



Biologische Verwertung niederkonzentrierten Biogases mittels methanotropher Bakterien

Millenautzki, T.¹ ; Rehorek, A.¹

¹ PRA & PAT Center , University of Applied Sciences Cologne, Kaiser Wilhelm-Allee, D-50368 Leverkusen

Abstract

Biogas with a low concentration of methane, which is generated as a by-product during several industrial processes has an enormous environmental impact. The pollution of low concentrated biogas has to be avoided.

Consequently, the aim of this study was to find an ecologically beneficial method to reduce the methane concentration based on the methanotrophic bacteria activity in a batch reactor. The experiments (up to 15 hours) show a significant reduction of methane from 18 Vol.-% to 1 Vol.-%.

Kurzdarstellung

Biogas, mit geringen Konzentrationen an Methan, entsteht unter anderem bei verschiedenen industriellen Prozessen. Wegen der Umweltschädlichkeit des Methans gilt es dessen Eintrag in die Umwelt zu vermeiden.

Das Ziel des vorgestellten Projektes war die Überprüfung eines umweltfreundlichen Verfahrens zur Reduzierung des Methans durch methanotrophe Bakterien. Die einzelnen Batchversuche liefen über 15 Stunden und zeigten eine starke Reduzierung des Methans von 18 auf 1 Vol.-%.

1 Einführung

Die folgenden Punkte erläutern die Theorie der Stoffwechselschritte der vorliegenden Bakterienkultur, den Stoffübergang der Gaskomponenten in die Bakteriensuspension und erste praktische Ergebnisse.

1.2 Aerobe Methanoxidation

(TU-Darmstadt 2011, Warttinen et al. 2006) Die verwendeten methanotrophen Bakterien des Typs II nutzen die aerobe Methanoxidation zum Energiegewinn und zur Assimilation des Kohlenstoffs in ihre Zellmasse. Dabei wird Methan – mit Sauerstoff

als Oxidationsmittel – über die Zwischenprodukte Methanol, Formaldehyd und Formiat – zu Kohlenstoffdioxid abgebaut.

Das Zwischenprodukt Formaldehyd wird über den Serinweg zur Kohlenstoffassimilation verwendet. Abbildung 1 illustriert detailliert die einzelnen Schritte des Abbauprozesses und die dafür notwendigen Redoxäquivalente, wobei NAD^+ als Oxidationsmittel und $NADH$ als Reduktionsmittel zur Verfügung stehen.

Die Kohlenstoffassimilation in die Biomasse erfolgt über Acetyl CoA.

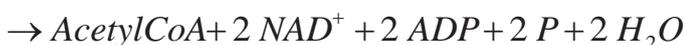
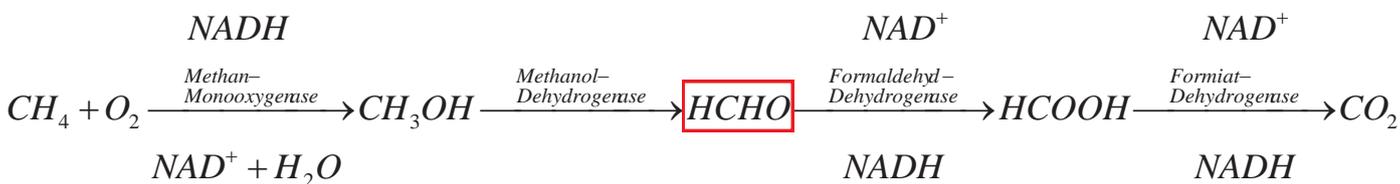


Abbildung 1: Aerober Methanabbau methanotropher Bakterien[angepasst] (Modin et. al. 2007).

1.2 Zweifilmtheorie

Zur Beschreibung der Stoffüberführung aus der Gas- in die Flüssigphase und anschließend in das Bakterium wird die Zweifilmtheorie herangezogen.

Der Methode liegt die Hypothese zugrunde, dass an den jeweiligen laminaren Grenzschichten ein dünner Film vorliegt, durch den der Stofftransfer über Diffusion stattfindet. Dabei liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht der zu überführenden Komponente in den vorliegenden Phasen vor.

