

Gerhard Langhans
Frank Scholwin
Michael Nelles

Handbuch zur Bilanzierung von Biogasanlagen für Ingenieure – Band I

Grundlagen und Methoden für die
Bewertung und Bilanzierung in der Praxis

Handbuch zur Bilanzierung von Biogasanlagen für Ingenieure – Band I

Gerhard Langhans · Frank Scholwin ·
Michael Nelles

Handbuch zur Bilanzierung von Biogasanlagen für Ingenieure – Band I

Grundlagen und Methoden für die
Bewertung und Bilanzierung in der Praxis

Gerhard Langhans
Dresden, Deutschland

Frank Scholwin
Weimar, Deutschland

Michael Nelles
Rostock, Deutschland

ISBN 978-3-658-27338-5 ISBN 978-3-658-27339-2 (eBook)
<https://doi.org/10.1007/978-3-658-27339-2>

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Vieweg

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, ein Teil von Springer Nature 2020

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von allgemein beschreibenden Bezeichnungen, Marken, Unternehmensnamen etc. in diesem Werk bedeutet nicht, dass diese frei durch jedermann benutzt werden dürfen. Die Berechtigung zur Benutzung unterliegt, auch ohne gesonderten Hinweis hierzu, den Regeln des Markenrechts. Die Rechte des jeweiligen Zeicheninhabers sind zu beachten.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag, noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Lektorat: Dr. Daniel Fröhlich

Springer Vieweg ist ein Imprint der eingetragenen Gesellschaft Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH und ist ein Teil von Springer Nature.

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Abraham-Lincoln-Str. 46, 65189 Wiesbaden, Germany

Vorwort

In Forschung und Beratung rund um die komplexe Biogastechnologie treten in allen Arten und Größen von Biogasanlagen immer wieder technologische Herausforderungen auf, von denen wir überzeugt sind, dass sie bereits ingenieurtechnisch gelöst worden sind. Wir haben nur immer wieder das Problem, dass weder in der Fachliteratur noch im Internet genau diese Lösungen zu finden sind. Die Fachliteratur gibt in der Regel einen guten Überblick und bietet theoretische Lösungen – die Praxis braucht aber zur Anwendung der globalen Formeln zusätzlich einige Parameter, die entweder außerordentlich aufwendig und mit großen Fehlerrisiken hergeleitet werden müssen oder erst in der Praxis gemessen werden müssen. Dokumentierte Erfahrungswerte fehlen oft oder sind nicht auffindbar.

Vor diesem Hintergrund sind wir außerordentlich froh, dass Dr. Gerhard Langhans in über 40 Jahren Biogaspraxis mit fast allen denkbaren ingenieurtechnischen und prozessbiologischen Herausforderungen der Biogasgewinnung in den meisten Anwendungsfeldern von der Güllebiogasanlage über die Nahrungsmittelindustrie, die Restabfallvergärung bis zur Abwasserreinigung konfrontiert wurde. Er hat sich aber nicht nur mit der konkreten Problemlösung auseinandergesetzt, sondern seine Lösungen und Erfahrungen akribisch gesammelt und damit einen einmaligen Erfahrungs- und Datenschatz aufgehäuft. Es ist uns eine unheimlich große Freude, ihn bei der Dokumentation dieses Schatzes in Buchform begleiten zu dürfen. Besonderer Dank gilt an dieser Stelle auch Angela Clinkscales und Esteban Rodriguez, die in mühsamer Kleinarbeit Texte, Tabellen und Abbildungen aus dem praktischen Leben in das erforderliche Format umgesetzt haben.

Aus der Datensammlung sind über die Jahrzehnte Nomogramme, Parametersammlungen und Formeln mit einer weiten Gültigkeit entstanden, die immer die praktische Anwendung der Erkenntnisse für die Anlagentechnologie und den Anlagenbetrieb im Blick haben. Damit wird das vorliegende Buch sowohl für Praktiker als auch Wissenschaftler den „schon immer“ gesuchten Zusammenhang beinhalten und Anregungen geben, bisher nur kaum bekannte Zusammenhänge als Erklärung für beobachtete Phänomene im Anlagenbetrieb zu verwenden.

Eine Vielzahl von Fachbüchern und Leitfäden widmet sich der Methodenbeschreibung zur Erfassung von Messgrößen auf Biogasanlagen – Gerhard Langhans geht weit darüber hinaus, indem er klar die praktische Anwendbarkeit und Interpretation der Messgrößen fokussiert und Schlussfolgerungen zur Zuverlässigkeit von Bewertungsmethoden in der Praxis ableitet.

Wir gehen davon aus, dass das Buch der international im Auftrieb befindlichen Biogastechnologie einen zusätzlichen Schub geben kann, um Fehlplanungen zu vermeiden und neue Märkte auf einer noch besseren technologisch-prozessbiologischen Basis zu erschließen. Insbesondere die in einigen Ländern zurückgehende Förderung des Biogasanlagenbaues oder -betriebes stellt höhere Anforderungen an die Wirtschaftlichkeit und Optimierung von bestehenden Biogasanlagen. Viele der hier zusammengefassten Erkenntnisse lassen sich auf Bestandsanlagen übertragen und werden einen Beitrag zur Meisterung von bestehenden Herausforderungen leisten. Die neue Generation von Biogasanlagen in allen Leistungsklassen muss effizienter sein, einen sicheren Anlagenbetrieb gewährleisten und die Amortisation der Investitionen ermöglichen.

Die Biogastechnologie ist ein wesentlicher Baustein der erneuerbaren Energien und des Klimaschutzes durch sinnvolle Nutzung vorhandener Reststoffe und Abfälle zur Bereitstellung von Wärme, Strom und Kraftstoff sowie zur vollständigen Kreislaufschließung der immer wichtiger werdenden Pflanzennährstoffe. Diese Rolle wird die Technologie auf absehbare Zeit behalten, das internationale Ausbaupotenzial ist enorm.

Frank Scholwin
Michael Nelles

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Hinweise zur Benutzung	1
1.1	Einführung	1
1.2	Ziele und Inhalt	3
1.3	Hinweise zur Benutzung	4
1.4	Verwendung von Einheiten und Synonymen in der Biogastechnologie in Abfallwirtschaft, Abwasserbehandlung und Landwirtschaft	5
2	Allgemeine Grundlagen	9
2.1	Einführung	9
2.2	Stoffwerte für die Prozessanalyse	10
2.2.1	Basisdaten relevanter Atome und Moleküle	11
2.2.2	Die Löslichkeit von Prozessgasen in wässrigen Medien	11
2.2.3	Dissoziation in wässrigen Medien	14
2.2.4	Salzgehalt und Leitfähigkeit in wässrigen Medien	22
2.2.5	Feuchte Gase	24
2.2.6	Die rheologischen Eigenschaften von Gärsubstraten, Fermenterinhalt und Gärresten	34
2.2.6.1	Grundlagen zur Definition und Bedeutung rheologischer Medieneigenschaften	34
2.2.6.2	Die Rheologie bio-organischer Suspensionen	39
2.2.6.3	Die Bedeutung der Viskosität für Prozessmodellierung sowie Dimensionierung biotechnologischer Prozesse	42
2.2.6.4	Blasenaufstieg und Gas-hold-up	45
2.2.6.5	Wechselwirkung von Viskosität und Diffusion sowie Stoffübergang	49
2.2.6.6	Auswirkungen der Viskosität auf Stoff- und Wärmetransport	51
2.2.6.7	Sedimentation in viskosen Gärmedien	52

2.2.6.8	Die Druckverluste der Rohrströmung viskoser Medien	54
2.2.6.9	Viskositätseinfluss auf die Auswahl der Rührsysteme und ihre Leistungsaufnahme	56
2.3	Hinweise zu Verfahrenstechnik und Bilanzierung des Wärmehaushalts von Vergärungsanlagen.	61
2.3.1	Bakterieller Stoffwechsel und biochemische Wärmetönung	61
2.3.2	Bilanzierung und Berechnung des erforderlichen Wärmeeintrags für die Substraterwärmung auf Prozesstemperatur	62
2.3.3	Wärmeverluste	66
2.3.3.1	Konvektive Reaktorwärmeverluste	66
2.3.3.2	Wärmeabtrag durch das Biogas.	71
2.3.4	Hygienisierung, Sterilisation und Trocknung/Verdampfung sowie Abkühlung	74
2.4	Prozessbiologische Grundlagen.	76
2.4.1	Synergistische und antagonistische Reaktionen innerhalb der anaeroben Stoffwechselkette	76
2.4.2	Der Einfluss von Substrat und Milieubedingungen auf die anaerobe Prozessdynamik	78
2.4.2.1	Stoffwechselkette und Abbaupfade.	79
2.4.2.2	Besonderheiten von Hydrolyse und Versäuerung	80
2.4.2.3	Abbau der Stoffwechselprodukte aus der Hydrolyse	83
2.4.3	Thermodynamik des biologischen Prozesses.	83
2.4.4	Experimentelle Arbeiten zur Bestimmung von Bakterienwachstum und Biomasseerträgen	86
3	Der anaerobe Stoffwechsel und Methoden seiner mathematischen Beschreibung	99
3.1	Einführung	99
3.2	Die stöchiometrische Erfassung des anaeroben Stoffwechsels	100
3.2.1	Die Bilanzierung der Biogasbildung ohne Berücksichtigung des Substratabbaus.	100
3.2.1.1	Substratspezifische Gasertragswerte aus Gärtesten	100
3.2.1.2	Die Massenbilanzgleichungen des stationären Gasbildungsprozesses auf der Basis von Gärtestergebnissen	104
3.2.1.3	Methanäquivalentbestimmung aus dem CSB-Umsatz des metabolisierten Substratanteils.	105
3.2.1.4	Die Massenbilanzgleichungen des stationären Gasbildungsprozesses unter Verwendung des Methanäquivalents für den umgesetzten CSB	106

