	Studium des Chemieingenieurwesens an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Mai 1995	Diplom-Ingenieur Univ.

Schulbildung

Sept. 1974 – Juli 1978	Grundschule Röslau
Sept. 1978 – März 1985	Gymnasium Wunsiedel
März 1985 – Juni 1987	Gymnasium Selb, Allgemeine Hochschulreife
Juli 1987 – Sept. 1988	Grundwehrdienst