Als Beispiel dient der Transfer von gasförmigem zu gelöstem Sauerstoff in eine Bakteriensuspension. Der gasförmige Sauerstoff wird in die wässrige Lösung eingeschleust und verbreitet sich dort unter anderem über Konvektion. An der Phasengrenze der Flüssigkeit und der Zellwand des Bakteriums wird der Sauerstoff durch Diffusion und Konvektion zur Zellwand befördert, an der der Sauerstoff final aktiv enzymatisch in die Zellen gelangt (rwth-Aachen 2011).

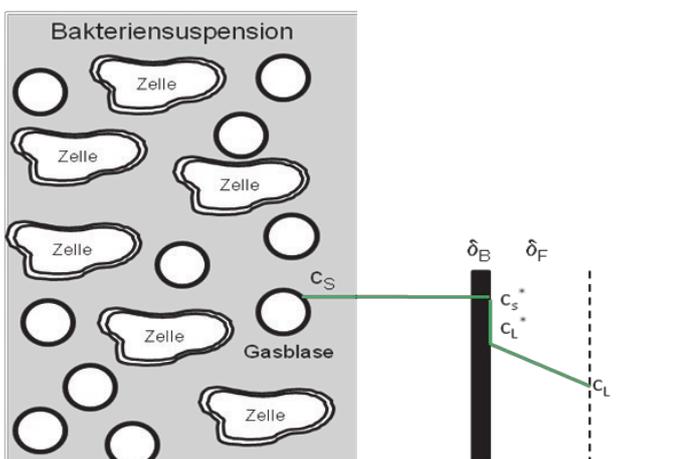


Abbildung 2: Zweifilmtheorie (rwth-Aachen, 2011) [angepasst]

Unter der Annahme, dass die Diffusion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, ist eine Vernachlässigung des Diffusionswiderstand in der Gasphase gestattet.

So lässt sich folgende Gleichung für die Zweifilmtheorie aufstellen:

$$J = k_L a \cdot (c_c - c_L) \quad (1)$$

Tabelle 1: Parameter Zweifilmtheorie

Parameter	Definition
J	Stofffluss [mol/m ³ /s]
k _L	Flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient [m/s]
a	Volumenspezifische Stoffaustauschfläche = Phasengrenzfläche [m ² /m ³]
C _s	(Sauerstoff-) Konzentration Gasphase [mol/m ³]
C _s [*]	(Sauerstoff-) Sättigungskonzentration an der Grenzfläche [mol/m ³]
C _L [*]	(Sauerstoff-) Konzentration an der Grenzfläche [mol/m ³]
C _L	(Sauerstoff-) Konzentration in der Flüssigphase [mol/m ³]
δ _B	Laminare Gasgrenzschicht
δ _F	Laminare Flüssigkeitsgrenzschicht

Tabelle 2: Einflussparameter auf den Stoffübergangskoeffizienten k_La (Kraume, M. 2012).

Parameter	Begründung
abnehmende Viskosität	geringere Umströmungsgeschwindigkeiten der Blasen
erhöhte Salzkonzentration im Medium	geringeres Koaleszenzverhalten (kleinere Blasen → höhere Stoffaustauschfläche)
steigender Leistungseintrag	bessere Dispergierung der Blasen (größere Phasengrenzfläche)
zunehmender Gaseintrag	höhere Anfangskonzentration

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, kann die Bakteriensuspension das für ihren Stoffwechsel benötigte Methan und den Sauerstoff nur in gelöster Form aufnehmen. Daher ist es von Bedeutung, die Löslichkeit von Gasen näher zu beschreiben. Zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten wird das Henry-Gesetz herangezogen.

Es besagt, dass die Konzentration eines Gases in der Flüssigkeit direkt proportional zum Partialdruck des entsprechenden Gases über der Flüssigkeit ist. Diese Proportionalität wird durch die Henry-Konstante bzw. dem Löslichkeitskoeffizienten wiedergegeben. Der Löslichkeitskoeffizient λ gibt an, wie viel Gas einer bestimmten Komponente im

Wasser gelöst wird. Gase mit einer guten Löslichkeit besitzen somit einen hohen Löslichkeitskoeffizienten.

