

In Zeiten, in denen sich die Konsequenzen der globalen Erwärmung immer deutlicher zeigen, wird vermehrt zum Umdenken bei den Energiekonzepten aufgerufen. Die europäischen Länder haben sich verpflichtet mehr Energie aus erneuerbaren Quellen zu nutzen. In Luxemburg wird davon ein Großteil aus Biomasse stammen, die z. B. durch anaerobe Vergärung zum Energieträger werden kann. Da bei der Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen das Verständnis der aufeinander folgenden Abbauschritten eine große Rolle spielt, wurde dieser Prozess für die heutzutage am meisten verwendete silierte Energiepflanze Mais genauer untersucht. Dieser Artikel stellt die wichtigsten Forschungserkenntnisse zusammen, die im Rahmen eines vierjährigen Doktorandenprojekts gesammelt wurden.

Ein Forschungsprojekt der Universität Luxemburg

MONOVERGÄRUNG VON MAISSILAGE UND ZELLULOSE_

Dr.-Ing. Katarzyna Golkowska, Prof. Dr.-Ing. Manfred Greger

Energie aus Pflanzen

In den Zeiten von kontinuierlich steigenden Preisen für fossile Energieträger aber auch mit Hinblick auf die Reduzierung von CO²-Emissionen gewinnt die anaerobe Vergärung von Biomasse immer mehr an Bedeutung. Sowohl im europäischen Ausland als auch hier im Lande wird verstärkt auf die Entwicklung von landwirtschaftlichen Biogasanlagen gesetzt. In Luxemburg unterstützt der Gesetzgeber mit dem „Règlement Grand-Ducal“ vom 08.02.2008 die Energieproduktion aus Biogas mit einem Bonus-System, das je nach Anlagengröße und eingesetzter Technologie variieren kann. Laut „Luxemburger Aktionsplan für erneuerbare Energien“¹, um die durch EU vorgegebenen Ziele zur Nutzung der erneuerbaren Energien zu erfüllen, müsste die elektrische Leistung von Biogasanlagen in Luxemburg bis zum 2020 um das Vierfache steigen².

Im Focus der Biogasanlagebetreiber steht derzeit die Beimischung zur Gülle bzw. die alleinige Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen (NaWaRo). Mit dem Einsatz von Energiepflanzen lassen sich um 50% bis 200% höhere Biogasausbeuten erzielen als bei der Fermentierung von Gülle allein³. Dadurch sind die NaWaRo als Substrat für die Energieerzeugung prädestiniert. Ein weiterer Vorteil ist, dass auch die Bauern die über landwirtschaftlich genutztes Land verfügen aber keine Viehhaltung betreiben an der Energieerzeugung aus NaWaRo beteiligt sind. Aufgrund der Anbauvorteile, einfacher Silierung und des Gasertrages gehört Mais zu den am weitesten verbreiteten Energiepflanzen in Europa. Maissilage wird auch am häufigsten als Cosubstrat bzw. Hauptsubstrat für Biogasanlagen gewählt.

Herausforderung für die Wissenschaft

Schon seit dem Anfang der achtzigsten Jahre wird verstärkt im Bereich anaerober Vergärung (ohne Anwesenheit von Sauerstoff) von Biomasse geforscht. Ein Großteil des aktuellen Wissensstands basiert auf Untersuchungen im Abwasser-, Gülle- und Abfallbereich. Sowohl von Forschern als auch von Praktikern wurden im Laufe der Zeit verschiedene Prozessparameter erstellt, die die Überwachung von Biogasanlagen ermöglichen und dadurch zu einer stabilen

Biogasproduktion beitragen. Demnach wird der Betrieb instabil wenn:

- _die Reaktorbelastung in kontinuierlichem Betrieb 4 kg organischer Trockensubstanz (oTS) per m³ Fermentervolumen und Tag überschreitet
- _das Verhältnis von erzeugten flüchtigen organischen Säuren (FOS) zur Carbonat-Pufferkapazität (TAC) eines Fermenters den Wert von 0,4 überschreitet
- _der pH-Wert unter 6,8 sinkt
- _Mangel an Spurenelementen herrscht (besonders bei der thermophiler Vergärung, von NaWaRo d.h. im Temperaturbereich um 55°C von NaWaRo)
- _das Verhältnis von Propion- zu Essigsäure den Wert von 0,5 überschreitet
- _Die Konzentration an Butter- bzw. Valeriansäure den Wert von 50 mg/l überschreitet