3.2.2	Die modellmäßige Abbildung des anaeroben Stoffumsatzes.	109
3.2.2.1	Die BUSWELL-Stöchiometrie auf Basis der substratspezifischen Bruttosummenformeln	109
3.2.2.2	Die CSB-Bestimmung für Gärsubstrate	122
3.2.2.3	Zusammenführung von CSB- und BUSWELL- Stöchiometrie zu einem statistisch auswertbaren Modellansatz	131
3.2.2.4	Hydrolysezwischenprodukte und Gesamt-Biogas	134
3.3	Alternative Methoden der Gasertragsbestimmung	156
3.3.1	Weender-Analyse	157
3.3.2	Weißbach-Formel	167
3.3.3	Sonstige Bilanzierungsansätze	169
4	Beschreibung des Stoffverhaltens im Fermenter	177
4.1	Die Bilanzierung von Prozessparametern	177
4.1.1	Nährstoffgehalte der Gärsubstrate	177
4.1.2	Der Nährstoffbedarf der anaeroben Biozönose	186
4.1.3	Abschätzung des Gärrest-Düngewertes	194
4.1.4	Stickstoff und Schwefel im anaeroben Prozess	198
4.1.4.1	Stickstoff im anaeroben Prozess	199
4.1.4.1.1	Analytischer Nachweis	199
4.1.4.1.2	Alkalinität und pH-Wert im Gärmedium in Abhängigkeit der Ammoniumkonzentration	200
4.1.4.1.3	Ammoniaktoxizität	213
4.1.4.1.4	Stickstoffkomponenten im Gärrest	216
4.1.4.1.5	Die Qualität des emittierten Biogases unter Berücksichtigung der chemischen und physikalischen Einflüsse des anorganischen Anteils am Substratstickstoff auf die Fixierung von Kohlenstoffdioxid im Gärmedium	221
4.1.4.2	Einfluss des Substratschwefels auf den Gärprozess und die Nutzung des Biogases	225
4.1.4.2.1	Die Schwefelwasserstofftoxizität	225
4.1.4.2.2	Wirkungen auf das bakterielle Mikrohabitat und auf die Biogasqualität	228
4.1.5	Stoffwechselbedingter biochemischer Wasserverbrauch	233
4.1.6	Biomasseertragswerte in Abhängigkeit der substrat- und prozessspezifisch angepassten bakteriellen Zusammensetzung der anaeroben Biozönose	238

4.1.6.1	Methodik zur Bilanzierung der Biomasseertragswerte sowie Problemdiskussion	238
4.1.6.2	Modellierungsansätze zum anaeroben Katabolismus und Anabolismus.	241
4.1.6.3	Näherungen zur Abschätzung des Biomassebildungspotenzials auf Basis der Energiegehalte der Gärsubstrate	264
4.1.7	Energiegehalte des Substrats und Selbsterwärmungspotenzial aus dem Stoffwechsel der anaeroben Biozönose	273
4.1.7.1	Grundlagen des Energiestoffwechsels	273
4.1.7.2	Abschätzung der bio-energetischen Wärmetönung aus Parametern der chemischen Thermodynamik.	278
4.1.7.3	Die Auswirkung der biogenen Eigenerwärmung auf die Fermenterheizung	289
4.2	Massen- und Wärmebilanz unter Berücksichtigung der stoffwechsel- und physikalisch bedingten Masseverluste über die Gasphase	293
5	Hydraulische Verweilzeit sowie organische Raum- und Schlammbelastung	297
6	Prozessstörungen und Synergien	305
6.1	Prozessstörungen (Hemmungen und Toxizität)	305
6.1.1	Wichtige Hemmtypen in der Biochemie	306
6.1.2	Beispiele für die Substratabhängigkeit des Bakterienwachstums und Substratumsatzes.	311
6.1.3	Einfluss der Hemmung auf die Substratauslaufkonzentration bei stationärem kontinuierlichem Betrieb	315
6.1.4	Hemmungen und Toxizität im Anlagenbetrieb	316
6.2	Synergien durch Co-Vergärung	320
7	Verzeichnisse und Register	325
7.1	Tabellierte Substratparameter	325
7.2	Biogasbildungspotenzial der nach Branchen sortierten Gärsubstrate in Übersichtsgrafiken	424
	Literatur	431
	Stichwortverzeichnis	453

Abkürzungen, Einheiten, Symbole

A (m ²)	Fläche
a (m ² /m ³)	spezifische Kontaktfläche Gas-Flüssigkeit, Feststoff-Flüssigkeit
aBTM (% BTM)	anorganischer Anteil der Bakterientrockenmasse
ADF	acid detergent fiber. Rückstand aus Zellulose, Lignin und unverdaulichen Nicht-Kohlenhydraten nach Probenbehandlung mit Säure-Detergenzien-Lösung
ADL	acid detergent lignin. Ligninbestimmung als Rückstand nach Probenbehandlung mit Lösungsmitteln und Schwefelsäure
$b_{R,o}$ (kg/(m ³ · d))	organische Raumbelastung
$b_{Schl,o}$ (kg/(kg · d))	organische Schlammbelastung, aktive BTM-Masse, $b_{R,o} = b_{Schl,o} \cdot c_{BTM}$
BTM	Bakterientrockenmasse, BTM = oBTM + aBTM
c (mg/l)	Konzentration
C (kg/(kg · d))	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung
CSB (mg/l)	Chemischer Sauerstoffbedarf [Kaliumdi-chromat-Basis]
c_p (kJ/(kg · K))	spezifische Wärmekapazität
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor. Kontinuierlich gerührter Tankreaktor. Häufig für biotechnische Ver-suche eingesetztes Verfahrensprinzip
D (1/s)	Schergefälle
D (1/h; 1/d)	Auswaschrage (Dilution rate); $D = \dot{V}/V$; Synonym für μ
D_m, D_{turb} (m ² /s)	Diffusionskoeffizienten
e	Elektronen im thermodynamischen System
FM (% OS)	Feuchtmasse

g (m/s ²)	Erdbeschleunigung (9,81 m/s ²)
h (kJ/kg)	spezifische Enthalpie
HEM (%)	Hemmung
HRT (s, h, d)	hydraulische Verweilzeit
H (J)	Enthalpie
H_s (kJ/kg, kJ/m ³)	Brennwert (Index s = superior)
H_i (kJ/kg, kJ/m ³)	Heizwert (Index i = inferior), Brennwert abzüglich der Verdampfungsenthalpie des bei der Verbrennung gebildeten Reaktionswassers (z. B. für Methan: $H_s = 11,06$ kWh/N m ³ ; $H_i = 10$ kWh/N m ³)
Hu (kJ/kg, kJ/m ³)	Heizwert (veraltet für H_i)
I (mg/l)	Konzentration des Toxikanten
k (kg/(kg · d))	allgemein: spezifische Reaktionsgeschwindigkeit; Umsatzgeschwindigkeit; Bildungsgeschwindigkeit
k (W/(m ² · K))	spezifischer Wärmeübertragungskoeffizient
k_d (kg/(kg · d))	endogene mikrobielle Zerfallsrate; in der Literatur häufig auch „b“. $k_d = m_D \cdot Y_{X/S,max}$
k_L (m/h)	spezifischer Stoffübergangskoeffizient
kum	kumulativ
K_M (mg/l)	Monod Halbgeschwindigkeitskonstante
K_I (mg/l)	Hemmungskoeffizient
L (m)	Länge
LTM	Lösliche Trockenmasse; LTM = TM – STM
m (kg)	Masse
\dot{m} (kg/s, kg/h)	Massenstrom
m_D (1C-mol S/(1C-mol BTM·h))	Substratverbrauch für den Erhaltungsstoffwechsel
m_G (kJ/(1C-mol BTM · h))	Bedarf an Gibbs' Energie für den Erhaltungsstoffwechsel
NDF	neutral detergent fiber. Gesamtheit der pflanzlichen Zellgerüstsubstanzen als Probenrückstand nach Kochen in neutraler Detergenzienlösung
oBTM (% BTM)	organische Bakterientrockenmasse, Anteil der BTM
OS	Originalsubstanz
oTM (% TM)	Anteil organischer Trockenmasse in der Trockenmasse (Glühverlust)
p (bar)	Druck
P (W, kW)	Leistung
Q (m ³ /s, m ³ /h)	Volumenstrom
\dot{Q} (kJ/s, kJ/h, kWh/h)	Wärmestrom, thermische Leistung
q (kJ/mol)	molarer stoffspezifischer Energiegehalt