(Uni-Heidelberg 2012)
$$\lambda = \frac{1}{K_H} \quad (2)$$

Zur Bestimmung der Konzentration im Gas kann näherungsweise das ideale Gasgesetz angewendet werden.

(Uni-Heidelberg 2012)
$$C_G = \frac{n}{V} = \frac{P_i}{R \cdot T} \quad (3)$$

Somit erhält man aus dem idealen Gasgesetz und der Henry-Konstante, bzw. dem Löslichkeitskoeffizienten, folgenden Zusammenhang:

$$(Uni-Heidelberg 2012) \quad C_w = C_G \cdot R \cdot T \cdot \lambda \quad (4)$$

Mit der erstellten Formel lässt sich die Löslichkeit von Gasen bei bestimmten Konzentrationen und Temperaturen rechnerisch ermitteln.

Es gilt zu beachten, dass die Henry-Konstante und der Löslichkeitskoeffizient von der Temperatur abhängig sind.

Tabelle 3: Abkürzungsverzeichnis zur Gaslöslichkeit.

Parameter	Definition
C_G [mol/l]	Konzentration in der Gasphase
C_w [mol/l]	Konzentration im Wasser
λ [mol/l/Pa]	Löslichkeitskoeffizient
R [mol/l/Pa]	Allgemeine Gaskonstante
T [K]	Temperatur
P_i [Pa]	Partialdruck
n [mol]	Stoffmenge
V [mol]	Volumen
K_H [Pa*l/mol]	Henry-Konstante

Empirisch ermittelte Werte für λ oder K_H können der Fachliteratur entnommen werden.

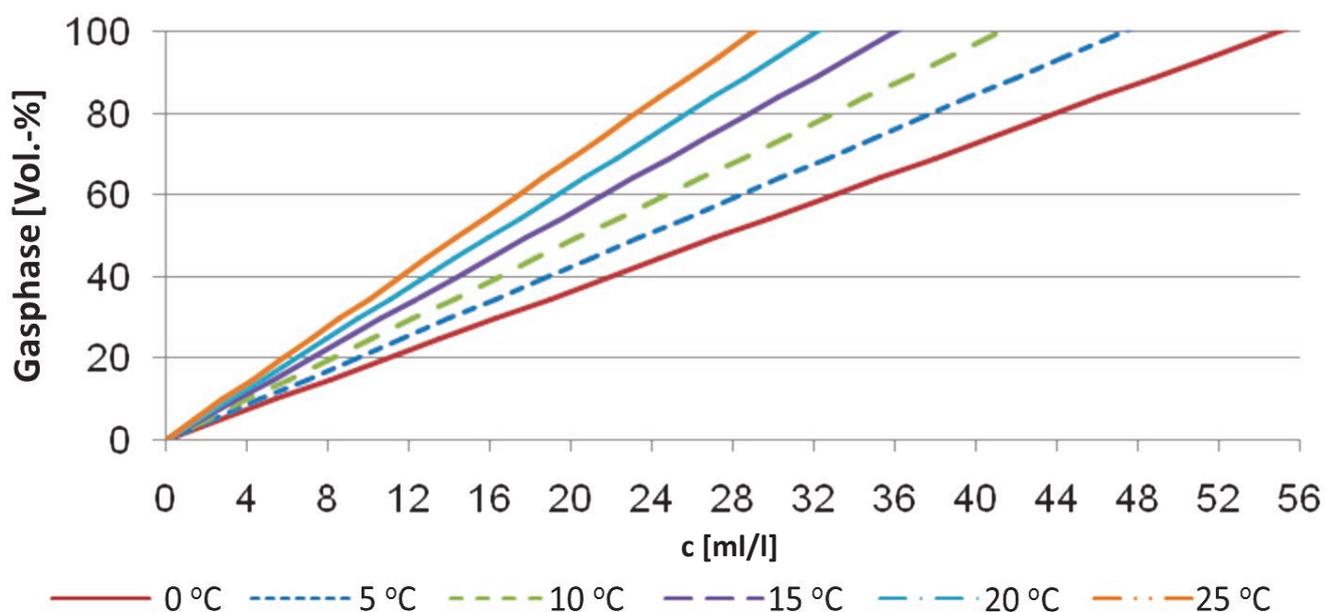


Abbildung 3: Methanlöslichkeit in Abhängigkeit der Temperatur.