Die meisten Biogasanlagen werden mesophil d.h. im Temperaturbereich um 38°C, betrieben. Der größte Teil der Publikationen bezieht sich auf die Vergärung von Klärschlamm, Gülle und Bioabfall unter mesophilen Bedingungen. Da die allgemeine Vergärungsgrundlage unabhängig von Substratart, Betriebsweise oder Betriebstemperatur ist⁴, wurde angenommen, dass die Abbauewege auch hier zutreffen und das Verhalten der Betriebsparameter allgemein gilt (und so auch für die Vergärung von NaWaRo). Bei der in den letzten 10 Jahren verstärkten Verwendung von NaWaRo als Gärsubstrate traten auch vermehrt Probleme mit der Reaktorstabilität auf. Demzufolge wird derzeit auch der Forschungsfokus verstärkt auf die Vergärung von Energiepflanzen gelegt.



Abb.1 Untersuchten Substrate: Maissilage und mikrokristalline Zellulose

Die neuesten Forschungsergebnisse zeigen, dass abhängig von der im Reaktor vorhandenen Biomasse, vom Substrat

bzw. der Vergärungstemperatur sich die Zusammensetzung der bakteriellen Gemeinschaft anders gestaltet⁵. Der Substratabbau kann über verschiedene Wege stattfinden. Zusätzlich kann der Bedarf an Mikroelementen während der NaWaRo Vergärung höher sein als für andere bisher benutzte Substrate.

Schwerpunkte des Forschungsprojekts

Auch in Luxemburg wird im Bereich der Verwendung von NaWaRo geforscht. Die Universität Luxemburg will mit den Ergebnissen aus dem Doktoranten-Forschungsprojekt „Anaerobe Monovergärung von Zellulose und Maissilage“ zum besseren Verständnis der Vorgänge bei dem anaeroben Abbau von Energiepflanzen beitragen⁶. Zwei Substrate wurden im Rahmen der Studie untersucht (s. Abb. 1): das landwirtschaftliche Substrat Maissilage und das Modellsubstrat mikrokristalline Zellulose. Es wurden Batch-, quasi-kontinuierliche und kontinuierliche Versuchsserien im Labormaßstab unter mesophilen (38°C) und thermophilen (55°C) Bedingungen durchgeführt. Sowohl die Gärmasse als auch das erzeugte Biogas wurden in verschiedenen Vergärungsstadien umfassend analysiert. Dabei wurden unter anderem auch die in der Biogaspraxis verbreiteten Überwachungsparameter, wie pH-Wert, Redoxpotenzial, FOS und TAC erfasst und ausgewertet. Abb. 2 zeigt schematisch den Aufbau eines Versuchsreaktors (rechts) sowie den ganzen Satz an Fermentern einer Versuchsreihe (links).



Abb.2 Fermentationsreaktoren einer Versuchsreihe (links) und ein Schema des Versuchsaufbaus (rechts)

Drei Hauptaspekte wurden im Rahmen der Studie untersucht: Gärverhalten bakterieller Biozönose unter erhöhten Einzelbelastungen, Einfluss der Substratzusammensetzung und Temperatur auf den Gärprozess sowie Vergleich des Gärverlaufs bei unterschiedlichen Betriebsweisen (Batch,

quasi-kontinuierlich bzw. kontinuierlich). Die gesammelten Daten wurden weiterhin zur Modellierung des Substratabbaus mit dem Reaktionsgeschwindigkeitsansatz erster Ordnung bzw. von Monod⁷ eingesetzt und sind in^{6,8} publiziert.

