

Carmen Marín Pérez und Andreas Weber

Zweiphasiges Biogasverfahren: Hydrolyse unterschiedlicher Substrattypen

Bei einem zweiphasigen Biogasprozess laufen die einzelnen Phasen der anaeroben Vergärung räumlich getrennt ab, sodass die Prozessbedingungen an die spezifischen Anforderungen der beteiligten Mikrobiologie angepasst werden können. Zielsetzung ist es dabei, die Säurekonzentration durch eine gezielte Einstellung des pH-Wertes in der Hydrolysestufe zu kontrollieren. Die produzierten Säuren können zwischengespeichert werden, um nachfrageabhängig Biogas bzw. Strom zu produzieren.

In der vorliegenden Studie wurden zwei Substratvarianten untersucht: ein schwer sowie ein leicht zu vergärendes Substrat. Steigende pH-Werte in der Hydrolysestufe beider Varianten waren mit einer gesteigerten Säurekonzentration bzw. einem höheren Abbaugrad verbunden. Dabei konnte bei steigenden pH-Werten eine Tendenz zu einem verbesserten Aufschluss der Hemicellulose sowie der Cellulose aufgezeigt werden. In der Methanstufe entstand ein Biogas mit einem Methangehalt von bis zu 80 %.

Schlüsselwörter

Hydrolyse, pH-Wert, Säurekonzentration, zweiphasiger Biogasprozess

Keywords

Hydrolysis, pH value, acid production, two stage anaerobic digestion system

Abstract

Marín Pérez, Carmen and Weber, Andreas

Two stage anaerobic digestion system: Hydrolysis of different substrate

Landtechnik 68(4), 2013, pp. 252–255, 2 figures, 1 table, 4 references

Due to different growth rates, preferences and requirements of the involved microorganism species of each step, physical separation in two independently performing reactors (two phase anaerobic digestion (AD) system) is an option to enable specific conditions for the microbiology. The aim of this study is to control the amount of formed volatile fatty

acids by adjusting the pH value in the hydrolytic reactor of a two stage AD system. The acids could be temporary stored and used for need-based biogas production according to the power demand.

The results obtained in this work for two different substrates show that the higher the pH value of the hydrolytic stage the higher the acids production and the degree degradation of both substrates. In tendency, the persistent fraction including hemi-cellulose and cellulose is more effectively degraded at high pH value. The methane content reached 80 % of the gas composition.

■ Herkömmliche, einphasige Systeme für die Biogasproduktion stoßen hinsichtlich der Stabilität des Prozesses oder der Anpassung der Mikrobiologie an wechselnde Substrate an ihre Grenzen. Die Säureproduktion und der -abbau müssen sich in einem Gleichgewicht befinden, um eine unkontrollierte Versäuerung bzw. eine nicht ausreichende Prozessauslastung zu vermeiden. Schließlich ist die bestmögliche Ausnutzung der eingesetzten Substrate eine Grundvoraussetzung für einen erfolgreichen Anlagenbetrieb.

Im anaeroben Vergärungsprozess ist die Hydrolyse beim Abbau schwer zersetzbarer Substrate oftmals die limitierende Phase, während dies beim Abbau leicht zersetzbarer Substrate für die Methanogenese gilt [1; 2]. Bei der Vergärung schnell

abbaubarer Substrate kann es zu einer Produkthemmung bzw. Versäuerung des Systems kommen, die eine zusätzliche Hemmung der Methangasbildung verursacht. Hingegen ist der Prozess bei der Vergärung schwer abbaubarer Substrate unterfordert, da die Hydrolyse selbst die limitierende Phase des Prozesses ist.

Bei der räumlichen Trennung der Hydrolyse/Acidogenese (Hydrolysestufe) von der Acetogenese/Methanogenese (Methanstufe) wäre eine Anpassung der Bedingungen des Prozesses an die spezifischen Bedürfnisse der Mikrobiologie prinzipiell möglich. Faserreiche Substrate könnten in der Hydrolysestufe schneller abgebaut werden, was die Produktion an verflüssigten organischen Kohlenstoffen, beispielweise Säuren, beschleunigen würde.