In Abbildung 3 wird exemplarisch die theoretische Löslichkeit des Methans bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen in der Gasphase dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Löslichkeit mit zunehmender Konzentration in der Gasphase erwartungsgemäß zunimmt, während eine Erhöhung der Temperatur zur Abnahme der Löslichkeit führt.

2 Versuchsaufbau

Für die Versuchsreihe wird ein Säulenreaktor (vgl. Abbildung 4) mit acht Liter Fassungsvermögen und eingebauter Begasungsanlage verwendet. Die jeweiligen Versuchsreihen werden als Batchversuche betrieben, bei denen eine bestimmte Konzentration an Methan und Luft zu Beginn vorgelegt und im Kreislauf zurückgeführt wird. Die Erfassung der Konzentrationen der Biogaskomponenten erfolgt online über Messsensoren. Dabei wird das Gasge-

misch am Headspace des Reaktors entnommen, zur Probenvorbereitung über eine Feuchtfalle und einen Partikelfilter geleitet und anschließend durch die Messsensoren über die Begasungsanlage dem Reaktor zugeführt, bis die gewünschte Endkonzentration an Methan erreicht ist. Die Messsensoren zur Erfassung von Methan und Kohlenstoffdioxid funktionieren nach dem Prinzip der Infrarotdetektion, wohingegen die Sauerstoffkonzentration über eine chemische Zelle erfasst wird.

