

Untersuchungen zur Hydrolyse von Maissilage

Die anaerobe Konversion von Biomasse zu Methan kann in vier Abbauschritten untergliedert werden. Hierbei weichen die optimalen Prozessbedingungen der Hydrolyse und Acidogenese von denen der nachfolgend ablaufenden Acetogenese und Methanogenese ab. In der hier vorgestellten Untersuchung wird dargestellt, dass durch eine räumliche Trennung der Prozessschritte nicht unweigerlich mit höheren Methanerträgen zu rechnen ist.

Dipl.-Ing. agr. Daniel Preißler, M. Sc. agr. Simon Zielonka und Dr. Andreas Lemmer sind wissenschaftliche Mitarbeiter an der Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen an der Universität Hohenheim (Leitung: Dr. Hans Oechsner). Amjad Shah hat das Projekt „Hydrolyse von Maissilage“ als Masterarbeit bearbeitet. Die Promotionen von Daniel Preißler und Simon Zielonka betreut am Institut für Agrartechnik Prof. Dr. Thomas Jungbluth, Garbenstr. 9, 70599 Stuttgart; e-mail: daniel.preissler@uni-hohenheim.de

Dieser Beitrag entstand im Rahmen des Forschungsprojekts „Güllefreie Vergärung von Grüngut“ im Auftrag des Ministeriums für Ernährung und Ländlichen Raum Baden-Württemberg.

Schlüsselwörter

Acidogenese, Biogas, Hydrolyse, Mais, Maissilage, Wasserstoff

Keywords

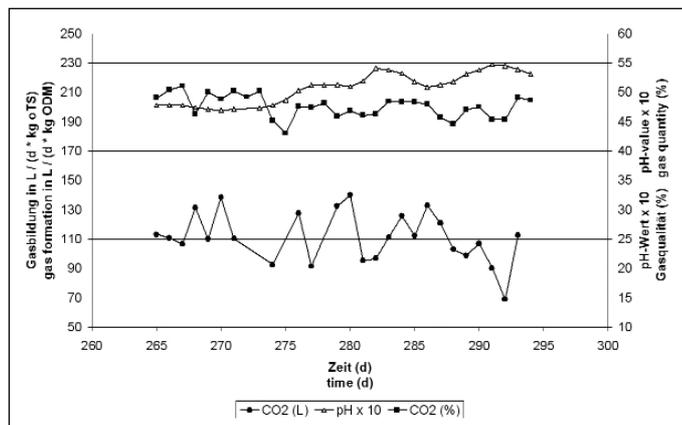
Acidogenesis, biogas, hydrolysis, maize, maize silage, hydrogen

Literatur

Literaturhinweise LT 08123 werden bei Bedarf von der Redaktion zugeschickt.

Bild 1: Gasqualität, -quantität und pH-Verlauf während der Versuchsdurchführung

Fig. 1: Gradient of gas quality, quantity and pH-value during the conducted experiment



In jüngster Zeit sind die Kosten für landwirtschaftliche Produkte zum Teil erheblich gestiegen, was die Wirtschaftlichkeit der Methanerzeugung aus nachwachsenden Rohstoffen belastet. Derzeit wird verschiedenen Möglichkeiten nachgegangen, wie man die Gaserträge der eingesetzten Substrate erhöhen und somit die eingesetzte Biomasse besser ausnutzen kann.

Zweiphasige Vergärung

Ein bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen teilweise schon jetzt praktizierter Ansatz ist die zweiphasige Vergärung. Im Gegensatz zu der derzeit üblichen einphasigen Vergärung, bei der alle vier Schritte der anaeroben Vergärung in nur einem Gärbehälter ablaufen, wird der Abbauprozess hierbei in zwei Phasen aufgeteilt. In der ersten Phase läuft neben der Hydrolyse, bei der die Makromoleküle der zugeführten Substrate in ihre Monomere zerlegt werden, die Acidogenese ab, in der die zuvor gebildeten Monomere zu Carbonsäuren, Alkoholen, Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt werden [5]. Hierbei erfolgt die Umsetzung der in den zugeführten Substraten enthaltenen anaerob abbaubaren Nährstoffe in eine flüssige Phase. Viele der an der Hydrolyse und Acidogenese beteiligten Mikroorganismen, die sogenannten primären Gärer, erreichen ihr Stoffwechsoptimum bei einem pH-Wert von 5 bis 6,3 [3]. Teilweise läuft in diesem ersten Fermenter einer zweiphasigen Anlage, der häufig vereinfacht als Hydrolyse-Fermenter bezeichnet wird, auch der nächste Konversionsschritt, die Acetogenese ab. Aufgrund des hohen Wasserstoffpartialdruckes können die sekundären Gärer hier nur eingeschränkt