Mit der Novellierung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes gewinnt sowohl die Nutzung faserreicher Stoffe als auch die direkte Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz weiter an Bedeutung. Gleichzeitig ist es für den weiteren Ausbau der erneuerbaren Energien erforderlich, schwankende Spitzenlasten im Stromnetz bedienen zu können.

Im Fokus dieser Forschungsarbeiten steht die Vergärung eines schwer und eines leicht abbaubaren Substrates in einem zweiphasigen Biogasprozess. Bei diesem Verfahren ist

- in der Hydrolysestufe ein maximaler Abbau zu Säuren anzustreben, um diese für eine bedarfsgerechte Biogasproduktion zwischenspeichern zu können und
- in einer nachgeschalteten Methanstufe die Umwandlung der Säuren in Biogas mit hoher Methankonzentration (75–80 %) anzustreben. Dadurch könnte ein Beitrag geleistet werden, um die Kosten der Aufbereitung des Biogases zur Einspeisung ins Erdgasnetz weiter zu reduzieren.

Potenzielle Vorteile von zweiphasigen Systemen:

- Die gewünschte Säurekonzentration kann in der Hydrolysestufe justiert und bedarfsgerecht in die Methanstufe überführt werden.

- Im produzierten Biogas kann ein hoher Methangehalt erzielt werden.
- Beim Einsatz unterschiedlicher Substrate können hohe Raumbelastungen erreicht werden, ohne dass es dabei zu Instabilitäten im System kommt.

Material und Methode

Die Versuche fanden in 2 zweiphasigen Durchflusssystemen statt, die jeweils aus einer Hydrolysestufe mit 40 l und einem Methanreaktor mit 70 l Arbeitsvolumen bestanden. Beide Hydrolysestufen wurden thermophil betrieben, es wurden jeweils unterschiedliche Raumbelastungen gewählt (**Tabelle 1**).

Das täglich aus der Hydrolysestufe entnommene Substrat wurde in zwei Fraktionen getrennt: die feste Phase, in der sich die nach der Hydrolyse noch ungelösten Gerüstsubstanzen befinden, sowie die flüssige Phase (Hydrolysat), die hauptsächlich gelöste Stoffe, darunter überwiegend Säuren, enthält. Das Hydrolysat diente allein als Substrat für die Beschickung der Methanstufe. Die Einstellung der Pufferkapazität in dem Hydrolysereaktor erfolgte mit Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3).

Substrate

Als Substrate wurden eine Mischung aus Stroh und Heu (50/50 % Gewichtsanteil) sowie ein leicht zu vergärendes Substrat aus 100 % Maissilage eingesetzt. Für beide Versuche wurde das Substrat jeweils auf 4 mm Schnittlänge zerkleinert.

Vorherige an der LfL durchgeführte Batchversuche zeigten auf, dass der pH-Wert diejenige Einstellgröße ist, die den Abbau während der Hydrolyse/Acidogenese am stärksten beeinflusst, im Vergleich zur Verweilzeit, Raumbelastung oder Temperatur [3].

Aus diesem Grund wurde der Einfluss unterschiedlicher pH-Werte bei der Hydrolyse von zwei Substraten im Durchflussbetrieb untersucht. Als Parameter zur Bewertung der Effizienz der Hydrolyse wurden die Säurekonzentration sowie der

