

Möglichkeit zur pH-Wertregulation versäuerter Biogasfermenter und die Auswirkungen auf die Biogasausbeute

Jörg Burgstaler*, Jenny Blumenthal**, Denny Wiedow*, Frauke Godlinski*** und Norbert Kanswohl*

Zusammenfassung

Biogasanlagen haben zunehmend Probleme mit der Prozessstabilität, besonders die Versäuerung des Fermenters verursacht erhebliche wirtschaftliche Schäden. Ziel dieser Arbeit ist es daher eine Möglichkeit aufzuzeigen, die diese Prozessstörung vermeidet oder sie beim Auftreten kostengünstig behebt.

Dazu wurden kontinuierliche Laborversuche nach VDI-4630 (2006) mit drei Fermentern durchgeführt, von denen zwei mit Propionsäure versäuert wurden und einer als Kontrolle diente. Der Versuch dauerte 133 Tage und gliederte sich in eine Ausgasungs-, Hochfahr-, Versäuerungs- und Puffer- sowie eine abschließende Rekonvaleszenzphase.

Die Ausgasungsphase und die sich anschließende Hochfahrphase hatten das Ziel, eine vergleichbare Ausgangsbasis in den Fermentern zu schaffen. Der eigentliche Versuch begann mit der Versäuerungs- und Pufferphase, in der die Prüfschubstanz in den experimentell versäuerten Fermentern getestet wurde. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass sich der puffernde Elektrolyt Natriumhydrogencarbonat zur pH-Wertregulation von versäuerten Biogasfermenter-inhalten sehr gut eignet. Innerhalb von drei Tagen stellte sich nach Zugabe der puffernden Substanz ein pH-Wert wie im Kontrollfermenter ein. Weiterhin näherten sich die entscheidenden Prozessparameter der Versuchsfermenter während der Rekonvaleszenzphase dem Kontrollfermenter an. Zudem wurden für einstufige kontinuierliche Durchflussverfahren untypisch hohe Methangehalte von über 80 Vol.% erfasst.

Somit könnte Natriumhydrogencarbonat als Prozesshilfsstoff in landwirtschaftlichen Biogasanlagen für ein kontrolliertes Anheben des pH-Wertes und zur Stabilisierung der Prozessbiologie bei Versäuerungserscheinungen eingesetzt werden.

Schlüsselworte: *Biogasanlagen, Prozessstabilität, Versäuerung, kontinuierliche Laborversuche, Natriumhydrogencarbonat, Prozesshilfsstoff*

Abstract

Options to regulate the pH in acidified biogas digesters and effects on the biogas production

Biogas digesters are increasingly experiencing difficulties with the process stability where acidification of the digester reduces efficiency, resulting in economic losses. This study evaluated the effectiveness of a treatment to reverse or prevent acidification in the biogas digester.

Continuous laboratory tests according to VDI-4630 with 3 digesters were performed, one as control, the other two acidified with propionic acid. Lasting 133 days, the experiment was divided into a degassing, stabilization, acidification and buffering, and final recovery phase.

In the degassing and stabilization phase identical operating conditions were created in the digesters in terms of the digestion medium, gas quality and gas yield. In the acidification and buffer phase, 99.5 % propionic acid was added gradually by pumps until the test conditions of a pH < 6.5 and decreasing biogas quality and yield were reached. At this stage sodium bicarbonate was added. The results showed that sodium bicarbonate stabilized the pH in the digesters. Within 3 days of application of the buffering substance, the pH in the test digesters was similar to that in the control. Furthermore, all critical process parameters in the recovery phase reached those in the control digester. Also, for the single stage mesophile anaerobic test digesters unusually high methane concentrations of 80 Vol.% were recorded.

Therefore, the buffering substance sodium bicarbonate could be recommended as a simple and cost-effective treatment to prevent the economic costs of loss of efficiency caused by acidification.

