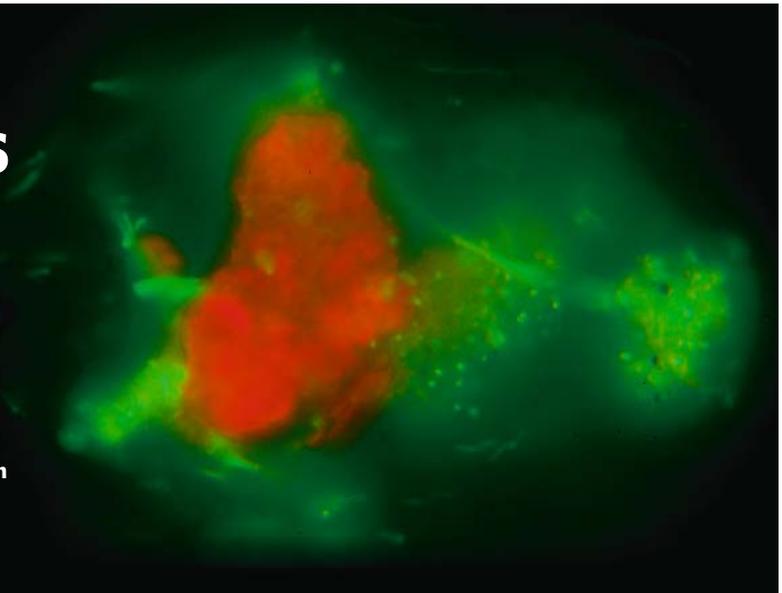


Mehr Gas aus Gras

Grassilage ist ein bedeutendes Substrat zur Biogasgewinnung. Der Zusatz eines Biogasadditivs auf Basis eines spurenelementdotierten Zeoliths kann die Vergärung stabiler und effizienter gestalten.

Von M.sc Carmen Marín-Pérez, Dr. Michael Lebuhn und Dr. Andreas Gronauer



Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme (Acridinorange-Färbung) eines Zeolith-Partikels aus einem Fermenter mit anhaftenden Bakterienkulturen.

FOTO: DR. SOMITSCH

Zur Biogasproduktion aus Substraten, die nicht in Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion stehen, wie zum Beispiel Grassilage, besteht ein hoher Forschungsbedarf. Dies trifft beispielsweise für Gras von Grünland zu, wenn der dritte und vierte Schritt für die Biogasgewinnung eingesetzt wird. In vielen Regionen stehen davon große Mengen zur Verfügung, da die späten Schnitte für die Rinderfütterung weniger attraktiv sind. Zudem ist künftig mit stark erhöhter Verfügbarkeit von Weidegras zu rechnen, wenn die Flächen wegen der rückgängigen Milchproduktion nicht mehr für den Tierbestand genutzt werden.

Grassilagen liefern zwar einen geringeren Methanhektarertrag als Mais, sind aber in der Beschaffung kostengünstiger. Allerdings bringen die relativ hohen Proteingehalte der Grassilage auch doppelt so viel Stickstoff (23 bis 30 Gramm pro Kilogramm Trockensubstanz) wie Maissilage in den Gärprozess ein, wodurch die Prozessführung erschwert wird. In der Vergärung stickstoffreicher Substrate treten höhere Ammoniumkonzentrationen im Fermenter auf, die sich durch Bildung von toxischem Ammoniak hemmend auf den Gärprozess auswirken können.

Vergärbarkeit von Grassilage untersucht

Für die Untersuchung der Prozesseigenschaften bei der Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen im Labor eignen sich am besten kontinuierlich betriebene Fermentationssysteme. Deren Fassungsvermögen muss groß genug sein, um die Schwankungen durch die Inhomogenität der Substrate auszugleichen.