Tab. 1

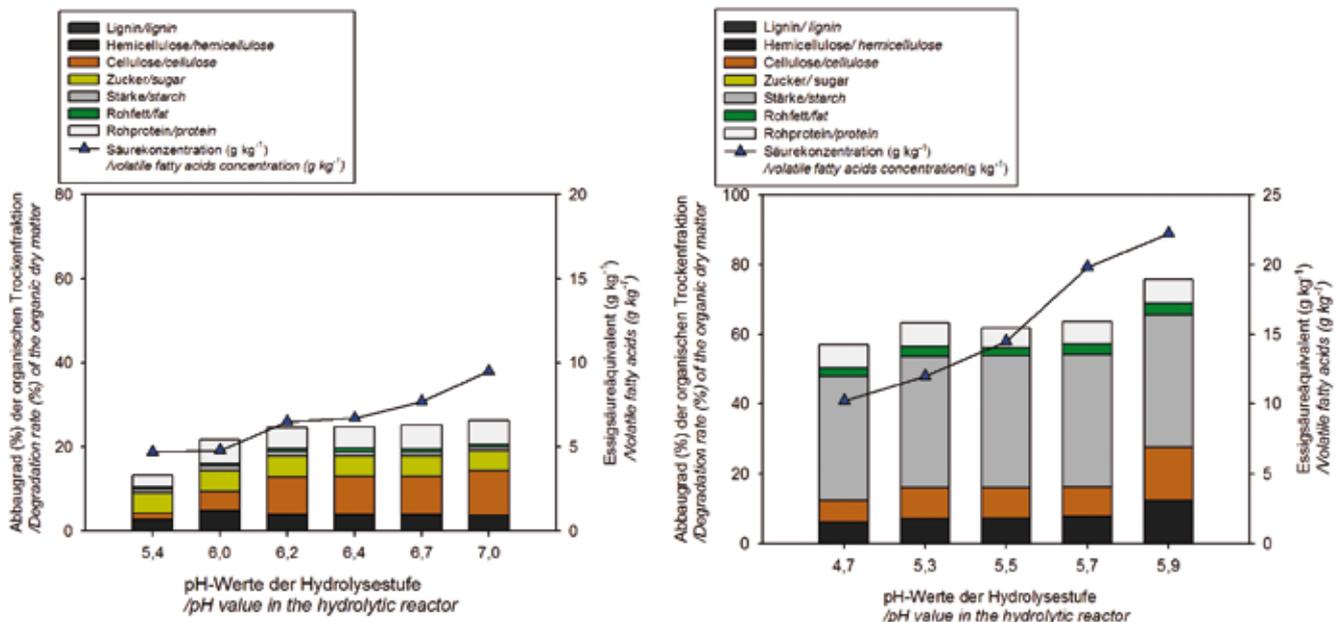
Betriebsparameter der durchgeführten Versuche mit der Stroh-Heu-Mischung und mit der Maissilage

Table 1: Operating parameters of the experiments with a straw-hay mix and with maize silage

	Raumbelastung <i>Organic loading rate</i>	Maximale Säurekonzentration ¹⁾ in die Methanstufe überführt <i>Maximum acids concentration¹⁾ load to methane reactor</i>	Temperatur Hydrolysestufe <i>Temperature hydrolytic reactor</i>	Temperatur Methanstufe <i>Temperature methane reactor</i>
	$\text{kg}_{\text{OTS}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$	g Essigsäureäquivalent d^{-1} <i>g Acetic acid equivalents d^{-1}</i>	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
Stroh-Heu-Mischung/Straw-hay mix				
	3,5	20	45	38
Maissilage/Maize silage				
	8	44	55	38

¹⁾ Säurekonzentration in der Hydrolysestufe bei pH-Wert 6,8 (Stroh-Heu) und pH-Wert 5,9 (Maissilage)/Acids concentration in the hydrolytic reactor at pH value 6.8 (straw-hay) and pH value 5.9 (maize silage).

Abb. 1



Abgebaute Fraktionen des Substrates in der Hydrolysestufe eines zweiphasigen Systems mit Stroh-Heu-Mischung (links) und mit Maissilage (rechts)

Fig. 1: Degradation of the substrate in the hydrolytic reactor of a two stage system, straw-hay mix (left), maize silage (right)

Abbaugrad (auf oTS bezogen) verwendet. Für das Stroh-Heu-Substrat wurde eine Variation des pH-Werts im Bereich 5,2 bis 7,0 in der Hydrolysestufe gewählt. Für die Hydrolyse der Maissilage reichte die untersuchte Spannweite des pH-Werts von 4,7 bis 5,9. Eine wichtige Anforderung an den Betrieb der Hydrolysestufe war die Produktion von möglichst methanarmen Biogas, da die Umwandlung der verflüssigten organischen Fraktion gezielt in der Methanstufe erfolgen sollte.