r (kJ/kg, kWh/t)	spezifische Verdampfungsenthalpie
\dot{r} (kg/(m ³ · h))	volumenspezifischer Massenstrom
r_S (kg/(m ³ · d))	volumenspezifischer Substratumsatz, (= $v_S \cdot X$)
r_X (kg/(m ³ · d))	volumenspezifische Biomassewachstums- geschwindigkeit, (= $\mu \cdot X$)
STM	suspendierte Trockenmasse
T (K)	absolute Temperatur (= -273,15 K)
t (°C)	Temperatur; Temperaturdifferenz = Δt [K]
TAC (mmol/l, mg/l)	Total Anorganic Carbon (im deutschen Sprachge- brauch), Total Alkaline Capacity (internationaler Sprachgebrauch)
TKN (mg/l)	Kjeldahl-Stickstoff, Konzentration
TOC (g/kg · TS)	organischer Gesamtkohlenstoff
TM (w/w-%)	Trockenmasse (Abdampfrückstand bei 105 °C)
TS (w/w-%)	Trockensubstanz
V (m ³)	Volumen
\dot{V} (m ³ /s; m ³ /h; m ³ /d)	Volumenstrom
VS (w/w-% TM)	Glühverlust; Synonym für oTM
VSS (w/w-% STM)	Glühverlust des suspendierten Feststoffs
v, w (m/s)	Geschwindigkeiten
v_S (kg/(kg · d))	massenspezifischer Substratumsatz, (= $\mu_{\max}/Y_{X/S}$)
Y (kg/kg, m ³ /kg)	Ertrag
X (kg/m ³)	Biomassekonzentration
x (kg H ₂ O/kg tr. Gas)	spezifischer Feuchtegehalt im Gas
η (Ns/m ²) \equiv Pas	dynamische Viskosität
η^* (Ns/m ²) \equiv Pas	scheinbare dynamische Viskosität $\eta^* \approx \tau_{\text{Wand}}/D$ für einendurch Wandschubspannung, Schwerkraft und Temperatur definierten Messpunkt
θ (h, d)	hydraulische Verweilzeit (= $1/D$)
θ_c (h, d)	Biomasse- (Schlamm-) Verweilzeit
λ (W/(m·K))	Wärmeleitfähigkeit
μ (kg/(kg · d))	spezifische bakterielle Wachstumsrate
ψ ((N)vol.-%)	Volumenanteil von Gaskomponenten (für zwei- atomige Gase, identisch mit Molanteil)
ρ (kg/m ³)	Dichte
ν (m ² /s)	kinematische Viskosität; $\nu = \eta/\rho$
τ (Pa)	Schubspannung

Weitere Indizes

G

Gas

L

Liquid, Flüssigkeit

met

metabolisiert

S

Substrat

Schl

Schlamm, Bakterientrockenmasse

EXCEL, WORD, SOLVER

geschützte Warenzeichen der Microsoft Corporation



1.1 Einführung

Die gezielte Gewinnung von Biogas basiert auf einem biochemischen Prozess, der von einer Vielzahl von Mikroorganismen in verschiedenen Prozessstufen realisiert wird. Der Betrieb und die Optimierung einer Biogasanlage erfordern ein Grundwissen über die Wechselwirkungen zwischen Verfahrenstechnik, Prozessführung und verfahrenstechnischen Prozessparametern.

Seit etwa 200 Jahren wird die mikrobiologische Forschung mit exakten wissenschaftlichen Methoden betrieben und auf weite Bereiche ausgedehnt. Es entwickelte sich im 20. Jahrhundert die biotechnologische Behandlung von kommunalen und industriellen Abwässern mit dem Schwerpunkt bei aeroben Verfahren. Diese bieten die Möglichkeit, gelöste organische Verunreinigungen, die mittels chemisch-physikalischer Methoden nur unter hohem technologischem und Kostenaufwand entfernt werden können, über den aeroben bakteriellen Stoffwechsel abzubauen und die im Ergebnis dieses Prozesses wachsende Bakterienbiomasse als suspendierten Feststoff mit verhältnismäßig einfachen mechanischen Verfahren abzutrennen.

Mit Erfolg wird seit Langem praktiziert, die im Vergleich zu dem Abwasserstrom wesentlich geringeren Mengen nach der Reinigung abgetrennten aeroben Überschussschlamm durch anaerobe Behandlung weiter zu reduzieren (McCarty 1982). Stoffwechselbedingt werden nur in der Größenordnung von ca. 5 % der abgebauten Organikmasse anaerobe Bakterienzellen synthetisiert, während über 90 % als anaerober Stoffwechselabfall Biogas freigesetzt werden. Dieses enthält mindestens 50 % Methan, dessen Energieinhalt von anaeroben Mikroorganismen nicht weiter umgesetzt werden kann, sodass neben dem Vorteil der Masseverringerung noch ein effizient thermisch nutzbarer Energieträger bereitgestellt wird.

Die verbleibende Restfeststoffmasse aus der anaeroben Überschussschlammbehandlung setzt sich dann überwiegend nur noch aus dem biologisch nicht abbaubaren anorganischen Masseanteil und der geringen Menge neu gebildeter anaerober Bakterienzellen zusammen.

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurde aufgrund der Energieverknappung alternativ für aerobe Behandlungsprozesse versucht, die Vergärung auch auf pumpfähige Flüssigschlämme wie Fäkalien und Stallabgänge der industriellen Massentierhaltung (Güllen) einzusetzen (Baader 2011; Rudolph 2011; Jensen 2011).

Gleichzeitig liefen Überlegungen, die bei der verschärften Umweltschutzgesetzgebung nicht mehr mögliche Deponierung unbehandelter Organik sowie die verteuerte Kompostierung durch anaerobe Technologien abzulösen bzw. in Kombination zu betreiben.

Hauptproblem war dabei die Überführung heterogen zusammengesetzter schüttfähiger, organikhaltiger Abfälle in ein anaerob behandelbares Substrat.

Seit der letzten Dekade des 20. Jahrhunderts erfolgte durch die stimulierende Wirkung der Erneuerbare Energien Gesetzgebung „EEG“ in Deutschland und in ähnlicher Weise auch in anderen Ländern eine Fokussierung auf abfallwirtschaftliche und landwirtschaftliche Biogasanlagen und die Vergärung nachwachsender Rohstoffe mit einseitiger Orientierung in Zielstellungen, Forschung und Erfahrungsrückfluss auf die Spezifik dieser Anlagen.

Seit dem letzten Jahrhundert wurden wesentliche wissenschaftliche Durchbrüche erzielt bezüglich des Verständnisses der komplexen anaeroben Stoffwechselfvorgänge und ihrer verfahrenstechnischen Modellierung. Ein umfangreicher Fundus an wissenschaftlicher Fachliteratur bildet eine belastbare Basis für die weitere Klärung noch hypothetischer Vorstellungen über die Möglichkeiten der Optimierung des anaeroben Prozesses für seine effiziente industrielle Nutzung.

Bei der Realisierung und im praktischen Betrieb von Vergärungsanlagen zeigen sich jedoch vielfach noch erhebliche Defizite bezüglich der Anwendung verfügbarer wissenschaftlicher Grundlagen für die Prozessgestaltung, Technologieoptimierung, Verfahrensführung und Ergebnisbewertung.