Keywords: *biogas digesters, process stability, acidification, continuous laboratory tests, sodium bicarbonate, process additive*

* Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät, Institut für Nutztierwissenschaften und Technologie, Justus-von-Liebig-Weg 8, 18059 Rostock, joerg.burgstaler@uni-rostock.de; denny.wiedow@uni-rostock.de; norbert.kanswohl@uni-rostock.de

** Deutscher Landwirtschaftsverlag GmbH, DLZ Agrarmagazin, Lothstraße 29, 80797 München, j. blumenthal@arcor.de

*** Julius Kühn-Institut (JKI), Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, frauke.godlinski@jki.bund.de
corresponding author: Jörg Burgstaler

1 Einleitung

In den letzten Jahren ist die Anzahl der Biogasanlagen in Deutschland stetig von 850 im Jahr 1999 auf 4780 im Jahr 2009 angestiegen (Schüsseler, 2009). Biogas stellt derzeit die wichtigste und auch vielseitigste Form der Bioenergie aus der Landwirtschaft dar. Durch den heutigen Stand der Technik bietet der Ausbau von Biogas als eine Schlüsseltechnologie der erneuerbaren Energien für die Landwirtschaft und den ländlichen Raum viele positive Potenziale. Heute ist die Biomasse die vielfältigste Quelle des regenerativen Energieangebots. Die Bioenergie hat den Vorteil, grundsätzlich für alle energetischen Verwendungen nutzbar zu sein, für Strom, für Wärme und für Mobilität. Biogas hat eine sehr breite Rohstoffpalette, ist hinsichtlich der Anlagengröße außerordentlich flexibel, erhält nachhaltig Nährstoffkreisläufe, macht alternative Produktlinien in der Landwirtschaft bei guten Erträgen möglich und generiert erhebliche Wertschöpfungen und Arbeitsplätze im ländlichen Raum (Sander, 2009).

Biogas besteht zu 50 bis 75 % aus Methan und zu 24 bis 50 % aus Kohlendioxid. Darüber hinaus sind verschiedene Spurengase enthalten (Leschber und Loll, 1996; Schultz, 2001; Weiland, 2003). Trotz der positiven Entwicklung der Biogaserzeugung und dem zunehmenden Wissen um die Gestaltung von Verfahren der Biogasproduktion, gibt es immer häufiger Probleme mit der Prozessbiologie in Biogasanlagen. Jede zweite Biogasanlage hat z. B. Schwierigkeiten mit der Prozessstabilität. Besonders die Versäuerung des Fermenterinhalt beeinflusst die Effizienz der gesamten Anlage und kann somit erhebliche wirtschaftliche Schäden verursachen. Bei der Versäuerung entsteht weniger Biogas und letztendlich bricht der Prozess vollständig zusammen, so dass der Fermenter entleert und neu angefahren werden muss. Dies reduziert den Erlös des Energiewirtes erheblich durch eine verringerte Biogasausbeute mit verminderter Methanqualität. Um diese wirtschaftlichen Verluste zu vermeiden wird nach kostengünstigen Möglichkeiten einer pH-Wertregulierung gesucht.

Erste Ideen dazu kamen aus dem Bereich der Tierernährung, da zwischen den mikrobiellen Vorgängen im Pansen von Rindern und im Biogasfermenter viele Parallelen existieren. Hier dient Natriumhydrogencarbonat (Natriumbicarbonat, NaHCO_3) zur Prophylaxe und Behandlung der Pansenazidose des Rindes. Somit könnte Natriumhydrogencarbonat nicht nur einen sauren Panseninhalt, sondern auch die versäuerte Fermentermasse effizient abpuffern. Der Einsatz von Natriumhydrogencarbonat wäre somit eventuell eine Variante um Prozessstörung zu vermeiden und sie kostengünstig zu beheben.

Bisher gibt es jedoch wenige Studien über die Neutralisierung von versäuerten Fermentersubstraten. Ziel der Arbeit ist es daher Möglichkeiten zu finden, die Biogas-

ausbeute und die Stabilität des Biogasprozesses langfristig und kostengünstig zu optimieren. Dazu wurde erstmalig Natriumhydrogencarbonat eingesetzt und dessen Pufferwirkung zur pH-Wertregulation von versäuerten Fermenterinhalt untersucht. Zweitens wurde der Effekt von Natriumhydrogencarbonat auf die Biogasausbeute analysiert.

2 Material und Methoden

2.1 Versuchsanlage

Die Versuche zum Einsatz von Natriumhydrogencarbonat (Bicar® Z 0/50) zur pH-Wertregulation in Fermentern wurden im Labor der Universität Rostock durchgeführt. Es wurde ein quasi-kontinuierliches Durchflussverfahren gewählt, mit drei separaten, einstufigen, mesophil betriebenen Fermentern.