Ergebnisse

Hydrolysestufe

Während der Hydrolyse und der darauffolgenden Acidogenese findet die Verflüssigung des Substrates statt. Bei der Einstellung des pH-Wertes in der Hydrolysestufe wurde der Einfluss des pH-Wertes sowohl auf den Abbaugrad des Substrates sowie auf die Säurebildung gemessen. **Abbildung 1** zeigt den stoffspezifischen Aufschluss der Stroh-Heu-Mischung (links) und der Maissilage (rechts).

Die Angaben wurden anhand der Analyseergebnisse der Van-Soest-Fraktion berechnet und in % oTS bezogen auf das Eingangsmaterial angegeben. Der Abbaugrad ist definiert als Anteil des in der Hydrolysestufe verflüssigten organischen Substrates. Die Ergebnisse zeigen den Abbau der einzelnen Fraktionen des Substrates, bei dem je nach pH-Wert der Hydrolysestufe in beiden Varianten unterschiedliche Abbaugrade der einzelnen Fraktionen erzielt wurden. Steigende pH-Werte werden für beide Varianten mit einer Steigerung der Säurekonzentration [3], bezeichnet als Essigsäureäquivalent, sowie steigendem Abbaugrad erreicht. Der höchste Abbaugrad, der für

das Stroh-Heu-Substrat (links) bei einem pH-Wert von 6,7–7,0 gemessen wurde, lag mit 30 % jedoch deutlich niedriger als bei einem einphasigen Durchflusssystem, in dem für das gleiche Substrat ein Abbaugrad von 60 % erzielt wurde [4]. Die Verflüssigung der Stroh-Heu-Mischung stellte sich auch bei diesem Verfahren als limitierende Phase des Prozesses dar. Allerdings wurde der Abbaugrad von 30 % mit kürzeren Verweilzeiten als beim einphasigen Durchflusssystem erzielt.

Für die Maissilage wurde bei einem pH-Wert von 5,9 ein Abbaugrad von 74 % erzielt. Während für die Stroh-Heu-Mischung bei pH-Werten um 7,0 Säurekonzentrationen von 10 g kg⁻¹ erreicht wurden, ergeben sich bei der Variante Maissilage bei pH-Werten um 5,9 Konzentrationen von über 20 g kg⁻¹.

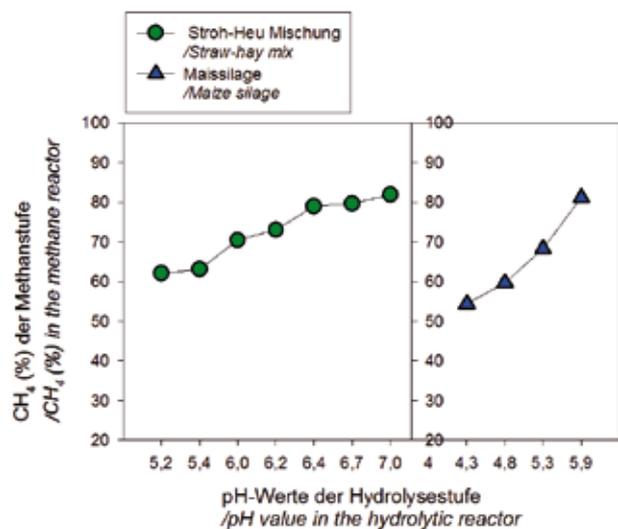
Es kann festgehalten werden, dass der Abbau der leicht zersetzbaren Inhaltsstoffe beider Substrate (beispielsweise Stärke und Zucker) durch den pH-Wert nahezu unbeeinflusst war. Hingegen ist eine steigende Tendenz beim Abbau der Hemicellulose und Cellulose zu erkennen, da diese bei steigenden pH-Werten besser umgesetzt wurden.

Methanstufe

Nach Übergabe der verflüssigten organischen Fraktion (Hydrolysat) in die Methanstufe wird diese vollständig in methanreiches Gas umgewandelt. **Abbildung 2** zeigt für beide Substrate die Konzentration des Methangehaltes im Biogas bei unterschiedlichen pH-Werten der Hydrolysestufe.