Wesentliche Ursache für diese Diskrepanzen zwischen vorhandenem verfahrenstechnischem und mikrobiologischem Grundlagenwissen sowie vielfach empirischer Erfahrung mit dem anaeroben Prozess auf „Trial-and-Error“-Basis ist die Komplexität der fachlichen Zusammenhänge,

- die zum einen ein Verständnis des anaeroben Energie- und Baustoffwechsels und der in verwirrender Weise synergistischen-antagonistischen Beziehungen aufeinander angewiesener Bakteriengruppen im Rahmen des Abbaus unterschiedlicher organischer Substrate erfordert
- und andererseits schwer überschaubare chemisch-physikalische Abhängigkeiten innerhalb des feuchten anaeroben Milieus zu berücksichtigen hat, die den interbakteriellen Stofftransport steuern und makroskopisch die Prozessstabilität sowie die Qualität und Quantität der gasförmigen Emissionen und des Gärrestes beeinflussen.

In der Regel fehlen dem Praktiker die experimentellen und analytischen Möglichkeiten, relevante Abhängigkeiten seines zu betreibenden Gärprozesses von mikrobiologischen und stofflichen Parametern gezielt nachzuvollziehen oder versuchstechnisch abzubilden.

Das zeitaufwendige Zusammentragen von in der Literatur weitläufig verteilten Angaben zu Prozess- und Substratparametern und der Abgleich ihrer Relevanz zu den aktuellen Bedingungen in der eigenen Anlage übersteigt in der Regel die Kapazität der begrenzt verfügbaren personellen, finanziellen und materiellen Ressourcen eines Anlagenbetreibers oder Anlagenherstellers.

Damit existiert eine Vielzahl individueller Einzelerfahrungen zu Substrateinsatz und Prozessführung, die nicht objektiv auf Basis der wissenschaftlichen Grundlagen des anaeroben Prozesses abgeglichen werden und häufig mit hohem Risiko für andere Konzepte als Grundlage der Auslegung neuer Vergärungsanlagen dienen, ohne den Einfluss geänderter stofflicher und verfahrenstechnischer Parameter sicher bewerten zu können.

In gleicher Weise sind Genehmigungsverfahren und Garantienachweise vielfach erschwert durch nicht exakte oder mehrdeutige Darstellung wesentlicher Kennwerte in ihren normgerechten Einheiten und durch den Mangel an stofflichen sowie physikalischen bzw. chemischen Parametern bzw. Gültigkeitsbedingungen in einer für den spezifischen Anwendungsfall des anaeroben Prozesses aufbereiteten Form.

Mitunter besteht die Notwendigkeit, für neu entwickelte verfahrenstechnische und technologische Produktionskonzepte, die Behandlung und Verarbeitung noch nicht existierender organischer Reststoffe und Abfallströme zu modellieren. Dies kann erforderlich sein, um die Realisierbarkeit der gesamten neuen Produktionskette einschließlich Abproduktverwertung zu prüfen und ökonomisch zu bewerten. Oftmals existieren in diesen Fällen noch keine belastbaren stofflichen Proben zu erwartender Abfälle für eine analytische sowie experimentelle Untersuchung. Dann müssen aufgrund theoretischer Annahmen Stoffparameter abgeleitet werden, um näherungsweise Behandlungstechnologien abzubilden und zu optimieren. Dazu ist es notwendig, mit effektiven Methoden anhand einer Vielzahl variiertes Parameter eine komplexe Ursachen-Wirkungs-Matrix zu erarbeiten, die belastbare Prozessführungskonzepte eingrenzt und damit zur weiteren Entscheidungsfindung auf der Basis bestmöglichen Wissens beiträgt.

1.2 Ziele und Inhalt

Das vorliegende Buch soll helfen, die Lücke zwischen der schwierigen Nutzung vorhandener wissenschaftlicher Grundlagen für die kurzfristige Lösung praktischer Herausforderungen in der Praxis zu überbrücken. Es soll eine Hilfestellung sein für den Arbeitsalltag von Anlagenbetreibern, Prozessingenieuren und Behörden bei der Beschäftigung mit den komplexen Fragen der anaeroben Prozessführung.

Dazu wurden spezifisch für die Fragen der anaeroben Prozessführung aufbereitete wissenschaftliche Grundlagen aus der jahrzehntelangen Arbeit eines Fachexperten zusammengetragen. Die Grundlagen wurden dabei verallgemeinert, in den Kontext von

Erfahrungswerten gestellt und für die praktische Anwendung aufbereitet, um rationell Abschätzungen von verfahrenstechnischen Parametern und chemisch-physikalischen Stoffwerten zu ermöglichen.

Natürlich können diese Verallgemeinerungen im Einzelfall zu einer Streuung der Ergebnisse führen. Die gewählten Darstellungen gestatten jedoch eine Bewertung der bestehenden Unsicherheiten bei der Anwendung.

Sind Verfahrensdaten aus bestehenden Anlagen oder labortechnischen Testreihen verfügbar, lässt sich mit den hier zusammengetragenen biotechnologischen sowie chemischen-physikalischen Abhängigkeiten der Einfluss geänderter Prozessparameter auf die vorhandenen Ergebnisse modellieren.

Selbstverständlich kann auch dieses Buch bei der Vielschichtigkeit der Einflussgrößen auf den anaeroben Prozess nicht alle Antworten auf alle spezifischen Fragen geben. Es wird jedoch helfen, die Beschäftigung mit der Materie zu erleichtern, und insbesondere ermöglichen, das umfangreich vorhandene profunde empirische Wissen aus der Anlagenbetriebserfahrung in einen verallgemeinerten fachlichen Rahmen einzuordnen und damit in seinen Ergebnissen und Auswirkungen besser bewertbar zu machen.

Ein umfangreiches Literaturverzeichnis ermöglicht zudem bei Bedarf ein Quellenstudium, wobei insbesondere Wert darauf gelegt wurde, für wesentliche Verfahrensgrundlagen die erstveröffentlichten Originalarbeiten der Autoren zu nutzen und zu zitieren. Nur in diesen Dokumenten findet man in der Regel eine Darstellung der vielschichtigen Nutzungsmöglichkeiten neuer Erkenntnisse zur Bearbeitung unterschiedlicher Problemstellungen und eine Diskussion zu erwartender Ergebnisrelevanz sowie zu Vertrauensgrenzen und Unsicherheiten infolge zu treffender Vereinfachungen bei den theoretischen Herleitungen.

Spätere Folgebeiträge zitieren überwiegend nur noch die für die spezielle fachliche Fragestellung angepasste und aufbereitete Basistheorie, was die Bewertung der Ergebnisse bezüglich der Gültigkeit und Übertragung auf neue Aufgaben und Randbedingungen erschwert.

Umfangreiches Datenmaterial zu den für die Darstellung der Zusammenhänge verwendeten Stoffwerten einer großen Anzahl potenzieller Gärsubstrate ist im Anhang verfügbar.

1.3 Hinweise zur Benutzung

In diesem Buch wird häufig das Excel-Tool zur Trendlinienermittlung genutzt, um über Regressionsanalysen aus diskreten Einzelwerten funktionelle Zusammenhänge zu ermitteln, die dann in Berechnungsalgorithmen übernommen werden können.

Bei Aufruf der Trendoption in den Diagrammdarstellungen der Einzelwerte präsentiert Excel standardmäßig die ermittelte Trendfunktion mit zwei bzw. drei Nachkommastellen bei den Koeffizienten und Exponenten, um Übersichtlichkeit und Lesbarkeit zu gewährleisten.

Nutzt man zur Verifizierung des Regressionsergebnisses diese Gleichungen, um die Ausgangswerte nachzurechnen, erhält man in der Regel beträchtliche Abweichungen

des Rechenwertes vom Ausgangswert. Die Ursache liegt in der minimierten Anzahl der dargestellten Nachkommaziffern der standardmäßig generierten Formel, die nicht der internen hohen Rechengenauigkeit von Excel entspricht. Diese Rundungen für die Formeldarstellungen in den Diagrammen führen beim Kopieren der Funktionen in einen Rechenalgorithmus zu teilweise signifikanten Ergebnisfehlern.

Deshalb werden die Ziffern der Trendgleichungen auf mindestens acht Nachkommastellen oder mehr formatiert, bis die Stellenanzahl eine für die weitere Formelnutzung ausreichende Rechengenauigkeit gewährleistet.

Sämtliche aus Excel-Diagrammen extrahierte Regressionsgleichungen werden in der beschriebenen Ziffernformatierung präsentiert.

Unter Verwendung der Hard- und Software der neueren Generation können Formeln und Stoffwerte direkt aus dem Druck gescannt und zur Weiterverarbeitung unter Excel und Word eingesetzt werden. Dazu sind die Regressionsformeln neben der Textversion in mathematischer Nomenklatur in den Ursprungsdiagrammen in Excel-konformer Schreibweise dargestellt und formatiert.

Für zitierte Markennamen wie WINDOWS, EXCEL, WORD, WIKIPEDIA, etc. ist zu beachten, dass sie rechtlich geschützt sind und nicht frei verwendet werden dürfen. Im weiteren Text wird darauf nicht mehr gesondert hingewiesen.