An der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft wurde die Vergärung von Grassilage als Monosubstrat in einem speziell für solche Testzwecke konzipierten Fermentersystem untersucht. Ziel war es, die potenzielle Vergärbarkeit von Grassilage sowie die Ausbeute und Zusammensetzung des Biogases unter verschiedenen Raumbelastungen für die Praxis zu ermitteln und Aussagen über die Prozesscharakteristik der Monofermentation von Grassilage zu gewinnen. Die Zusammensetzung der eingesetzten Grassilage ist in der Tabelle dargestellt.

Die Labor-Biogasanlage (Abbildung 1) wurde als mesophiles Durchflussverfahren mit täglicher Beschickung von Grassilage eingerichtet. Sie bestand im Wesentlichen aus einem liegenden Rohrfermenter mit 40 Liter Nutzvolumen, der für hohe Raumbelastungen mit einem Paddelrührwerk versehen war.

Ausgestattet wurde das System mit Temperaturregelung, Füllstandskontrolle, Gasvolumenzähler und Analytik für CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2S und O_2 . Die regelmäßige Analyse der freien Fettsäuren, des FOS/TAC, des Ammoniaks, des pH und der Trockensubstanz des Fermenterinhalt ergänzten die laufende Prozesskontrolle.

Erster Fermentationstest ohne Einsatz eines Biogasadditivs: Begonnen wurde mit einer niedrigen Raumbelastung von einem Kilogramm organische Trockensubstanz (oTS) je Kubikmeter Fermentervolumen und Tag. Da das System stabil blieb, konnte sie bereits nach 18 Tagen verdoppelt werden. Nach weiteren zehn Tagen hatte sich der Prozess

angepasst und blieb die folgenden 41 Tage stabil. Ab dem 69. Tag fand eine beständige Abnahme der Biogasproduktion statt.

Um einen völligen Zusammenbruch des Prozesses zu vermeiden, wurde nach insgesamt 91 Tagen die Fütterung eingestellt. Zehn Tage lang wurde nichts gefüttert. Um dem engen C/N-Verhältnis (Ammoniaktoxizität) entgegenzuwirken, wurde eine Diät mit mikrokristalliner Zellulose (3 Tage, 14,17 Gramm pro Tag; eine Woche Pause, Wiederholung des Zusatzes) vorgenommen. Die erwartete Erholung des Systems trat aber nicht ein. Der Versuchsverlauf ist in Abbildung 2 dargestellt.

Der NH_4^+ -N-Gehalt lag zu Versuchsbeginn bei 2,1 Gramm pro Liter und stieg beim Prozesszusammenbruch auf 4,2 Gramm pro Liter (Versuchstag 91) bei einem pH-Wert von 8,1. Der errechnete NH_3 -N-Gehalt lag bei 553 Milligramm pro Liter. Die Gesamtfettsäure-Konzentration betrug erstaunlicherweise nur 500 Milligramm pro Liter, Essigsäure stieg dabei nicht über 133 Milligramm je Liter an.

Diese Daten weisen auf eine Prozesshemmung im Bereich der Hydrolyse/Acidogenese – Acetogenese hin. Eine derartige Hemmung des Substratabbaus könnte auch die beobachtete Anreicherung von Faserstruktur zu Versuchsende erklären, die schließlich den Ausfall des Rührwerks zur Folge hatte.

Zweiter Fermentationstest mit Einsatz eines Biogasadditivs: Nach 25 Tagen mit dem gehemmten Prozess wurde ab dem 120. Versuchstag der Belastungsversuch wiederholt, diesmal jedoch bei permanenter Zugabe des

Biogasadditiv. Das Ziel war hier, die Fermentation bei entsprechender Wirkung des Zusatzstoffs unter den gleichen Bedingungen wieder mit Grassilage hochzufahren. Das Additiv ist ein natürliches, hochsorptives alumosilikatisches Mineral, das mit Spurenelementen in definierten Konzentrationen für die Methangärung dotiert war.