Die Fermenter sind aus durchsichtigem, doppelwandigem Acrylglas und haben ein Volumen von 10,5 l. Im unteren Bereich befindet sich ein Ankerührer, während im oberen Bereich Schrägblattrührer integriert sind. Beide Rührwerke werden computergesteuert. Über ein Thermostat wird eine Fermentertemperatur von 37 °C sichergestellt. Im Fermenterdeckel befindet sich die Sensor- und Messtechnik, die durch Steuerungssoftware kontinuierlich Daten erfassen.

Im gewählten quasi-kontinuierlichen Durchflussverfahren erfolgte die Fütterung der Fermenter aufgrund von arbeitswirtschaftlichen Gründen nur einmal täglich, während im kontinuierlichen Durchflussverfahren die Fermenter mehrfach am Tag mit dem zu vergärenden Substrat beschickt werden (Burgstaler, 2007).

Versuchsstand

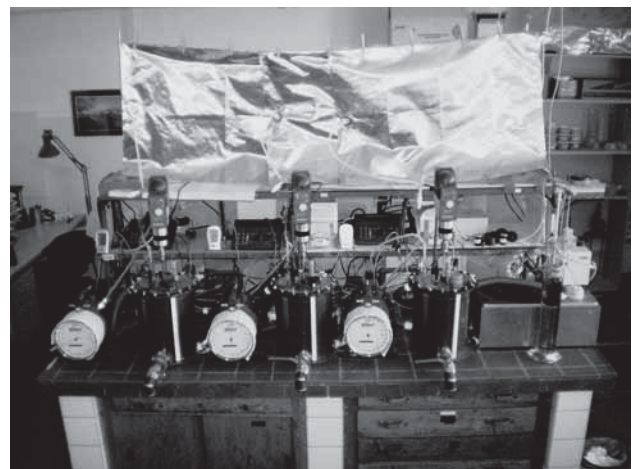


Abbildung 1:
Quasi-kontinuierlicher Biogasversuchsstand

Die Substratzugabe und der Gasaustritt erfolgt über Öffnungen im Deckel. Das im Versuch von jedem Fermenter gebildete Biogas wird über Trommelgaszähler in 100 Liter Gassäcke aufgefangen und mittels eines Gasanalysegerätes (GA 45, Fa. Ansyco) täglich auf Methan, Kohlendioxid, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff untersucht.

2.2 Versuchsdurchführung

Der Versuch wurde über einen Zeitraum von 133 Tagen durchgeführt und gliederte sich in vier Phasen:

- (1) Ausgasungsphase (0. bis 40. Versuchstag)
- (2) Hochfahrphase (40. bis 75. Versuchstag)
- (3) Versuchsphase mit Versäuerung und Pufferung (75. bis 108. Versuchstag)
- (4) Rekonvaleszenzphase (108. bis 133. Versuchstag)

(1) Ausgasungsphase

Die Aufgabe der Ausgasung ist es, die Fermenter auf ein einheitliches Niveau zu bringen. Dazu benötigen die Mikroorganismen Zeit für die Anpassung an die Umweltbedingungen im Fermenter, um vergleichbare Gasmengen und -qualitäten im Versuch zu erzielen.

Für den Versuch wurde für die wöchentliche Analytik 300 g Gärsubstrat je Fermenter benötigt. Dazu ist eine tägliche Substratzufuhr von 60 g je Tag über fünf Tage (folglich 300 g) notwendig. Diese tägliche Menge soll eine maximale Raumbelastung von $1,0 \text{ g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ bezogen auf ein Gesamtvolumen von 10,5 Liter je Fermenter in sieben Tagen erzeugen.

Als Inputsubstrat wurde ein Gemisch aus Rinder- und Schweinegülle (Verhältnis 1:3) und Maissilage im Verhältnis 3:4 (Feuchtmasse) verwendet. Die gemischte Rinder- und Schweinegülle bzw. Maissilage hatte dabei folgende Ausgangswerte: pH-Wert 6,9 bzw. 5,0, Trockensubstanz (TS_{105}) 5,6 bzw. 43,0 %, organische Säuren (Sr) 7,5 bzw. $7,7 \text{ g kg}^{-1} \text{ FM}$ und organische Substanz (oS) 51,1 bzw. $392,6 \text{ g kg}^{-1} \text{ FM}$.