1.4 Verwendung von Einheiten und Synonymen in der Biogastechnologie in Abfallwirtschaft, Abwasserbehandlung und Landwirtschaft

Die Qualitätsbewertung für Biogasanlagen basiert übergreifend sowohl auf verfahrenstechnisch-technologischen Parametern als auch auf biochemischen Kennwerten, die eine analytisch-stoffliche Definition der Gärsubstrate und Gärprodukte erfordern.

Insbesondere im Sprachgebrauch für den Betrieb landwirtschaftlicher Biogasanlagen mit Einsatz nachwachsender Rohstoffe als Substrate lassen sich im Vergleich zu industriellen Biogasanlagen historisch gewachsene Unterschiede in der terminologischen Beschreibung gleicher Analysenmethoden als auch in den analytischen Bewertungsstandards feststellen.

Um bei den entsprechenden Qualitätsparametern von der gleichen Bewertungsbasis auszugehen, ist eine vergleichende Gegenüberstellung der zuordenbaren Begriffe und Methoden erforderlich (s. nachfolgende Tabelle).

Die Analysenmethoden der anaeroben Abwasserreinigung und industriellen Biotechnologie/Abfallwirtschaft basieren weitgehend auf den für die Abwassertechnik entwickelten Summenparametern für organische und anorganische Inhaltsstoffe, deren Palette bedarfsweise erweitert und verfeinert wurde.

Im Agrarbereich liegt ein Schwerpunkt der stofflichen Untersuchungen bei der energetischen Bewertung auf der Basis einer Verdaulichkeitsanalyse der eingesetzten Biomassen.

Außerdem spielen Nährstoffe und Düngewerte aus der Bodenkunde eine wesentliche Rolle.

Parameter	Agrochemischer Bereich	Industrielle Biotechnologie
Anorganische analytische Parameter	<p>NH₄, NH₃, NO₂, NO₃</p> <p>Gesamt-N als Summe aller Stickstoffkomponenten</p> <p>Viele Elemente werden als Molekül erfasst</p> <p>Umrechnungsfaktor molare Masse</p> <p>Element : Molekül (Ion)</p> <p>N : NH₄ 0,7765 : 1</p> <p>N : NH₃ 0,8225 : 1</p> <p>N : NO₂ 0,3045 : 1</p> <p>N : NO₃ 0,2259 : 1</p> <p>S : H₂S 0,9409 : 1</p> <p>Mg : MgO 0,6031 : 1</p> <p>P : P₂O₅ 0,4363 : 1</p> <p>P : PO₄ 0,3216 : 1</p> <p>Ca : CaO 0,7147 : 1</p> <p>K : K₂O 0,8301 : 1</p> <p>S, H₂S</p> <p>Cl</p> <p>Fe, Mn, Ni, Co, Mo, W, Cu, Zn, Se, B, Hg, Pb, As, Cd</p> <p>C : N – Verhältnis</p> <p>Säure-/Basenkapazität</p>	<p>NH₄-N; NH₃-N</p> <p>TKN (Total Kjeldahl Nitrogen bzw. Gesamtstickstoff) Anmerkung: Sauerstoffhaltige N-Verbindungen sind unter anaeroben Bedingungen kaum vorhanden, da sie durch Denitrifikationsprozesse zu gasförmigem Stickstoff reduziert werden</p> <p>Mg</p> <p>P</p> <p>Ca</p> <p>K</p> <p>Na</p> <p>S, H₂S</p> <p>Cl</p> <p>Fe, Mn, Ni, Co, Mo, W, Cu, Zn, Se, B, Hg, Pb, As, Cd</p> <p>C : N – Verhältnis</p> <p>Säure-/Basenkapazität</p>
Summenparameter	<p>TM (Trockenmasse, auch Trockensubstanz TS)</p> <p>Rohasche CA oder XA</p> <p>oTM (organische Trockenmasse, auch organische Trockensubstanz oTS)</p> <p>CSB Chemischer Sauerstoffbedarf</p> <p>Essigsäureäquivalent</p> <p>FOS/TAC Stabilitätskriterium für Fermentation</p> <p>Rohfett CL oder XL (Summe aller lösungsmittelextrahierbaren Stoffe)</p> <p>Rohfaser CF oder XF</p> <p>Rohprotein CP oder XP Summe aller Stickstoff enthaltenden Komponenten</p> <p>N · 6,25 = pflanzliches Rohprotein (auch Einzellerbiomasse)</p> <p>N · 6,38 = tierisches Rohprotein</p> <p>Faktoren gelten nur als Mittelwert bei 16 % N (Pflanze) bzw. 15,7 % N (Tier) im Protein</p> <p>Fehler in der Bilanzierung sind dadurch möglich</p>	<p>TM, TR (Trockenmasse, auch Trockenrückstand, manchmal steht TM für suspendierte TM ohne gelöste Anteile)</p> <p>Glührückstand aTM = (TM – oTM)</p> <p>oTM, OTM (organische Trockenmasse)</p> <p>CSB</p> <p>Relation CSB – Brennwert</p> <p>Summe wasserdampfächtiger Fettsäuren</p> <p>Essigsäureäquivalent</p> <p>„N“ = TKN – Ammoniumstickstoff[N bezeichnet den organisch gebundenen Stickstoffanteil am Gesamtstickstoff; s. ► Abschn. 3.3.1, ► Abschn. 4.1.4.1]</p> <p>Salzgehalt = Glührückstand, aTM</p> <p>Abhängigkeit Salzgehalt – Leitfähigkeit</p>
Organischer Stoffumsatz	<p>Verdaulichkeitsanalyse, z. B. Weender, van Soest</p> <p>Futterwertzahl</p> <p>Energiegehalt (NEL = Nettoenergie – Laktation)</p> <p>Weißbach-Formel auf der Basis der fermentierbaren organischen Trockensubstanz fOTS</p> <p>Kalkulationsvorschrift nach BOKU Wien</p>	<p>oTM – Abbaugrad [η_{oTM}]</p> <p>Bestimmung über Gärtest [VDI 4630]</p> <p>Berechnung nach stoffspezifischen Elementaranalysen</p>

Die Unterschiede bei der analytischen Bestimmung und der Ergebnisdarstellung der Hauptnährstoffe für Fermentationsprozesse oder als Düngewert gebende Bestandteile in Wirtschaftsdüngern sowie Gärresten sind bei der Messwertinterpretation besonders zu beachten.

Während im industriellen Bereich die elementare Darstellung überwiegt, findet sich im Agrarbereich neben dieser Betrachtung z. B. bei der Deklaration von Mineraldüngern (N, P, K-Dünger) häufig eine Dokumentierung der Nährstoffe in Form ihrer leichter pflanzenverfügbaren Oxide¹:

- Gesamtstickstoff (N)
- Schwefel (S)
- Sulfatschwefel ($\text{SO}_4\text{-S}$)
- Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$)
- Phosphor (P_2O_5)
- Phosphor (PO_4)
- Kalium (K_2O)
- Magnesium (MgO)
- Kalzium (CaO)

Mit Ausnahme von Stickstoff, Ammoniumstickstoff und Schwefel, bei denen generell die elementare Schreibweise bevorzugt wird, findet sich für Phosphor, Kalium und weitere Nährstoffe die Oxiddarstellung. Dabei wird der Phosphorgehalt sowohl als Phosphorpentoxid als auch Orthophosphat interpretiert. Der Logik der Darstellung folgend, sollten für diese Elemente die in der Klammer gegebenen Oxidmassen analysiert worden und als Prozent der Originalsubstanz bzw. Trockenmasse dargestellt sein. Der darin enthaltene wertgebende Elementanteil wäre folglich im Verhältnis der Element- zur Oxidmasse geringer (Tab. 1.1).

Von verschiedenen Autoren werden jedoch die o. g. Schreibweisen als in seinem Oxid enthaltener Hauptnährstoff interpretiert, sodass keine Umrechnung gemäß Tab. 1.1 erfolgen darf. Im Zweifelsfall ist somit die Angabe der analysierten Wertstoffkonzentration zu hinterfragen.

¹Gemäß Düngemittelverordnung werden die Nährstoffgehalte der wertgebenden Hauptnährstoffe von Düngemitteln in der Oxidform angegeben. Abweichend davon findet sich z. B. für Stickstoff und Schwefel die Angabe auch in elementarer Form. In gleicher Weise gilt das auch für Spurenelemente und Schwermetalle.