Nach Angaben des Herstellers wirkt sich dieses Material stabilisierend und aktivitätssteigernd auf die Vergärung aus und ist fähig, hohe Mengen an Ammonium-Stickstoff temporär zu binden. Nach Herstellerangaben eignet sich die Porengröße besonders zur Bindung kurzkettiger Fettsäuren. Es wurde in der Konzentration von zwei Prozent bezogen auf die täglich zugeführte organische Trockensubstanz dem System zugeführt.

Der Prozess wurde zunächst bei niedriger Raumbelastung von 0,5 Kilogramm oTS je Kubikmeter Fermentervolumen und Tag und gleichzeitigem Einsatz des Biogasadditivs angefahren. Während der nächsten 200 Tage wurde die Raumbelastung in Schritten zu 0,5 kg oTS bis auf 3,0 kg oTS gesteigert. Es wurde darauf geachtet, dass die organische Raumbelastung erst dann erhöht wurde, wenn sich ein Steady-State sowohl in der Gasproduktion als auch in der Biogaszusammensetzung einstellte. Bei der höchsten Raumbelastung (3,0 kg oTS pro Kubikmeter Fermentervolumen und Tag) wurde der Prozess 47 Tage lang stabil betrieben. Der Verlauf ist in Abbildung 3 dargestellt. Im ersten Fermentationstest ohne Zusatz des Biogasadditivs ist eine so hohe Raumbelastung nicht erreicht worden.

Ohne Additiv sank die Gasproduktion

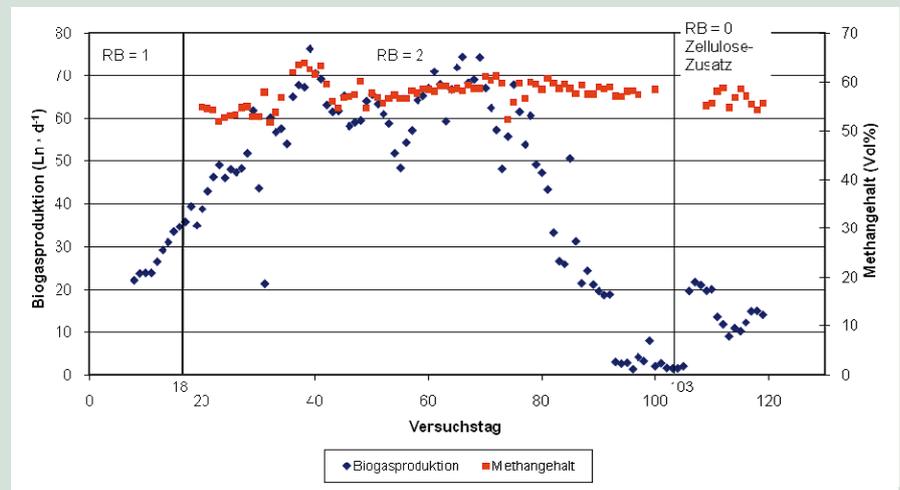
Um zu sehen, ob der Prozess auch ohne den Zusatz des Biogasadditivs stabil blieb, wurde ab Versuchstag 320 die Fütterung zwar unverändert beibehalten, aber das Additiv nicht mehr zugegeben. Als Folge dieser Maßnahme sank die Gasproduktion nach einigen Tagen, pendelte für kurze Zeit auf einem tieferen Niveau ein, bevor sie schließlich rasch abnahm und damit den Fermenterabsturz anzeigte. Gleichzeitig mit dem Absetzen des Additivs sank die Methankonzentration im Biogas von 57,1 Prozent auf 54,8 Prozent ab. Mit diesem Ergebnis wurde der Versuch beendet.