Stoßbelastungen gefährden stabilen Vergärungsprozess nicht

In thermophilen Batch-Experimenten wurden sechs Reaktorbelastungen im Bereich 5,7 kg oTS/m³ bis 34,3 kg oTS/m³ untersucht. Keine der getesteten Stoßbelastungen führte zu einer dauerhaften Systemstörung oder Versäuerung des Reaktorinhalts. Auch die nach dem Abschluss des Versuchs erzielten Biogaserträge waren gleich, was bedeutet, dass in jedem Versuch ein ähnlicher Substratabbaugrad erreicht wurde. Nur einer der betrachteten Inhibierungsparameter (FOS/TAC) lag durchgehend im instabilen Bereich für Stoßbelastungen höher als 5,7 kg oTS/m³. Der einzige eindeutige Unterschied zwischen den verschiedenen Belastungen konnte bei der Auswertung der Gasbildung beobachtet werden. Je höher die untersuchte Belastung war, desto langsamer verlief der Substratabbau. Während die spezifische Gasbildung für 5,7 kg oTS/m³ und 11,4 kg oTS/m³ noch identisch verlief und die Biogasproduktion nach 10 Tagen fast abgeschlossen war, dauerten die Versuche mit 17,1 kg oTS/m³ und 22,9 kg oTS/m³ etwa 4 Tage länger um den gleichen Substratabbaugrad zu erreichen. Für 28,6 kg oTS/m³ und 34,3 kg oTS/m³ verlängerten sich die Abbauezeiten auf das Dreifache im Vergleich zu den kleinsten Belastungen. Insgesamt wurde gezeigt, dass entgegen der Erwartung auch sehr hohe Stoßbelastungen zu keiner permanenten Reaktorstörung führten⁹.

Optimaler Abbau unter mesophilen Bedingungen

Bei der Vergärung von Maissilage und Zellulose wurden für den mesophilen als auch für den thermophilen Temperaturbereich für jedes Substrat 3 Batch-Experimente mit gleicher Belastung durchgeführt (5,5 ± 0,2 kg oTS/m³; 11,2 ± 0,3 kg oTS/m³; 16,9 ± 0,4 kg oTS/m³). Ein stabilerer Fermentationsvorgang und ein höherer Methangehalt im Biogas wurden unter mesophilen Bedingungen beobachtet (s. Tab. 1). Der auf die Substratzufuhr bezogene spezifische Biogasertrag war für beide untersuchten Temperaturen gleich. Im Gegensatz zu Berichten aus der Literatur¹⁰ erfolgte unter me-

sophilen Bedingungen ein schnellerer Substratabbau. Da dieser Effekt für beide Substrate sichtbar war, weist er auf eine Inhibition im thermophilen Betrieb hin, die durch keinen Kontroll-Parameter angezeigt wurde (pH, FOS, TAC, leichtflüchtige organische Säuren, Redoxpotenzial). Sie ist möglicherweise auf einen Mangel an Spurenelementen zurückzuführen.

Tab. 1 Optimale Methanproduktion unter mesophilen Bedingungen

Substrat	organische Belastung [kg oTS/m ³]	Methangehalt im Biogas [%]		Methanertrag [l _N /kg oTS]	
		38°C	55°C	38°C	55°C
Zellulose	5,5 ± 0,2	55	55	348	333
	11,2 ± 0,3	58	53	394	348
	16,7 ± 0,2	56	52	392	340
Mais	5,6 ± 0,1	60	56	388	328
	11,2 ± 0,3	59	57	382	402
	17,2 ± 0,1	55	56	380	381

Unterschiedliche Abbauewege für Mais und Zellulose

Die Analyse von flüchtigen organischen Säuren zeigte zwei unterschiedliche Abbauewege für Maissilage und Zellulose. Während der Abbau von Zellulose hauptsächlich über die Essig- und Propionsäure stattfand erfolgte die Vergärung von Maissilage verstärkt über die Buttersäure als Zwischenprodukt. Dieser Effekt war ausgeprägter für thermophile Bedingungen. Die Analyse des Redoxpotenzials während der Maisvergärung wies auf die Konditionen hin, die für eine verstärkte Wasserstoffbildung optimal sind. Es ist bekannt, dass sowohl die Bildung von Buttersäure als auch ihr Abbau von verstärkter Wasserstoffbildung begleitet werden. Diese Unterschiede im Abbau von Maissilage im Vergleich zum klassischen Abbaueweg, über Essig- und Propionsäure, wurden bisher in der Literatur nicht berichtet. Sie sind für Biogasanlagenbetreiber dahingehend von großer Bedeutung, da nach diesen Ergebnissen auch stark erhöhte Buttersäurekonzentrationen nicht notwendigerweise auf eine Instabilität hinweisen. Sie zeigen lediglich einen anderen Abbaueweg des Substrates.