Die Steigerung des Methangehaltes bei steigendem pH-Wert bzw. steigender Säurekonzentration konnte sowohl für das Hydrolysat aus der Stroh-Heu-Mischung als auch für das

Abb. 2



Methangehalt in der Methanstufe für die Stroh-Heu-Mischung und für Maissilage

Fig. 2: Methane content in the methane digester for the straw-hay mix and for maize silage

Hydrolysat aus Maissilage festgestellt werden. Für das Hydrolysat aus Stroh-Heu wurde bei einem pH-Wert um 6,8 mit ca. 80 % der höchste Methangehalt erreicht. Oberhalb dieses pH-Wertes wurden die Säuren in der Hydrolysestufe umgehend in Methan umgewandelt und konnten somit nicht aus dem Reaktor abgetrennt und in den Methanreaktor überführt werden. Versuche mit Maissilage im zweiphasigen Durchflusssystem zeigten beim Methangehalt vergleichbare Entwicklungen.

Schlussfolgerungen

Ein zentraler Aspekt des Versuches war die Etablierung einer effizienten Hydrolysestufe zum Aufschluss faserreicher Substrate. An die Mikrobiologie angepasste Milieubedingungen bei zweiphasigen Durchflusssystemen sind mit denjenigen für einphasige Durchflusssysteme vergleichbar; dies gilt insbesondere für den pH-Wert. Ein weiterer Abbau der Cellulose-Hemicellulose ist bei pH-Werten über 7,0 möglich, was jedoch eine Methanbildung bereits in der Hydrolysestufe zur Folge hätte, d. h. die Umwandlung eines zweiphasigen in einen einphasigen Prozess.

Im Gegensatz dazu sind für leicht aufschließbare Substrate hohe Abbaugrade bei niedrigeren pH-Werten möglich, was eine Zwischenspeicherung in Form von Säuren erlaubt. Dies eröffnet die Option, die Säuren nachfrageabhängig in Biogas und folglich in Strom umzuwandeln, um bedarfsgerecht Stromspitzen abzudecken. Da das so gewonnene Biogas bereits Methankonzentrationen bis zu 80 % aufweist, könnte zudem der Aufwand zur Gasaufbereitung weiter reduziert werden. Dies wäre ein nächster Schritt in Richtung einer dezentralen Lösung für die regenerative Stromversorgung mittels Biogas.

Literatur

- [1] Björnsson, L.; Murto, M.; Jantsch, T. G.; Mattiasson, B. (2001): Evaluation of new methods for the monitoring of alkalinity, dissolved hydrogen and the microbial community in anaerobic digestion. *Water Research* 35(12), pp. 2833–2840
- [2] Vavilin, V. A.; Lokshina, L. Y.; Rytov, S. V.; Kotsyurbenko, O. R.; Nozhevnikova, A. N.; Parshina, S. N. (1997): Modelling methanogenesis during anaerobic conversion of complex organic matter at low temperatures. *Water Science and Technology* 36(6–7), pp. 531–538
- [3] Shin, H.S.; Youn, J.H. (2005): Conversion of food waste into hydrogen by thermophilic acidogenesis. *Biodegradation* 16(1), pp. 33–44
- [4] Marín Pérez, C.; Weber, A. (2012): Möglichkeiten und Grenzen zweiphasiger Systeme zum Aufschluss lignocellulosereicher Substrate durch biologische Behandlung. 2. Öffentliches Symposium des „Biogas Competence Network“ (BCN) und 7. Fachtagung Biogas 2012 von ETI und LUGV. „Biogaspotenziale: Erkennen, Erforschen, Erwirtschaften“, 29.10.2012, Potsdam, S. 9–21

Autoren

M. Sc. Ingenieurökologie Carmen Marín Pérez ist wissenschaftliche Mitarbeiterin und **Dr. Andreas Weber** Leiter der Arbeitsgruppe Biogastechnologie und Reststoffmanagement am Institut für Landtechnik und Tierhaltung (Leitung: **Dr. Georg Wendl**) der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft, Vöttinger Str. 36, 85354 Freising, E-Mail: andreas.weber@LfL.bayern.de

Danksagung

Die Arbeiten wurden durch das Bayerische Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (StMELF) sowie im Rahmen des Verbundvorhabens FABES-Modul durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) über den Projektträger Jülich, Förderkennzeichen: 03SF03546C, gefördert.