ihren Stoffwechsel betreiben. Im letzten Prozessschritt wird aus Wasserstoff und Kohlendioxid (etwa 28% des Methans) sowie aus Essigsäure durch die methanogenen Mikroorganismen bei einem pH-Wert von 6,8 bis 8,2 Methan gebildet [3]. Finden alle vier Prozessschritte innerhalb eines Fermenters statt, so werden die Prozessbedingungen an die letzten beiden, die Biogaserzeugung limitierenden Schritte Acetogenese und Methanogenese, angepasst. Dies schränkt die potenzielle Leistungsfähigkeit der ersten beiden Prozessschritte ein. Eine Trennung der Hydrolyse und Acidogenese von der Acetogenese und Methanogenese erscheint aber nicht nur wegen der unterschiedlichen pH-Optima sinnvoll. So finden sich in der Literatur Angaben, dass bei zweiphasiger Vergärung ein höherer Methangehalt des Biogases zu erzielen sei und der Prozess insgesamt stabiler ablaufe [4]. Durch eine zweiphasige Vergärung sollen zudem pH-Wert-Schwankungen vermieden werden, die die Methanogenese empfindlich hemmen [2]. Die kurzen Generationszeiten der primären Gärer von etwa 20 Minuten bis zu 1,5 Tagen erlauben bei der Hydrolyse und Acidogenese relativ kurze Verweilzeiten und somit eine hohe Substratzufuhr. Die Generationszeit der acetogenen und methanogenen Mikroorganismen liegt im Bereich von 3,5 bis 15 Tagen, was weit längere Verweilzeiten erforderlich macht [1]. Laufen alle vier Prozessschritte innerhalb eines Fermenters ab, so limitiert das relativ langsame Wachstum der Methanogenen die mögliche Verweilzeit. Durch Trennung der einzelnen Phasen ergibt sich die Möglichkeit, optimale Prozessbedingungen für die jeweilige Phase zu erzielen.

Material und Methoden

In der hier vorgestellten Untersuchung stand die erste Phase des Biogasprozesses mit Hydrolyse und Acidogenese im Fokus. Die Versuche wurden in zwei liegenden, kontinuierlich durchmischten Durchflussfermentern mit einem Faulraumvolumen von 400 Litern im Biogaslabor der Universität Hohenheim durchgeführt. Vor Versuchsbeginn wurden die mit Wasser gefüllten Fermenter mit je zehn Litern Gärsubstrat aus einer einphasig betriebenen Biogasanlage beimpft. Die Gärtemperatur betrug 55 °C. Täglich wurde den Fermentern je 1,6 kg organische Trockensubstanz (oTS) in Form von Maissilage zugeführt, was einer Faulraumbelastung von 4 kg oTS je Kubikmeter und Tag entsprach. Auf eine Anfahrphase wurde verzichtet und sofort mit einer Faulraumbelastung von 4 kg oTS begonnen. Der pH-Wert konnte durch die Zugabe einer auf Branntkalk (CaO) basierenden Kalkmilch reguliert werden. Die Qualität (CO₂, CH₄) und Quantität des gebildeten Gases, sowie der pH-Wert des Gärsubstrates wurden täglich erfasst. Die Zugabe von Leitungswasser begrenzte die Verweilzeit auf zehn Tage. Das Verhältnis aus Maissilage und Leitungswasser betrug rund 1:7.