Zwei Inhibierungsmechanismen im thermophilen Betrieb

Bei der Vergärung von Maissilage in der thermophilen Betriebsweise wurden zwei Inhibierungsmechanismen beobachtet. (1) Die Inhibition bedingt durch erhöhten

Essig- und Propionsäuregehalt trat bei der Fütterung von 17,6 kgVS/m³ im quasi-kontinuierlichen Betrieb (Fütterung alle 3 Tage) auf. Während des Abbaus wurden die Höchstkonzentrationen von 3,4 g/l und 3,3 g/l für Essig- bzw. Propionsäure gemessen. Die auftretende Übersäuerung des Reaktors war reversibel. Beide inhibierende Säuren wurden innerhalb von 10 Tage nach dem Versuchsende komplett abgebaut. (2) Während der kontinuierlichen Vergärung von Maissilage mit der täglichen Reaktorbeschickung von 11,7 kg oTS/(m³·d) wurde dagegen eine Inhibition mit erhöhten Konzentrationen an Essig- und Buttersäure beobachtet. Der Anstieg der Essigsäurekonzentration auf 5 g/l und der n-Buttersäurekonzentration auf 4 g/l erfolgte schon nach 6 Beschickungsvorgängen. Trotz eines frühzeitigen Versuchabbruchs nach 6 Tagen blieb die Reaktorversäuerung dauerhaft erhalten und war somit irreversibel.

Hohe Anpassungsfähigkeit bei häufiger Beschickung

Sowohl im quasi-kontinuierlichen als auch im kontinuierlichen Betrieb unter thermophilen Bedingungen zeigte die bakterielle Biozönose eine hohe Anpassungsfähigkeit bei erhöhten Reaktorbelastungen (s. Abb. 3) bzw. häufiger Beschickung. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass bei der Reduzierung des Beschickungsintervalls von 3 auf 1 d (Übergang von einer quasi-kontinuierlichen auf eine kontinuierliche Betriebsweise) schon nach 2 Beschickungsperioden eine ähnliche spezifische Gasproduktion erreicht wurde. Somit erfolgte der Abbau der gleichen Substratmenge im kontinuierlichen Versuch dreimal schneller. Die Anpassungsgeschwindigkeit der bakteriellen Kulturen war sehr hoch.

Schlussfolgerungen für die Praxis

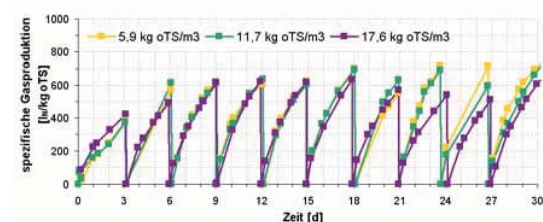


Abb.3 Hohe Anpassungsfähigkeit bei erhöhten Reaktorbelastungen: schon nach dem dritten Beschickungsvorgang wird für alle 3 Belastungen die gleiche spezifische Gasproduktion erreicht. Dies bedeutet, dass für die höchste Belastung eine dreifach schnellere Abbaurrate erreicht wurde.