Solange das Biogasadditiv zugegeben wurde, lagen die Essig- und Propionsäuregehalte während des zweiten Fermentationstests unter dem Niveau von 1.000 Milligramm je Liter. Nach dem Absetzen des

Zusammensetzung der eingesetzten Grassilage. Werte in Prozent der Trockensubstanz

| Rohprotein | Rohfaser | Rohfett | Rohasche | NDF | ADF | ADL |
|------------|----------|---------|----------|------|-----|-----|
| 17,4 | 23,7 | 2,7 | 0,12 | 48,8 | 30 | 4,4 |

Abbildung 1: Biogasproduktion und Methangehalt während des 1. Versuchs



Ln: Norm-Liter; RB: Raumbelastung in kg oTS(m³·d)⁻¹

Abbildung 2: Biogas- und Methanproduktion während des 2. Fermentationsversuchs mit Einsatz des Biogasadditivs bis zum 320. Versuchstag

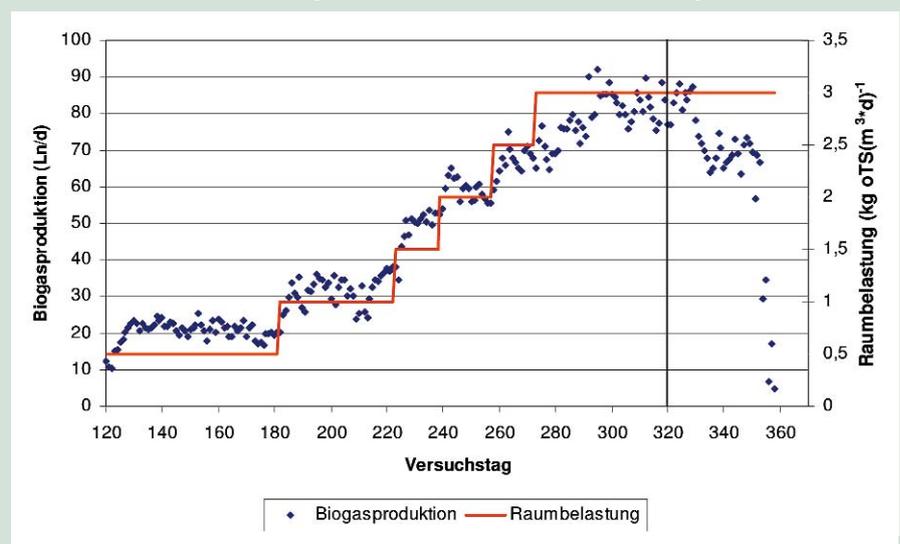


Abbildung 3: pH-Wert, Raumbelastung, Essig- und Propionsäure im zweiten Fermentationstest