Während der Ausgasungsphase wurde der Fermenterinhalt dreimal, bei der Befüllung sowie nach 20 und 40 Tagen, auf Parameter des Biogasprozesses als auch auf chemische Parameter analysiert (Tabelle 1). Alle chemischen Analysen wurden dreifach wiederholt und nach den geltenden DIN-Vorschriften in der VDI-4630 (2006) durchgeführt. Die Probenentnahme erfolgt über einen Kugelhahn im Bodenbereich des Reaktors.

Tabelle.1:

Untersuchte Prozessparameter und chemische Analysengrößen

Parameter	Einheit	Rhythmus
Raumbelastung	$\text{g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	täglich
Biogasrate	$\text{IN} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	täglich
Biogasausbeute	$\text{IN} \cdot \text{kg}^{-1}$	täglich
Biogasqualität	Vol. %, ppm	täglich
Analysegrößen	Einheit	Rhythmus
pH-Wert	-	täglich
Leitfähigkeit (EC)	$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	täglich
Trockensubstanzgehalt (TS)	%	wöchentlich
organischer Trockensubstanzgehalt (oTS)	% TS, % FM	wöchentlich
organischer Trockensubstanzgehalt (oS)	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$	wöchentlich
organische Säuren (Sr)	$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	wöchentlich
Ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$)	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$	wöchentlich
Gesamtstickstoff (N_{Kjel})	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$	wöchentlich
organische Substanz ($\text{oS} = \text{oTS} + \text{Sr}$)	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$	wöchentlich
organische Substanz (oS)	% FM	wöchentlich
flüchtige organische Säuren/ totalen anorganischen Carbonat (FOS/TAC)	-	wöchentlich

(2) Hochfahrphase

In der Hochfahrphase wurden die Fermenter auf eine einheitliche Raumbelastung von $1,0 \text{ g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ für den Hauptversuch nach VDI-4630 (2006) eingestellt. Für den Hauptversuch wurden zwei Fermenter ausgewählt die sich in ihrer Gasmenge und Methanqualität sowie der chemischen Parameter ähnlich waren (Fermenter 2 und 3). Fermenter 1 diente im späteren Versuch als Kontrolle. Er wurde über den gesamten Versuchszeitraum mit Inputsubstrat gefüttert.

Die Hochfahrphase wurde mit einer zweiwöchigen Raumbelastung von $0,5 \text{ g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ begonnen. Danach wurde die Raumbelastung über drei Wochen auf $1 \text{ g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ gesteigert. Die Zugabe mit Inputsubstrat erfolgte an fünf Tagen in der Woche, wobei sich die zugeführte Menge an organischer Substanz auf die gesamte Woche bezog.

Während der Hochfahrphase wurden kontinuierlich stündlich der pH-Wert und die Temperatur aufgezeichnet. Beprobt wurde der Fermenter wöchentlich und das Material auf sämtliche Parameter der Tabelle 1 analysiert.

(3) Versuchsphase mit Versäuerung und Pufferung

In dieser Phase wurden die Fermenter punktgenau versäuert und anschließend mit Natriumhydrogencarbonat abgepuffert. Die Versäuerung wurde mit 99,5 % Propionsäure ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$) durchgeführt. Über Pumpen wurde diese kontinuierlich in definierten Zeitabständen und Mengen

nach dem Applikationsplan (Tabelle 2) in die Fermenter gegeben und somit in fünf Wochen eine Versäuerung herbeigeführt.

Tabelle 2:

Applikationsplan der Propionsäure (PS)

Woche	Einzel-applikation (ml·min ⁻¹ ·d ⁻¹)	Wieder-holungen am Tag	Σ PS-Menge (g·d ⁻¹)	PS-Zugabe-menge (g·l ⁻¹ ·d ⁻¹)
1	0,9	4	3,6	0,3429
2	2,0	4	8,0	0,7619
3	3,9	4	15,6	1,4857
4	5,2	6	31,2	2,9714
5	5,1	12	61,2	5,8286

Die Versäuerung wurde zu Beginn mit kleinen Propionsäuremengen eingeleitet. Dadurch konnten sich die Mikroorganismen an die Fettsäurefütterung anpassen. Besonders die Methanbildner hatten so genügend Zeit sich entsprechend den veränderten Milieubedingungen zu adaptieren.

Aus folgenden Gründen wurde für die Versäuerung Propionsäure gewählt.

- Stoffwechselprodukt der Biogasbildung
- geringe Mengen wirken versäuernd und prozesshemmend
- einfach zu applizieren
- geringe Einsatzmengen notwendig
- gleich bleibende Qualität
- aktive Steuerung der Versäuerung
- Titrationsversuche mit Propionsäure möglich.