Aus den Ergebnissen lassen sich zahlreiche Hinweise für das Reaktordesign bzw. den Reaktorbetrieb formulieren. Die Ergebnisse der Substratvergärung im Batch-Betrieb werden benutzt, um den Gasertrag für eine Biogasanlage zu bestimmen. Die Studie mit Maissilage zeigte, dass bei der Übertragung des Ergebnisses eines Biogasertragstests vom Batch auf kontinuierlichen Betrieb eine Reduzierung des Methangehalts im Biogas um 3-4% vorzunehmen ist. Ferner wurden für die Zersetzung der langsam abbauenden Komponenten der Maissilage mit Hilfe der Kinetik 1. Ordnung die Geschwindigkeitskoeffizienten zu $0,14-0,16 \text{ d}^{-1}$ angepasst. Diese Daten können für die Dimensionierung eines Biogasreaktors von Nutzen sein. Das oft in der Biogaspraxis zur Überwachung der Stabilität der Vergärung benutzte Propion-/Essigsäure-Verhältnis zeigte bei der Inhibierung durch Buttersäure keinen Hinweis auf Vergärungsprobleme. Auch die Konzentrationen an Butter- und Valeriansäure, die 50 mg/l überschreiten, werden oft in der Biogasbranche als Inhibierungsanzeichen angenommen. Bei ungestörter Vergärung von Maissilage in verschiedenen Temperaturbereichen und Betriebsweisen wurden in dem Forschungsprojekt auch Butter- und Valeriansäurekonzentrationen festgestellt, die knapp über 100 mg/l lagen, ohne dass sie den Fermentationsvorgang störten.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass die gewöhnlich kontrollierten Betriebsparameter nicht immer eine Inoculum bezogene Inhibierung signalisieren. Somit kann auch im Praxisbetrieb eine Inhibierung, trotz regelmäßiger Reaktorkontrolle unentdeckt bleiben und eine Betriebsstörung verursachen. Ferner gibt es eine große Anpassungsfähigkeit der anaeroben Biozönose gegenüber einer erhöhten Reaktorbelastung. Die beobachteten zwei unterschiedlichen Inhibierungsarten weisen auf einen weiteren Forschungsbedarf im Bereich anaerober Vergärung von Energiepflanzen hin. Ebenso sollten die Erkenntnisse in noch längeren Versuchen überprüft werden. Nachwachsende Rohstoffe stehen auch im Mittelpunkt eines parallelen Forschungsprojekts der Universität Luxemburg. In diesem wird nicht nur die Methodologie für die CSB-Ermittlung der in einem Biogasreaktor vorliegenden Suspension sondern auch die Zusammenset-

zung der bakteriellen Biozönose und Substratzusammensetzung in verschiedenen Abbaustadien untersucht. Diese Ergebnisse fließen dann in ein komplexes Modell ein, dass auf der Basis von ADM1 (Anaerobic Digestion Model 1 der International Water Association,¹¹) erarbeitet wird.

Danksagung

Die Autoren danken der Fa. IGLux s.à.r.l. für die Silagelieferungen, der ASTA Ettelbrück für NIRS- und Säureanalysen und der Kooperative Biogas Biekerich für die freundliche Versorgung mit dem Inoculum.

LITERATUR

- 1_Ministère de l'Économie et du Commerce extérieur, (2010): Luxemburger Aktionsplan für erneuerbare Energien.
- 2_Biogas-Vereenigung A.s.b.l., (2012): Neuigkeiten (<http://www.biogasvereenigung.lu/news.html>, 20.02.2012).
- 3_Weiland, P., (2003): Production and energetic use of energy of biogas from energy crops and wastes in Germany. In: Applied Biochemistry and Biotechnology, 109 (1-3), 263-274
- 4_Greger, M., Golkowska, K., (2009): Technologie der Biogaserzeugung. In: Review Technique Luxembourgeoise, 2, 77-81.
- 5_Demirel, B., Scherer, P., (2008): The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review. In: Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 7(2), 173-190.
- 6_Golkowska, K., (2011): Anaerobic mono-digestion of maize and cellulose at different temperatures and operating modes. Dissertation der Universität Luxemburg.
- 7_Monod, J., (1950): La technique de la culture continue: théorie et applications. In: Annales de l'Institut Pasteur, 79(4), 390-410.
- 8_Golkowska, K., Sibisi-Beierlein, N., Greger, M., (2012): Kinetic considerations on thermophilic digestion of maize silage at different feeding modes. Chemie Ingenieur Technik, 2012, zur Veröffentlichung angenommen.
- 9_Golkowska, K., Greger, M., (2010): Thermophilic digestion of cellulose at high-organic loading rates. In: Engineering in Life Sciences, 10(6), 600-606.
- 10_Weiland, P., (2010): Biogas production: current state and perspectives. In: Applied Microbiology and Biotechnology, 85(4), 849-860.
- 11_Batstone, D., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S., Rozzi, A., Sanders, W., Siegrist, H., Vavilin, V., (2002): Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1), IWA Publishing.