Tab. 1.1 Massenanteil Hauptnährstoff an seiner zugehörigen Oxidmasse

Nährstoffoxid	P ₂ O ₅	PO ₄	K ₂ O	MgO	CaO
Molgewicht Oxid [g/mol]	141,94	94,97	94,2	40,31	56,08
Nährstoff	P	P	K	Mg	Ca
Molgewicht Nährstoffelement [g/mol]	30,97	30,97	39,1	24,31	40,08
Verhältnis wertgebender Nährstoff/wertgebende Nährstoffoxidverbindung [kg/kg]	0,4364	0,3261	0,8301	0,6031	0,7147

2.1 Einführung

Eine besondere Herausforderung bei der Analyse, Darstellung und Berechnung von in der Anaerobtechnik ist die Herleitung und Übertragung von chemischen und physikalischen Grundgesetzen für die Anwendung auf den spezifischen Einsatzfall. Vor diesem Hintergrund werden in Abschn. 1.4 und Kap. 2 des vorliegenden Buches die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten diskutiert, die nachfolgend für die Herleitung spezifischer Zusammenhänge verwendet werden.

Dafür wurden aus einer großen Breite an Grundlagenliteratur Informationen zusammengetragen. Es wird mit einer Übersicht über übliche Einheiten und Synonyme eine Basis gelegt, die eine eindeutige Zuordnung der später verwendeten Formelzeichen sicherstellt. Anschließend werden die wesentlichen physikalischen, biologischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten in ihrer Anwendung für die fachlichen Zielstellungen dieses Handbuchs erläutert.

Eine wichtige Basis der anaeroben Verfahrenstechnik ist die umfassende analytische Spezifizierung der zum Einsatz kommenden Substrate. Die stoffliche Zusammensetzung wird jeweils anhand der Bruttosummenformel dargestellt. Dabei ist zu unterscheiden zwischen der atomaren Zusammensetzung von Molekülen chemisch reiner Einzelstoffe und der aus Elementaranalysen ermittelten (Pseudo-)Bruttosummenformel von Stoffgemischen.

Aus der analytischen Praxis der chemischen Stoffuntersuchung resultiert die eingeführte Darstellung molekularer Zusammensetzungen von Einzelstoffen in der Form $C_nH_aO_bN_cS_dX_e$, die als Grundlage für stöchiometrische Rechnungen sowie Untersuchungen zur Reaktionskinetik und Molekülstruktur dient. Die Anzahl der Kohlenstoffatome dient dabei als ganzzahlige Leitgröße für die Summenformel, während der Anteil der weiteren Atome im Molekül proportional zu den C-Atomen dargestellt wird.

Für Makromoleküle wie beispielsweise Stärke, Zellulose, Eiweiße die aus einer Vielzahl miteinander verknüpfter molekularer Grundbausteine bestehen, wird für die Bearbeitung vieler Aufgabenstellungen nur die Summenformel der Grundeinheit benutzt.

Die ermittelte Pseudo-Bruttosummenformel für Stoffgemische wird in den nachfolgenden Modellierungen insbesondere für die Darstellung der stoffwechselrelevanten C-H-O-Zusammensetzung verwendet. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die heterogene Zusammensetzung solcher Stoffgemische auch Verbindungen enthalten kann, deren C-H-O-Anteil bakteriell nur schwer oder gar nicht metabolisiert werden kann. Stoffe solcher Zusammensetzung müssen dann noch mit einem Umsatzwirkungsgrad η_{oTM} für den biologischen Abbau gewichtet werden.

Außerdem besteht, analytisch bedingt, häufig das Problem, dass die dargestellte Pseudo-Bruttosummenformel sehr hohe C-Atomanteile enthält, um durch diese Vervielfachung möglichst für alle enthaltenen Elemente ganzzahlige Atomanzahlen zu erhalten.

Zur Vereinheitlichung von Modellierungsansätzen empfiehlt sich deshalb bei Bearbeitung spezieller Fragestellungen die Reduzierung aller Bruttosummenformeln auf das 1C-Molekül durch Normierung mit der jeweiligen Anzahl vorhandener C-Atome im Molekül (Abschn. 3.2, Abb. 3.2).

2.2 Stoffwerte für die Prozessanalyse

Für das Verfahrenengineering der Vergärung werden neben den prozesstechnischen Parametern eine Reihe chemisch-physikalischer und thermodynamischer Medienkennwerte benötigt, die im Einzelfall häufig sehr zeitaufwendig aus unterschiedlichen und teilweise widersprüchlichen Quellen zusammenzutragen sind.

Deswegen bietet dieser Abschnitt eine Zusammenstellung immer wieder benötigter Werte in für den einfachen Zugriff aufbereiteter Form, ohne in die theoretischen Grundlagen einsteigen zu müssen. Die erstellten Regressionsgleichungen zur Beschreibung chemischer und physikalischer Zusammenhänge sind auf der Basis verfahrenstechnisch zugänglicher Parameter wie Temperatur und pH-Wert aufbereitet. Ihre Erarbeitung erfolgte in Auswertung der theoretischen Grundlagen unter Einbeziehung der vielfältig benötigten und aus unterschiedlichen Quellen zusammengetragenen und auf ihre Plausibilität geprüften experimentell ermittelten Konstanten und statistisch gesicherten Messwerte.

Weiterführende Literatur zu den wissenschaftlichen Grundlagen wird für die bedarfsweise Vertiefung der Basisinformationen ausgewiesen. In jedem Fall empfiehlt sich für detailliertere allgemeine Informationen das Aufrufen der entsprechenden Suchbegriffe unter „WIKIPEDIA-die freie Enzyklopädie“ bzw. anderer enzyklopädischer Themensammlungen. Im weiteren Textverlauf werden diese als Informationsquelle vorausgesetzt und nicht mehr separat zu Fachthemen aufgeführt; für die wissenschaftlich orientierte Vertiefung sind entsprechende Fachbeiträge und Spezialliteratur heranzuziehen.

2.2.1 Basisdaten relevanter Atome und Moleküle

Eine Reihe wichtiger Elemente und Moleküle, die im Zusammenhang mit der Prozessanalyse und -Bilanzierung immer wieder benötigt werden, sind in Tab. 2.1 definiert und mit ihren Atom- und Molekulargewichten dargestellt.

Ergänzend kann auch Tab. 1.1 berücksichtigt werden.

2.2.2 Die Löslichkeit von Prozessgasen in wässrigen Medien

Während die Löslichkeit von Salzen in der Regel mit steigender Temperatur zunimmt, ist für Gase eine Abnahme zu beobachten. In siedendem Wasser werden gelöste Gase praktisch völlig ausgetrieben. Die Löslichkeit eines Gases ist bei gegebener Temperatur dem Gaspartialdruck über der Flüssigkeit proportional, wobei für Gasgemische wie z. B. Biogase nach dem Gesetz von Dalton der Partialdruck der Einzelkomponente dem Produkt aus (molarem bzw. Volumen-)Anteil Komponente mal Gesamtdruck des Gemisches entspricht. Für Gärreaktoren wird vereinfachend als mittlerer Gesamtdruck im Gärmedium

Tab. 2.1 Häufig in der Modellierung anaerober Prozesse benötigte Atom- und Molekulargewichte. (Quelle: Dietz und Kowalczyk 1977)

Element	Element-symbol	Atom-gewicht g/Mol	Molekül	Summen-formel	Molekular-gewicht g/Mol
Kohlenstoff	C	12	Kohlenstoffdioxid	CO ₂	44
Wasserstoff ¹	H	1	Methan	CH ₄	16
Sauerstoff ¹	O	16	Schwefelwasserstoff	H ₂ S	34
Stickstoff ¹	N	14	Wasser	H ₂ O	18
Schwefel	S	32	Essigsäure	CH ₃ COOH	60
Kalzium	Ca	40,08	Kohlen(stoff)säure	H ₂ CO ₃	62
Chlor	Cl	35,5	Hydrogenkarbonation	HCO ₃ ⁻	61
Natrium	Na	23	Karbonation	CO ₃ ²⁻	60
Kalium	K	39,1	Ammoniak (undiss.)	NH ₃	17
Eisen	Fe	55,9	Ammoniumion	NH ₄ ⁺	18
Phosphor	P	30,97	Natronlauge	NaOH	40
Magnesium	Mg	24,31	Kalilauge	KOH	56,1
–	–	–	Kalziumkarbonat	CaCO ₃	100
–	–	–	Hydroxidion	OH ⁻	17
–	–	–	Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	98,1

¹Diese Elemente kommen nicht elementar vor; nur als Molekül aus zwei Atomen

die Summe aus Reaktorkopfdruck in der Gasphase und statischer Druckhöhe der halben Flüssigkeitssäule des Gärmediums angesetzt:

$$\bar{p}_{\text{gesamt}} = p_{\text{Gas,Kopf}} + \frac{\left(h_L - \frac{v^2}{2 \cdot g}\right)}{2 \cdot 10} \quad (2.1)$$

mit h_L in [m] als gasfreie Flüssigkeitshöhe und dem Druckhöhenäquivalent von einer Atmosphäre gleich ca. 10 m Wassersäule [WS]. Dabei wird der Gesamtdruck in ruhender Flüssigkeit betrachtet. Sind lokale Geschwindigkeiten $v > 0$ gegeben, reduziert sich der wirksame Gesamtdruck entsprechend ($\frac{v^2}{2 \cdot g}$ in Gl. 2.1).