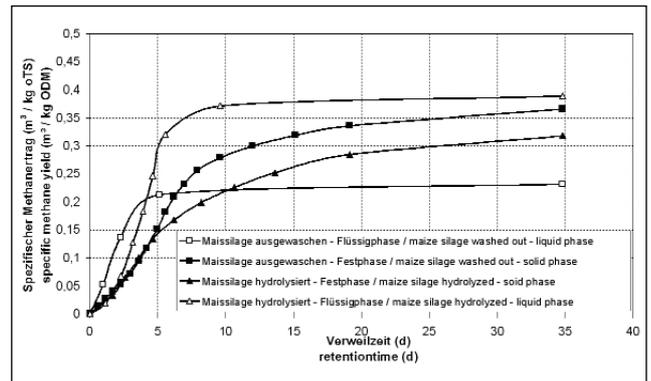
Das Effluent des Hydrolysereaktors wurde in eine fest und flüssige Fraktion separiert. Beide Fraktionen untersuchten wir unter Zusatz von Impfgülle mit dem Verfahren des Hohenheimer Biogasertragstests (HBT) auf das Methanbildungspotenzial hin. Als Vergleichsvariante wurde die verwendete Maissilage im gleichen Verhältnis mit Leitungswasser versetzt, wodurch die in der Maissilage enthaltenen Gär säuren, Alkohole und sonstigen löslichen Substanzen in Lösung gingen. Nach 20-minütiger Durchmischung wurde das Substrat separiert. Sowohl von diesen beiden Fraktionen als auch von der unbehandelten Maissilage wurde das Methanbildungspotenzial ermittelt. Die Bestimmung der spezifischen Gaserträge erfolgte nach einer Säurekorrektur des Gehaltes an organischer Trockensubstanz (oTS) [6].

Vorläufige Ergebnisse

Kurz nach Beginn des Versuchs, also nach der ersten Zugabe der Mischung aus Maissilage und Wasser zum Hydrolysefermenter, sank der pH-Wert im Fermenter aufgrund der Maissilagezugabe bis auf einen Wert von 3,7. In diesem ersten Versuchszeitraum wurde kein Gas gebildet. Erst durch Zugabe von Branntkalk konnte der pH-Wert zwischen 4,6 und 5,5 stabilisiert werden. Der fermenterspezifische Hydrolysegasertrag lag über einen Zeitraum von drei Verweilzeiten bei 0,866 m³/m³ d⁻¹. Das gebildete Gas bestand

Bild 2: Summierter Norm-Methanertrag des Effluents, sowie der nicht hydrolysierten Maissilage; Trockenmassebestimmung ohne Säurekorrektur

Fig. 2: Accumulated methane yield of effluent and not hydrolyzed maize silage; determination of dry matter content without considering volatile fatty acids



zu durchschnittlich 47,7 % aus Kohlendioxid und enthielt kein Methan (Bild 1). Extern durchgeführte Gasanalysen ergaben, dass es sich bei der nicht zu bestimmenden Gasmenge (52,3%) fast ausschließlich um Wasserstoff handelte. In der Versuchsanlage wurden je kg zugeführter organischer Trockenmasse 209,7 Liter Hydrolysegas gebildet, was bei einem Wasserstoffanteil von 52,3 % einer Menge von 109,7 Liter Wasserstoff je kg oTS entsprach. Das Essigsäure-Äquivalent lag während der hier beschriebenen Versuchsphase in der Flüssigphase bei durchschnittlich 11450 ppm (Tab 1).

Das mit dem HBT ermittelte Methanbildungspotenzial der hydrolysierten Maissilage, der ausgewaschenen Kontrolle sowie der unbehandelten Kontrolle sind in Bild 2 dargestellt. Es zeigt sich, dass das substratspezifische Methanertragungspotenzial der flüssigen Phase nach der Hydrolyse wesentlich höher ist als das der Vergleichsvariante, in der nur die löslichen Bestandteile der Maissilage in Lösung gebracht wurden. Demgegenüber wies die feste Phase des hydrolysierten Effluents (~ 22% TS) im Vergleich zu der ausgewaschenen Maissilage geringere substratspezifische Methanerträge auf. Unter Berücksichtigung der absoluten Mengenverhältnisse und Trockensubstanzgehalte lag der spez. Methanertrag der hydrolysierten Maissilage um 21,4 % niedriger als bei der unbehandelten Kontrolle (0,396 m³ / kg oTS).