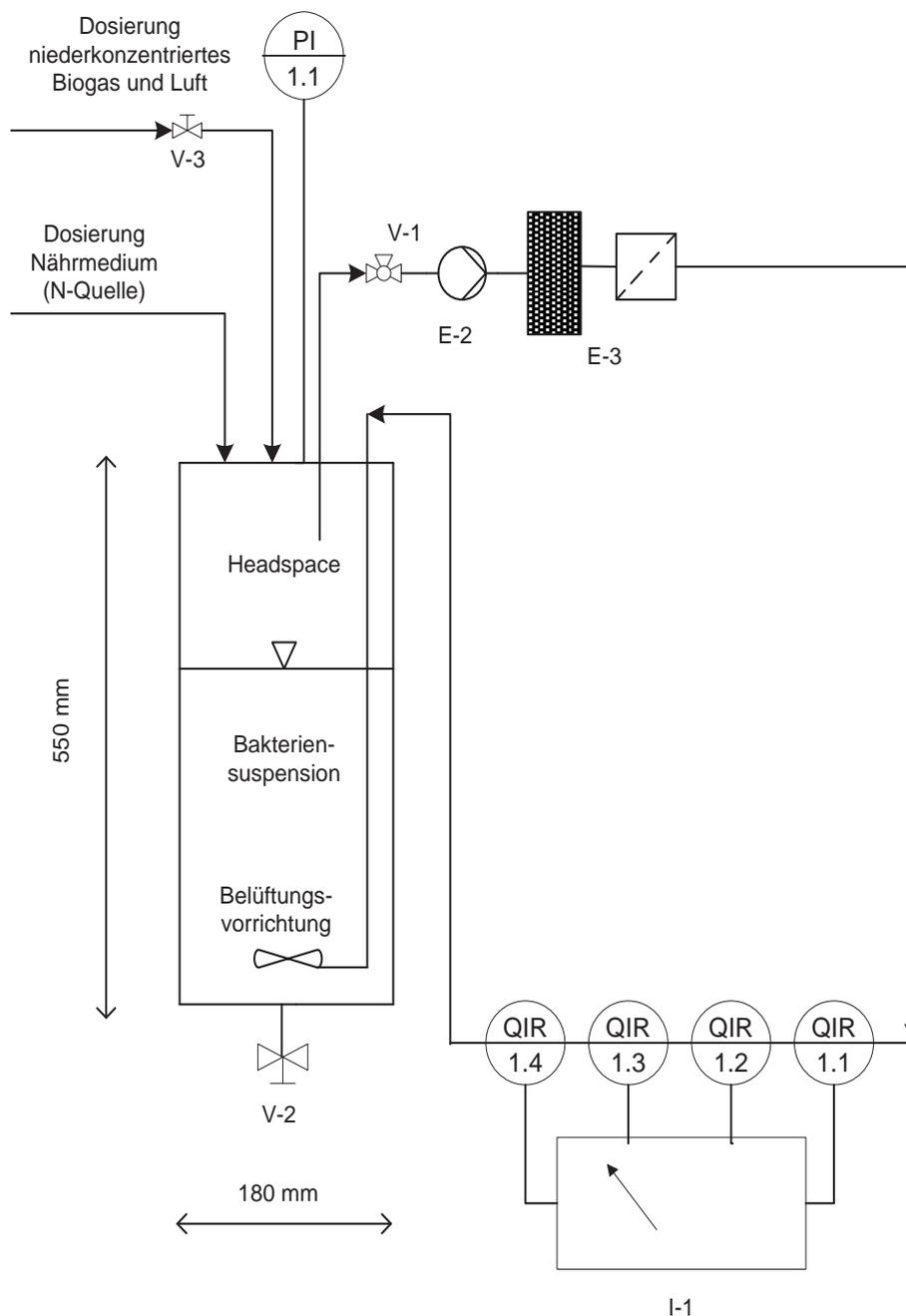


Abbildung 4: Grafische Darstellung der Versuchsanlage; Definition der Abkürzungen in Tabelle 1.

Tabelle 4: Abkürzungsverzeichnis zu Abbildung 4.

Instrumentenbezeichnung		Ventilbezeichnung	
E-2	Membranpumpe	V-1	Sicherheitsventil
E-2	Feuchtefalle	V-2	Probenentnahme
I-1	Biogasmessgerät	V-3	Dosierventil (Biogas)
PI-1.1	Druckanzeige		
QIR-1.1	Methansensor		
QIR-1.2	Sauerstoffsensor		
QIR-1.3	Kohlenstoffdioxidsensor		
QIR-1.4	Schwefelwasserstoffsensor		

Die Geschwindigkeitskonstante – als aussagekräftiger Parameter der Abbau- und Bildungsraten – wird über die Reaktionskinetik erster Ordnung (pseudo erster Ordnung) ermittelt.