Die Abbruchkriterien der Versäuerung waren ein pH-Wert von $\leq 6,5$, eine Methanqualität ≤ 40 Vol.% und eine fallende Biogasausbeute. Ab diesem Punkt erfolgte die Abpufferung mit einer definierten Menge Natriumhydrogencarbonat (Bicar® Z 0/50) in die Versuchsfermenter 2 und 3. Dabei wurde die Gesamtmenge in Teilmengen verabreicht, um den pH-Wert langsam anzuheben. Gleichzeitig liefen die Rührwerke, um das Natriumhydrogencarbonat im Fermenter zu lösen. Der Vergärungsprozess wurde mit den bereits erwähnten Parametern (Tabelle 1) überwacht.

(4) Rekonvaleszenzphase

Ziel dieser Phase war es, nach der chemischen Pufferung der Versuchsfermenter 2 und 3, diese erneut auf das Niveau der Prozessparameter und Analysegrößen des Kontrollfermenters 1 zu bringen. Dies ist erreicht, wenn die Gasmenge und -qualität, die chemischen Prozesspa-

rameter und die Raumbelastung dem Kontrollfermenter 1 entsprechen.

Berechnungsgrundlagen

Die Berechnung der Prozessparameter erfolgte nach VDI-4630 (2006). Dabei wurde Fermenter 1 als Kontrolle behandelt, während Fermenter 2 und 3 für die Versuche genutzt wurden. Die Fermenter 2 und 3 verhielten sich in den zu untersuchenden Prozessparametern sehr ähnlich, so dass in der Auswertung immer der Mittelwert dargestellt wird. Die Berechnungen wurden mit Microsoft Excel durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Versäuerung der Fermenter

Wie methodisch geplant wurde das Ziel einer Versäuerung mit pH-Werten von $\leq 6,4$ über einen Zeitraum von 24 Stunden in beiden Versuchsfermentern nach fünf Wochen erreicht. Erwartungsgemäß fiel mit steigender Säurezufuhr der pH-Wert ab (Spendlin, 1991).

Das Sinken des pH-Wertes resultiert aus der Erhöhung der organischen Fettsäurekonzentration beziehungsweise aus der Abnahme der HCO_3^- -Pufferkapazität (McCarty, 1964). Der pH-Wert wird durch Protonen beeinflusst, die zum einen aus dem mikrobiellen Abbau der organischen Substanz des zu vergärendes Futtersubstrats und zum anderen aus dem Kohlendioxid, das mit Wasser Kohlensäure bildet, entstammen (Engelhardt und Breves, 2000). Der pH-Wert ist ein Indikator für Stoffwechselvorgänge die bereits im Fermenter abgelaufen sind (Gerardi, 2003) und wird als unzureichend für die Überwachung/ Kontrolle der Prozessstabilität gewertet (Lahav und Morgan, 2004; Switzenbaum et al., 1990).

Mit der Abnahme der pH-Werte ab dem 99. Versuchstag (VT) reduzierten sich ebenfalls die ermittelten Methanqualität und die Biogasausbeute. Die Gasqualitäten und die Tagesgasmengen in der Versäuerungs- und Pufferungsphase sind in Abbildung 2 dargestellt.

Der Verlauf der Biogasausbeute spiegelt die bereits beschriebene Fütterungsstrategie mit Propionsäure wieder. Aufgrund der Anpassungszeit die die Mikroben an die Propionsäure benötigen, wurde in der ersten Woche der Prozess mit einer geringeren Raumbelastung gefahren als in der Hochfahrphase. Daraus resultiert eine geringe Biogasausbeute je Tag für die erste Versäuerungswoche, da von der Fütterung mit Inputsubstrat auf Propionssäure gewechselt wurde (Abbildung 2).