Das sich für eine gegebene Temperatur einstellende thermodynamische Gleichgewicht der Molekülverteilung zwischen Gasphase und gelöstem Anteil in der Flüssigkeit wird nach dem Gesetz von Henry beschrieben.

$$c_s = H_c \cdot \bar{p}_{\text{Komponente}} \quad (2.2)$$

Der Partialdruck der Gaskomponente im Gasgemisch beträgt

$$\bar{p}_{\text{Komponente}} = (\text{Volumenanteil der Komponente } \Psi_i) \cdot (p)_{\text{gesamt}}$$

► Definition

Neben der Beschreibung der Gasvolumenanteile im Gasgemisch als Vol.-% hat sich für geringe Konzentrationen der Begriff ppm (parts per million) aus dem anglo-amerikanischen Sprachgebrauch eingebürgert und steht in dieser Form als Masseanteile [mg/kg].

Als vppm oder ppm(v) wird er jedoch auch für Volumenanteile verwendet anstelle von [ml/m³].

Aus der Definition folgt für ein reines Gas mit 100 Vol.-% Konzentration die Entsprechung

$$100 \text{ Vol.-%} = 1 \text{ Volumenanteil} \hat{=} 100.0000 \text{ vppm}$$

$$\text{Damit gilt } 1 \text{ Vol.-%} = 0,01 \text{ Volumenanteil} \hat{=} 10.000 \text{ vppm}$$

$$0,1 \text{ Vol.-%} = 0,001 \text{ Volumenanteil} \hat{=} 1000 \text{ vppm}$$

Für die Konzentrationsumrechnung eines Gases von [mg/m³] in [vppm] wird

$$1 \text{ vppm} = 1 \text{ mg/kg} \hat{=} 1 \text{ mg/kg} \cdot \rho \text{ [kg/m}^3\text{]} \text{ bzw.}$$

$$1 \text{ mg/kg} \cdot \rho_{\text{Norm}} \text{ [kg/N m}^3\text{]} \cdot (1 \text{ bar}/273,15 \text{ }^\circ\text{C}) \cdot (\text{Gastemperatur}/\text{Luftdruck})$$

Es ergibt sich damit für die häufig im vppm-Bereich emittierten Gase

Ammoniak:	1 ppm NH ₃ $\hat{=} 0,7714 \text{ mg NH}_3/\text{N m}^3 \text{ Gas}$
Schwefelwasserstoff:	1 ppm H ₂ S $\hat{=} 1,52 \text{ mg H}_2\text{S}/\text{N m}^3 \text{ Gas}$
Wasserstoff:	1 ppm H ₂ $\hat{=} 0,0899 \text{ mg H}_2/\text{N m}^3 \text{ Gas}$

Die Henry-Konstante H_c gilt jeweils nur für eine gegebene Temperatur (die geringe Abhängigkeit vom Druck und ggf. vom Salzgehalt des Mediums wird meist vernachlässigt (Schumpe 1993)). In Hinblick auf die signifikante Temperaturabhängigkeit wird deshalb jedoch häufig von einem Henry-Koeffizienten gesprochen.

In der Fachliteratur ist umfangreiches Messmaterial zu Henry-Koeffizienten zu finden, u. a. Sander (1999), Schumpe (1985), Schumpe (1993), Yaws et al. (1999), Mackay und Shiu (1982). Verwirrend sind dabei häufig die unterschiedlich gewählten Definitionen.

Gemäß Gl. 2.2 und in Anlehnung an (Guttenberger und Lux 1989) wird hier der Henry-Koeffizient in der Definition H_c [g/(l·bar)] verwendet. Das hat den Vorteil, dass für ein Einkomponentengas (100 Vol.-%) der Henry-Koeffizient gleich der (temperaturspezifischen) Sättigungskonzentration des jeweiligen Gases in wässrigen Medien ist.

Die Auswertung der Literaturdaten auf vereinheitlichter Bezugsbasis ergibt die in Abb. 2.1 gezeigte Temperaturabhängigkeit für die im Zusammenhang mit dem anaeroben Prozess relevanten Biogaskomponenten Methan, Kohlenstoffdioxid, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

Für die Einzelgase mit Partialdruck 1 bar entsprechen die Henry-Koeffizienten der jeweiligen Gassättigungskonzentration in [g/l].

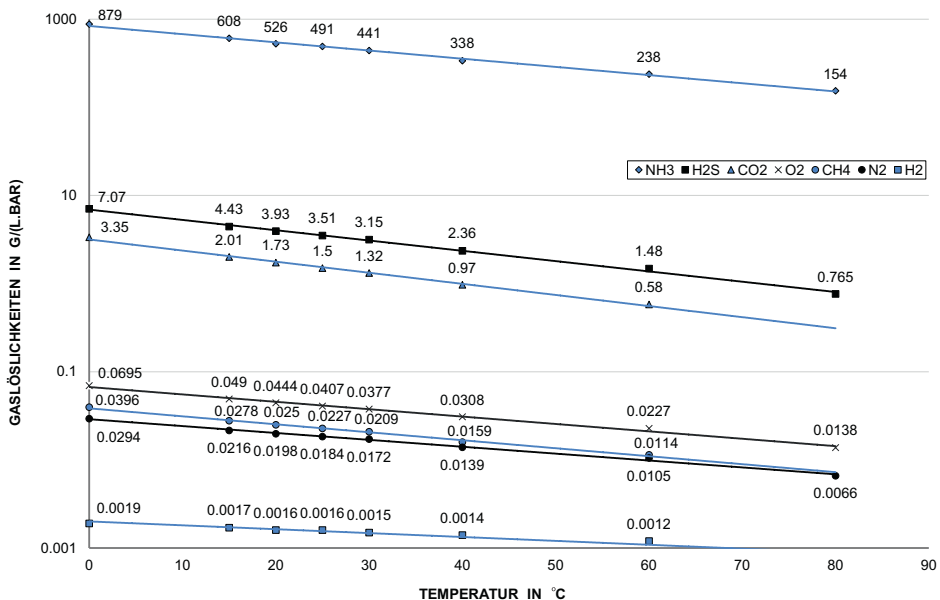


Abb. 2.1 Die Temperaturabhängigkeit der Henry-Koeffizienten für die Löslichkeit gärrelevanter Gase in wässrigen Lösungen. Verändert nach Literaturdaten: Sander (1999), Schumpe (1985), Schumpe (1993), Yaws et al. (1999), Mackay und Shiu (1982), Guttenberger und Lux (1989), D'Ans-Lax (1992)

Aus den Messwerten lassen sich als Regressionsgleichungen die Berechnungsformeln der Henry-Koeffizienten [g/(l·bar)] in Abhängigkeit der Flüssigkeitstemperatur t [°C] erstellen.

$$\text{NH}_3: H_{c_{\text{NH}_3}} = 837,78632708 \cdot e^{-0,02138550 \cdot t} \quad (2.3)$$

$$\text{H}_2\text{S}: H_{c_{\text{H}_2\text{S}}} = 6,90870783 \cdot e^{-0,02690192 \cdot t} \quad (2.4)$$

$$\text{CO}_2: H_{c_{\text{CO}_2}} = 3,16784832 \cdot e^{-0,02899074 \cdot t} \quad (2.5)$$

$$\text{O}_2: H_{c_{\text{O}_2}} = 0,06710348 \cdot e^{-0,01930765 \cdot t} \quad (2.6)$$

$$\text{CH}_4: H_{c_{\text{CH}_4}} = 0,03844356 \cdot e^{-0,02083974 \cdot t} \quad (2.7)$$

$$\text{N}_2: H_{c_{\text{N}_2}} = 0,02895897 \cdot e^{-0,01800028 \cdot t} \quad (2.8)$$

$$\text{H}_2: H_{c_{\text{H}_2}} = 0,00200323 \cdot e^{-0,01016473 \cdot t} \quad (2.9)$$

Zu beachten ist, dass das Henry'sche Gesetz nur für den ungestörten molekularen Austausch zwischen Gas und Flüssigkeit bei theoretisch unbegrenzter Kontaktzeit gilt. Außerdem bezieht sich die Modellvorstellung nur auf die Gaskontaktfläche mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm. Für größere Distanzen innerhalb der Flüssigkeit von der Gasaustauschfläche gelten die Relationen des Henry-Gesetzes in jedem Fall erst für unendliche Austauschzeiten.