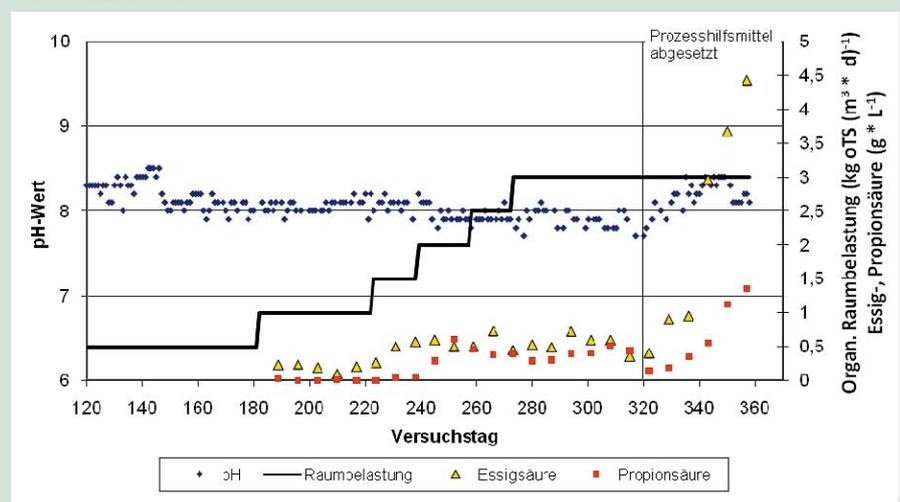




FOTO: LFL

Ammoniak-Konzentration sank durch Additiveinsatz

Der pH-Wert sank im Versuchsverlauf unter 8,0, stieg nach Absetzen des Biogasadditivs vorübergehend auf 8,4 an und lag zu Versuchsende trotz der hohen Gehalte flüchtiger Fettsäuren noch über 8,0 (Abbildung 4). Die NH_4^+ -N-Konzentrationen lagen durchweg im Bereich 3.000 bis 6.200 Milligramm pro Liter. Die rechnerisch ermittelten NH_3 -N-Konzentrationen verringerten sich bei fortschreitendem Einsatz des Biogasadditivs mit dem sinkenden pH-Wert (Abbildung 4) von 1.000 auf Werte um 200 Milligramm pro Liter. Nach dem Absetzen des Hilfsmittels stiegen die NH_4^+ -N-Gehalte etwas und die Ammoniak-Konzentrationen wegen der Erhöhung des pH-Wertes von pH 7,8 auf pH 8,4 (Abbildung 4) deutlicher (auf 1.200 bis 1.300 Milligramm pro Liter) an.

Den Ergebnissen zufolge wurden die flüchtigen Fettsäuren durch das Betriebshilfsmittel auf niedrigem Niveau gehalten, da sie nach dessen Absetzen bei gleicher Raumbelastung auf hohe Werte anstiegen. Dieser Effekt deckt sich mit der erwarteten Wirkung des Biogasadditivs: Durch die Ausbildung eines Mikroklimas mit ausreichender Spurenelementversorgung im Bereich der

Versuchsfertmer im Biogaslabor der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft.

Hilfsmittels stieg die Konzentration beider Säuren rasch an. Als Essigsäure und Propionsäure Werte von 4.500 beziehungsweise 1.400 Milligramm pro Liter erreicht hatten, brach die Biogasproduktion rasch ein (Abbildungen 3 und 4). Propionsäurekonzentrationen über ein Gramm pro Liter werden bei Prozesshemmungen („Säurestau“) häufig beobachtet.

Der FOS/TAC-Wert, ein Maß für die Pufferkapazität und Stabilität des Vergärungsprozesses, verdoppelte sich zwar nach dem Absetzen des Biogasadditivs, lag aber selbst in der Prozesshemmung mit unter 0,4 immer noch auf einem sehr niedrigen Niveau. FOS/TAC-Werte unter 0,5 werden typischerweise als Indikator für einen stabilen Prozess angesehen.

kWh

Auf der Agritechnica finden Sie uns in diesem Jahr in Halle 26/Stand A23. Wir freuen uns auf Ihren Besuch!

Damit können Sie rechnen.

- Sie sind Betreiber eines Biogas-BHKW mit einer Leistung bis 500 kW?
- Sie möchten die Wirtschaftlichkeit erhöhen und bis zu 40.000 Euro im Jahr mehr einnehmen?
- Edelstahl-Aktivkohlefilter MAKA 700
10.450,00 € netto – inklusive Aktivkohle!

www.formaldehyd-bonus.de

Siloxa Engineering AG,
Telefon 0201/289510

SILOXA

Mess- und Regeltechnik

■ GASANALYSE ■ GASWARNUNG ■ UMWELTSCHUTZ

Seit über 100 Jahren steht unser mittelständisches Unternehmen für Innovation in der Gasanalyse, der Gaswarnung und im Umweltschutz.

Wir entwickeln für nahezu alle Anwendungsbereiche tragbare Gasmessgeräte und stationäre Gasmess-Systeme, die mit höchst sensiblen Sensoren eine Vielzahl von Gefahrstoffen in kleinsten Konzentrationen messen, aufspüren und somit Menschen rechtzeitig vor möglichen Gefahren warnen.

Der **Biogas-Analysator 401** überwacht einstellbar kontinuierlich oder diskontinuierlich das Biogas auf die Gaskomponenten hin und optional die Umgebungsluft, wobei er frühzeitig vor gesundheitsgefährdenden, explosionsfähigen und nicht brennbaren Gasen und Dämpfen warnt.