Mit Anstieg der Raumbelastung durch Propionsäure, stieg die Biogasausbeute an, was an dem treppenartigen Verlauf des Graphen zu erkennen ist. Am 98. VT wurde die höchste

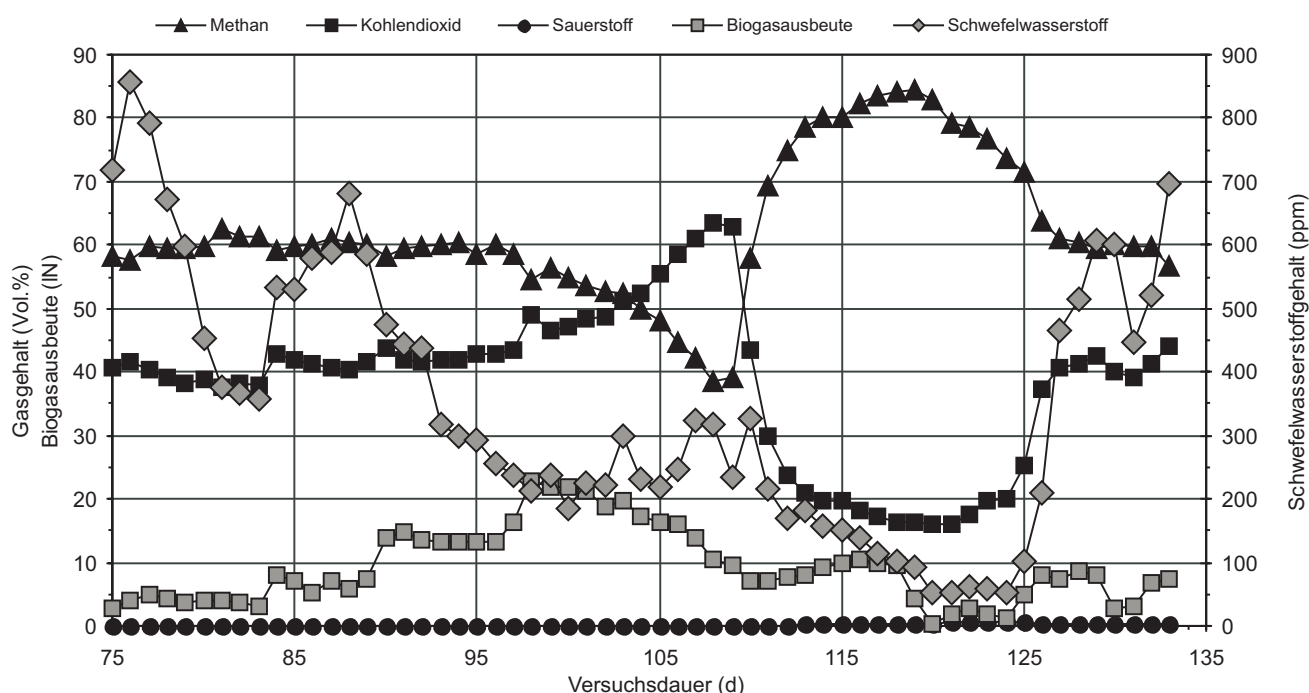


Abbildung 2:

Mittlere Gasmenge und -qualität der Fermenter während der Versäuerungsphase bis zum Versuchsende

Biogasausbeute gemessen, die dann bis zum 110. VT wieder abnahm. Dies ist durch die kontinuierliche Zugabe von Propionsäure zu erklären, da die Überlastung mit Propionsäure zu einer zunehmenden Prozesshemmung führte und damit zu einer verringerten Biogasausbeute (Böhnke et.al., 1993; Burgstaler, 2007; Mähnert, 2007; Ohly, 2006).

Unter ungünstigen Gärungsbedingungen, hervorgerufen durch die Akkumulation der Propionsäure, können vermehrt Valerian-, Capron-, Butter- und Oenanthsäure entstehen. Sie kennzeichnen eine beginnende Prozesshemmung (Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft, 2007). Ein niedriger H_2 -Partialdruck erhöht den Anteil der Essigsäure, ein hoher H_2 -Partialdruck den Anteil an Propion- und Buttersäure (Graf, 1999). Nebenabbauwege der Methanbildung sind die Propion- (CH_3CH_2COOH) und Buttersäuregärung ($CH_3CH_2CH_2COOH$). Die Verstoffwechselung der beiden Säuren zu Methan (unmittelbare Vorstufen für ca. 70 % der Essigsäure) beruht hier auf zwei externen Abbauschritten durch u.a. Syntrophobacter wolii. Diese Stoffwechselreaktionen können nur bei geringen Konzentrationen an Ameisensäure und niedrigem H_2 -Partialdruck stattfinden. Nach Hill et al. (1987) und Gerardi (2003) sind Anreicherungen von Propion- und Buttersäure somit ein sicheres Indiz für eine Prozessinstabilität im Fermenter. Das höchste toxische Potential besitzt die Propionsäure (Gerardi, 2003). Hill et al. (1987) nennt erhöhte Essigsäuregehalte und ein Propion-/ Essigsäureverhältnis von $> 1,4$ als ein sicheres Indiz für eine bevorstehende Pro-

zessstörung. Sowohl Switzenbaum et al. (1990) als auch McCarty (1964) sind der Meinung, dass die Konzentration der organischen Fettsäuren somit ein geeigneter Analyseparameter für die Überwachung und Steuerung der Prozessstabilität des Biogasprozesses ist. Die dadurch hervorgerufene pH-Wertabsenkung wirkt sich negativ auf den Gärprozess aus (Hill, 1982).