Andererseits zeigt die Praxis, dass für ruhende feststoffreiche viskose Medien ohne aktiven Gasaustausch Übersättigungen von einem Vielfachen der theoretischen Sättigungskonzentration möglich sind. Bei intensiver Rührung oder Erhitzung des wässrigen Mediums kommt es dann zu einer intensiven Entgasung des Mediums. Dies wird in Abschn. 2.2.3 noch ausführlich diskutiert.

Für den stationären anaeroben Prozess mit kontinuierlicher Gasfreisetzung innerhalb des gesamten Flüssigkeitsvolumens kann man für die verfahrenstechnische Modellierung von einer akzeptabel angenäherten Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes ausgehen. Allerdings sollte man bei gravierenden Abweichungen der Praxisergebnisse von den theoretischen Erwartungswerten neben Prozessstörungen auch die möglichen Unterschiede zwischen den Annahmen für die Berechnungsgrundlagen und den tatsächlichen Betriebsgegebenheiten in Betracht ziehen.

2.2.3 Dissoziation in wässrigen Medien

Dissoziationsvorgänge spielen eine wichtige Rolle bei den im Zusammenhang mit anaeroben Prozessen ablaufenden chemischen, physikalischen und biochemischen Reaktionen.

Das betrifft den Stoffaustausch zwischen Bakterienzellen und Umgebung in Form der Ausscheidung von gasförmigen Stoffwechselzwischen- und Endprodukten als undissoziierte zweiatomige Gase wie H_2S , NH_3 und CO_2 sowie CH_4 und H_2 oder die Substrataufnahme von undissoziierter Essigsäure.

Während Methan und Wasserstoff als stabile und im anaeroben Milieu reaktionsträge molekulare Verbindungen im undissoziierten Zustand verbleiben, zeigt sich bei den weiteren o. g. Molekülen eine starke Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom pH-Wert und mehr oder minder ausgeprägt auch von der Temperatur. Diese Abhängigkeiten des Dissoziationsgrades sind mithilfe der chemischen Reaktionskinetik beschreibbar und führen für einige beim Gärprozess wichtige Verbindungen zu den in Abb. 2.2 dargestellten Zusammenhängen. Neben der generellen Dominanz des pH-Wert Einflusses zeigt sich insbesondere für NH_3/NH_4 auch ein signifikanter Temperatureinfluss, der für die sonstigen Komponenten weniger ausgeprägt ist.

Aufgrund der großen Bedeutung des Stickstoffs für die Gewährleistung eines stabilen anaeroben Prozessablaufs wird in Abschn. 4.1.4.1 darauf noch gesondert eingegangen.

In Abschn. 3.2 werden aus der Modellierung des anaeroben Stoffwechsels die stöchiometrischen Zusammenhänge zwischen Substratumsatz und emittierten gasförmigen Stoffwechselprodukten hergeleitet. Es wird ersichtlich, dass Normvolumenstrom und Zusammensetzung des erzeugten Biogases einer Vergärungsanlage nicht den stöchiometrisch ermittelten Emissionen aus dem bakteriellen Stoffwechsel entspricht (Pauss 1990; Fleischer 1989).

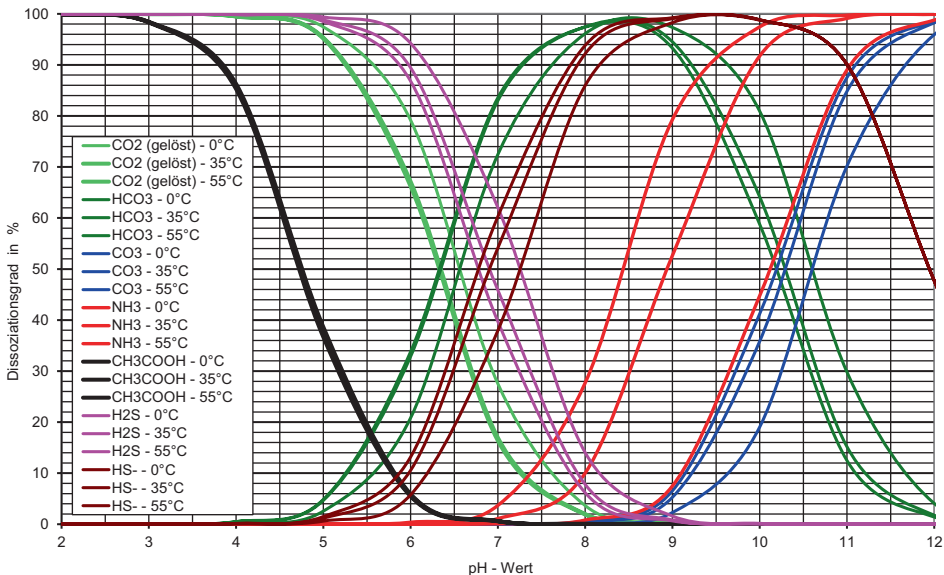


Abb. 2.2 Darstellung des pH-Wertes und temperaturabhängigen Dissoziationsverlaufs für gärrelevante Verbindungen. Stoffwerte zitiert in Kroiss (1985), Svardal (1991), D'Ans-Lax (1992)

Die Ursache liegt im simultanen Zusammenspiel von Gaslöslichkeiten und Gasdissoziationen. Nur die undissoziierte Gaskomponente tritt als gelöstes Gas in Erscheinung und ist über das Henry-Gesetz mit der emittierten Biogasphase verknüpft. Damit wirken in Abhängigkeit der Prozessparameter zum Teil gegenläufige Reaktionsmechanismen. Außerdem beeinflussen pH-Wert und Temperaturänderungen im Prozess neben dem bakteriellen Metabolismus auch infolge der sich ändernden physikalisch-chemischen Bedingungen die Parameter des emittierten Biogases.

Da das Henry'sche Gesetz streng genommen nur für die Gleichgewichtskonzentrationen eines gelösten Gases mit dem resultierenden Anteil in der Gasphase für den grenzflächennahen Bereich zwischen ruhender Gas- und Flüssigkeitsphase gilt, kann sich dieser stationäre Zustand für den dynamischen Prozessverlauf in einem realen Biogasreaktor mit ständiger Emission von durch den bakteriellen Metabolismus neu erzeugtem Biogas nicht einstellen. Es besteht eine ständige Desorptionstriebkraft in die nicht im Konzentrationsgleichgewicht stehende Gasphase. Damit nehmen zusätzlich die Kontaktzeit des Biogases mit der Flüssigphase sowie die Diffusionsgeschwindigkeiten der gelösten Gaskomponenten und die Stoffübergangsgeschwindigkeit an der Phasengrenzfläche, definiert durch den bekannten volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_L a$ [1/h] (D'Ans-Lax, Band 1 1992; Mende und Simon 1975), Einfluss auf die Komponentenkonzentrationen in der Gasphase.

$$\text{Für Desorptionsvorgänge gilt } \dot{r}_{\text{Gas}} = k_L^{\text{Gas}} a \cdot (c_L^{\text{Gas}} - H_c^{\text{Gas}} \cdot \bar{p}) \quad (2.10)$$

mit $k_L^{\text{Gas}} a = 100 \dots 400 \text{ h}^{-1}$ für wässrige Lösungen entsprechend niedriger dynamischer Viskosität im voll durchmischten, ständig gerührten Reaktor nach (Zeng 1995).

Erfolgt die Medienbewegung hauptsächlich nur durch den Mischeffekt der aufsteigenden Gasblasen, wurden jedoch auch wesentlich kleinere $k_L a$ -Werte im Bereich 0,4 bis $1,5 \text{ h}^{-1}$ beobachtet (Pauss et al. 1990). Hier führen die geringen $k_L a$ -Werte zu einer drastischen Reduzierung des Stoffübergangs (Gl. 2.10) aus der Flüssigkeit in die Gasphase und es kommt zu einer Übersättigung gelöster Gase, die von (Pauss et al. 1990) unter ihren eingestellten Versuchsbedingungen zu

H₂: 35 ... 70

CH₄: 10 ... 12

CO₂: 1,3 ... 1,5

als Übersättigungsfaktoren im Verhältnis zu den Werten nach Henry unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen ermittelt wurden.

Diese Ergebnisse führen zu der Konsequenz, dass gut lösliche Gase (CO₂, H₂S, NH₃) auch bei geringen $k_L a$ -Werten in ihren beobachteten Gelöstkonzentrationen näher bei den Werten entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht liegen als wenig lösliche Gase (H₂, CH₄).

Daraus lässt sich ableiten, dass (besonders) bei schlanken, hohen Reaktoren ohne ausreichende ständige mechanische oder hydraulische Durchmischung erhebliche