Biogas 401
Mehrkanal-Gasanalysator

GW 399
Mehrkanal-Gasmeldesystem

Einsatzbereiche:

- Überwachung der Biogas-komponenten
- Warnung vor explosiven Gasgemischen
- Warnung vor gesundheitsgefährdenden Gasen
- Warnung vor nichtbrennbaren Gasen

GTR 196
CH₄

ITR 498
CO₂

TOX 592
O₂, H₂S

Sensoren

ADOS GmbH | Mess- und Regeltechnik

Trierer Str. 23-25 · 52078 Aachen
Tel.: (02 41) 97 69-0 · Fax: (02 41) 97 69-16
info@ados.de · www.ados.de

TUV
Zertifiziert
Zertifikat Nr. 1007111

Aggregate aus zugesetzten Partikeln und Methan bildenden Mikroorganismen soll eine effiziente Säureverwertung auch bei höherer Raumbelastung ermöglicht werden. Den Herstellerangaben nach hat das eingesetzte Biogasadditiv (dotierter Zeolith) eine hohe Affinität zu Ammonium und auch Ammoniak. Dadurch könnte die Konzentration von Ammoniak im partikelnahen Bereich abgesenkt worden sein und damit den Abbau der Grassilage auch bei höherer Raumbelastung ohne Hemmung der Mikroorganismen ermöglicht haben. Im ersten Versuch konnte eine organische Raumbelastung von drei nicht erreicht werden, und den Daten zufolge hätte mit Additiv wohl noch eine höhere Belastung als drei erzielt werden können.

Nach dem Absetzen des Prozesshilfsmittels stieg der pH-Wert an, obwohl sich gleichzeitig die Konzentrationen von Essig- und Propionsäure erhöhten. Dies kann durch die verstärkte Freisetzung von Ammoniak infolge fehlender NH_3 -Bindungsmöglichkeit und eine gleichzeitig verminderte Spurenelementversorgung für die Methanogenese erklärt werden. Hierfür spricht auch der Abfall des Methangehalts im Biogas nach Absetzen des Biogasadditivs.



FOTO: LFL

Im Fermenter: Oberfläche des Gärsubstrats mit Blasenbildung, die auf die Biogasproduktion hinweist.

Es ist zu vermuten, dass freies NH_3 den pH-Wert an hob und gleichzeitig die Akkumulation der flüchtigen Fettsäuren durch Hemmung der Methanogenese bewirkte. Dabei erhöhte das freigesetzte Ammoniak auch die Pufferkapazität, was den niedrigen FOS/TAC-Wert selbst im Prozesszusammenbruch zu Versuchsende erklären kann. Letztlich führten diese Effekte zu einer Instabilisierung des ganzen Systems.

Fazit: Ohne die unterstützenden Maßnahmen konnte die Vergärung von Grassilage

maximal bis zu einer Raumbelastung von zwei Kilogramm oTS pro Kubikmeter Fermentervolumen und Tag stabil betrieben werden. Darüber kam es zu einem Einbruch in der Biogasproduktion, wobei der Datenlage nach eine Hemmung im Bereich vor der Acetogenese der primär limitierende Faktor war.

Dabei schien das Auftreten hoher NH_3 -Konzentrationen Hauptursache der Hemmung gewesen zu sein. Durch permanente Zugabe des getesteten Betriebshilfsmittels konnte diese Hemmung aufgehoben und ein stabiler Betrieb mit effizienter Biogasproduktion bei einer höheren Raumbelastung ermöglicht werden. ◀

Autoren

M.sc Carmen Marín-Pérez
 Dr. Michael Lebuhn und
 Dr. Andreas Gronauer
 Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft
 Vöttinger Str. 36 · 85354 Freising
 Tel. 0 81 61/71-37 96
 E-mail: michael.lebuhn@lfl.bayern.de
 www.lfl.bayern.de/ilt