Am Tag der Pufferung (108. VT) wurde die Zufuhr der Propionsäure beendet, woraufhin ein kontinuierlich steigender pH-Wert gemessen wurde. Folglich ging die Biogasausbeute weiter zurück, da sich die Methanbildner an den höheren pH-Wert anpassen mussten.

Die Kohlendioxidgehalte stiegen jeweils bei der wöchentlichen Erhöhung der Propionsäure an, was in Abbildung 2 für den 84., 90. und 98. VT zu sehen ist. Grund ist die wöchentliche Steigerung der Säurezufuhr, da die Neutralisation der Propionsäure durch den Hydrogencarbonat/Kohlendioxidpuffer das Kohlendioxid gasförmig austrieb. Wie erwartet, war das Biogas frei von Sauerstoff.

Der Schwefelwasserstoffgehalt fällt in der ersten Versäuerungswoche ab, da Propionsäure eine schwefelfreie Säure ist. Aufgrund dessen muss der Schwefelwasserstoffgehalt im Laufe der Versäuerungsphase immer geringer werden. Der gebildete Schwefelwasserstoff stammt aus dem Abbau der gespeicherten organischen Substanz schwefelhaltiger Aminosäuren, die beim Einsatz besonders stark proteinhaltiger Futtersubstrate in den Fermenter gelangen. Dadurch kann es zu einem plötzlichen Anstieg

des Schwefelwasserstoffgehaltes (H_2S) im Biogas kommen (Schattauer und Weiland, 2004; Köttner, 2000; Gerardi, 2003). Besonders der undissoziierte Teil des Schwefelwasserstoffes in der Flüssigphase wirkt als Zellgift (Hilton und Oleszkiewicz, 1988; Isa et al. 1988; McCartney und Oleszkiewicz, 1991).

Vom 83. bis 88. VT steigt der Schwefelwasserstoffgehalt wieder an.

Die steigende Schwefelwasserstoffkonzentration im gebildeten Biogas kann dabei ein Indikator für eine beginnende Versäuerung sein, da mit fallenden pH-Wert mehr Schwefelwasserstoff aus dem Substrat austritt (Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft, 2007; Böhnke et al., 1993; Hilton und Oleszkiewicz, 1988; Gerardi, 2003).

Es ist zu vermuten, dass in diesem Zeitraum die fehlende Parallelschaltung der Rührwerke mit den Pumpen diesen Anstieg verursachte. Die in den Fermenter gepumpte Propionsäure verbleibt dadurch an der Fütterungsöffnung und löst dort punktuell eine starke Reduzierung des pH-Wertes aus. Mit fallenden pH-Wert verlagert sich das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung Schwefelwasserstoff. Nachdem die Rührwerke zur Applikation der Propionsäure eingeschaltet waren, wurde sie sofort mit dem Fermenterinhalt vermischt und durch deren Pufferkapazität schneller neutralisiert. Zum einen entstand aufgrund dessen weniger Schwefelwasserstoff und zum anderen nahm gleichzeitig die Schwefelwasserstoffquelle mit fortschreitender Versuchszeit ab. Die Schwankungen des Schwefelwasserstoffes vom 103. VT bis 110. VT, stammen vermutlich aus schwerlöslichen Schwefelverbindungen, die mit fallendem pH-Wert eine Schwefelwasserstoffquelle darstellten (Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft, 2007; Böhnke et al., 1993; Mähnert, 2007; Ohly, 2006).