Tab. 1: Gär säuremuster der Flüssigphase des Effluents

Table 1: Ferment acid pattern of the liquid phase of the effluent

ppm	Flüssigphase	
	hydrolysiert	ausgewaschen
Essigsäure	7637	1314
Propionsäure	686	143
Iso-Buttersäure	22	0
n-Buttersäure	3297	29
Iso-Valeriansäure	103	0
n-Valeriansäure	113	0
Capronsäure	1678	0
Milchsäure	363	1657
Ethanol	1100	786
1,2 Propandiol	0	143

Diskussion

Sowohl der spezifische Gasertrag der flüssigen Phase des Effluents, die Fettsäuregehalte des Gärsubstrates als auch die Gaszusammensetzung des während der Hydrolyse und Acidogenese gebildeten Gases belegen die während der Hydrolyse und Acidogenese erfolgte Konversion der festen Biomasse des Inputsubstrates in organische Säuren, Ethanol, Kohlendioxid und Wasserstoff. Dass während des Versuches keine Methanbildung erfolgte ist auf den zu niedrigen pH-Wert (4,6 bis 5,5) und die für methanogene Mikroorganismen zu kurze Verweilzeit von lediglich zehn Tage zurück zu führen.

Während des Untersuchungszeitraumes bestand das gebildete Hydrolysegas in etwa zu gleichen Teilen aus Kohlendioxid und Wasserstoff. Bei einer zweiphasigen Vergärung steht der in der Hydrolyse gebildete Wasserstoff aber nicht mehr den in der zweiten Phase befindlichen methanogenen Mikroorganismen als Ausgangssubstrat zur Kohlendioxidreduktion zur Verfügung. Aufgrund der im Versuchszeitraum gebildeten Wasserstoffmengen ist entsprechend der stöchiometrischen Zusammenhänge nach der Hydrolyse ein um 6,9 % geringerer Methanertrag im Vergleich zu einer unbehandelten Maissilage zu erwarten. Sollte durch eine zweiphasige Vergärung der Abbau von Biomasse verbessert werden, so müsste diese Reduktion überkompensiert werden, um eine tatsächliche Verbesserung des spezifischen Methanertrages zu erzielen. Die im HBT ermittelten spezifischen Methanerträge des Effluents zeigten jedoch eine Reduktion um 21,5 % gegenüber der unbehandelten Variante.

Anzumerken bleibt, dass die in der Praxis bei einer zweiphasigen Vergärung zum Teil beobachteten höheren Methangehalte des Biogases nicht auf einer im Verhältnis höheren Methanbildung beruhen, sondern lediglich auf die fehlende Erfassung des Hydrolysegases zurückzuführen sind.

Literatur

Bücher sind mit • gezeichnet

- [1] • *Bischofsberger, W., N. Dichtl, K.-H. Rosenwinkel, C.F. Seyfried und B. Böhnke (Hrsg.): Anaerobtechnik. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg, 2005*
- [2] *Demirel, G.N., and S. Chen: Effect of retention time and organic loading rate on anaerobic acidification and biogasification of dairy manure, J Chem Technol Biotechnol 79 (2005), pp.1381–1387*
- [3] • *Fuchs, G.: Allgemeine Mikrobiologie, Thieme Verlag, Stuttgart, 2007*
- [4] *Ke, S., Z. Shi and H.H.-P. Fang: Applications of two-phase anaerobic degradation in industrial wastewater treatment. Int. J. Environment and Pollution, 23 (2005), no. 1*
- [5] *Linke, B.: Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen – Grundlagen, Verfahrenstechnik und Biogasausbeuten. Eigenverlag, 2001*
- [6] *Weißbach, F., und S. Kuhla: Stoffverluste bei der Bestimmung des Trockenmassegehaltes von Silagen und Grünfütter - Entstehende Fehler und Möglichkeiten der Korrektur. Übersicht tierernährung, 23 (1995), S. 189-214*