$$k = \frac{-\ln\left(\frac{A}{A_0}\right)}{\Delta t} \quad (5)$$

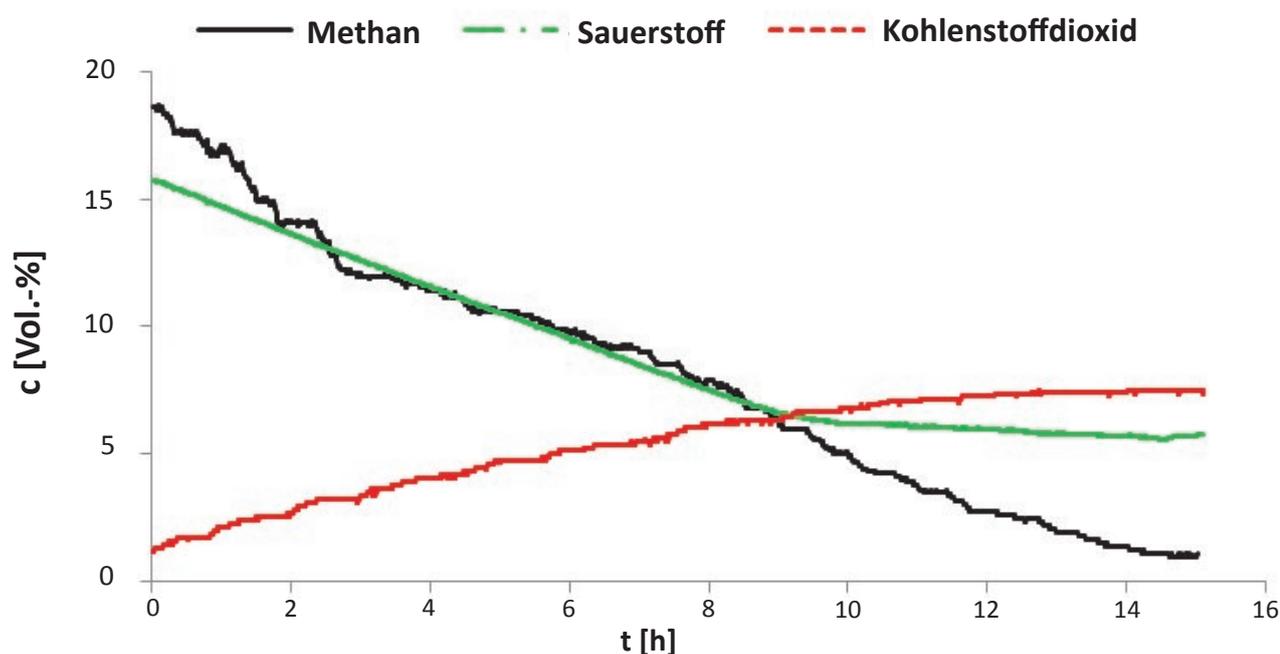


Abbildung 5: Metabolismus der Gaskomponenten.

3 Ergebnisse

Abbildung 5 illustriert den konstanten Abbau des Methans und des Sauerstoffs in der Gasphase über die Versuchsdauer. Parallel nimmt Kohlenstoffdioxid, das bei der Oxidation von Methan und Sauerstoff entsteht, erwartungsgemäß zu. In der Versuchsreihe liegt ein durchschnittlicher Methan-

abbau von 1,1 Vol.-% h⁻¹ bzw. 0,48 mol*l⁻¹h⁻¹ mit einer Geschwindigkeitskonstante von 1,7 h⁻¹ vor. Analog nimmt die Sauerstoffkonzentration während des 15-stündigen Batchversuchs um 10 Vol.-% bzw. 0,28 mol*l⁻¹ ab, während die Kohlenstoffdioxidbildung um 6 Vol.-% bzw. 0,17 mol*l⁻¹ zunimmt.

4 Fazit

Die Versuchsreihe verdeutlicht, dass ein umweltfreundlicher Abbau des Methans über die Bakterienkultur durchführbar ist. Die Problematik der geringen Löslichkeit des Methans in Wasser kann durch eine hohe Kontaktfläche des Gases mit der Bakteriensuspension verringert werden. Die kleinen Gasblasen aus der Begasungseinrichtung im Zusammenspiel mit der Höhe des Reaktors realisieren dieses. Um eine weitere Steigerung der Effizienz des Methanabbaus zu erhalten, können die unter Tabelle 2 genannten Punkte Anwendung finden, wobei eine noch feinere Blasenbildung den höchsten Erfolg verspricht.

Mit den passenden Löslichkeitskoeffizienten kann die Löslichkeit anderer Bio- bzw. Gärgas-komponenten in wässrigen Medien annähernd analog zur Methanlöslichkeit bestimmt werden.

Referenzen

- Greenpeace (2012) :http://www.greenpeace.de/themen/klima/klimawandel/artikel/welche_treibhausgase_verursachen_die_erderwaermung (04.11.13)
- Kraume, M. (2012): Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik2. Heidelberg: pringer-Verlag Berlin.
- Modin O.; Fukushi K.; Yamamoto K. (2007): Denitrification with methane as external carbon source. *WATER RESEARCH* 41, p. S. 2726 – 2738.
- rwth-Aachen (2011): www.biotec.rwth-aachen.de. [Online]: http://www.biotec.rwth-aachen.de/uploads/V2%20Skript%20Sauerstofftransfer_Leistungseintrag_WS2011.pdf (05.11.13)
- TU-Darmstadt (2011): http://www1.tu-darmstadt.de/fb/ch/akplenio/moproc/metalloproteine/mmo/mmo_vorbereitung.htm (02.04.11)
- Uni-Heidelberg (2012): <http://www.iup.uni-heidelberg.de/institut/forschung/groups/aquasys/WAH/lehre/material/Kap5%20Gasaustausch.pdf> (21.11.12)
- Wartiainen, I.; Hestnes A.G.; McDonald J.R.; Svenning (2006): *Methylocystis rosea* sp. nov., a novel methanotrophic bacterium from Arctic wetland soil, Svalbard, Norway (786 N). *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, pp. 541-547.