Bis zum 97. VT bewegen sich die Methan- und Kohlendioxidgehalte in einem für Biogasversuche optimalen Bereich (Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft, 2007; Leschber und Loll, 1996; Mähnert, 2007; Ohly, 2006; Spendlin, 1991). Ab dem 98. VT verschlechtert sich die Gasqualität bis zum 108. VT, d.h. der Methangehalt sank bis auf 39,5 Vol.% und der Kohlendioxidgehalt stieg auf 62,8 Vol.% an. Bei Hemmung der methanogenen Aktivität, bedingt durch Fütterungsfehler (stark schwankender Substratqualität, zeitweisen zu hohen Raumbelastungen, Substratwechsel), Schwefelwasserstoff- beziehungsweise Ammoniakhemmung oder auch bei Spurenelementunterversorgung, werden die in den vorgelagerten Prozessen entstehenden Fettsäuren nicht weiter zu Methan abgebaut. Es kommt zu einer Akkumulation der organischen Fettsäuren, ein Indikator dafür, dass sich der Biogasprozess aufgrund eines Ungleichgewichts zwischen Fettsäureproduzenten und Fettsäurekonsumenten im Stresszustand befindet (Oechsner und Lemmer, 2007; McCarty, 1964; Boone et al., 1980; Pullammanappallil et al., 2001; Lahav

und Morgan, 2004; Switzenbaum, 1990). Die Gründe der sinkenden Methanqualität und ansteigenden Kohlendioxidgehalte sind die beginnende und immer stärker werdende Prozesshemmung sowie die Reduzierung der Pufferkapazität, die besonders den Kohlendioxidgehalt erhöht (Schäfer, 1998). Am Tag der Pufferung wurden die Abbruchkriterien Methan < 40 Vol.%, pH-Wert < 6,5 sowie abnehmende Gasmengen erreicht.

3.2 Pufferung der Fermenter

In den durchgeführten Untersuchungen wurde davon ausgegangen, dass in landwirtschaftlich betriebenen Biogasanlagen der vorherrschende pH-Wertbereich im Mittel von 7,5 und das Hydrogencarbonatpuffersystem zwischen 72 bis 97 % in Form von Hydrogencarbonat vorliegt (Moosburger et al. 1992; Rozzi und Labellarte, 1984; Rozzi et al., 1985). Deshalb wurde zur Pufferung der Fermenter eine definierte Menge an Natriumhydrogencarbonat zugegeben. Die Gesamtmenge wurde in Teilmengen verabreicht, um den pH-Wert langsam anzuheben.

Nach der Zugabe von Natriumhydrogencarbonat stieg der pH-Wert in beiden Fermentern innerhalb 24 Stunden von 6,4 auf 6,9 an. Ab dem 110. VT wurde der Ziel-pH-Wert von 7,4 erreicht und stieg bis zum 119. VT weiter an (Abbildung 3). Ursache dafür ist, dass die Methanbildner die akkumulierte Propionsäure zu Methan verstoffwechselten und so der Einfluss der schwach dissoziierenden Propionsäure immer geringer wurde (Spendlin, 1991). Ab dem 120. VT wurde mit der Fütterung von Inputsubstrat begonnen. Infolgedessen fiel der pH-Wert durch die Säurewirkung des Inputsubstrates auf einen normalen pH-Wert um 7,5 ab. Am 122. und 123. VT stagnierte der pH-Wert bei 7,7, da die schnell verstoffwechselbaren Säuren aus dem Inputsubstrat während der Fütterungspause am Wochenende abgebaut wurden. Mit erneuter Zufuhr von Inputsubstrat zum Wochenbeginn fielen die pH-Werte des Fermenters 2 und 3 auf 7,5 und glichen sich so dem Kontrollfermenter an (Abbildung 3).

Ein sprunghafter Anstieg des pH-Wertes wurde durch das langsame Lösungsverhalten von Natriumhydrogencarbonat vermieden (Autorensgemeinschaft, 1995; Hollemann und Wiberg, 2007). Den Mikroorganismen verbleibt so ausreichend Zeit, um sich an den geänderten pH-Wert anzupassen (Mähnert, 2007; Ohly, 2006; Spendlin, 1991). Zu niedrige als auch zu hohe pH-Werte können sich negativ auf die Stabilität der anaeroben mikrobiellen Verstoffwechselung auswirken (Gerardi, 2003). Dieser Sachverhalt sollte in der landwirtschaftlichen Praxis beachtet werden.

Mit dem Einsatz von Natriumhydrogencarbonat konnte der pH-Wert in den Fermentern angehoben werden. Natriumhydrogencarbonat zerfällt in Lösungen in Natrium- und Hydrogencarbonationen. Erst durch diese Ionisierung war

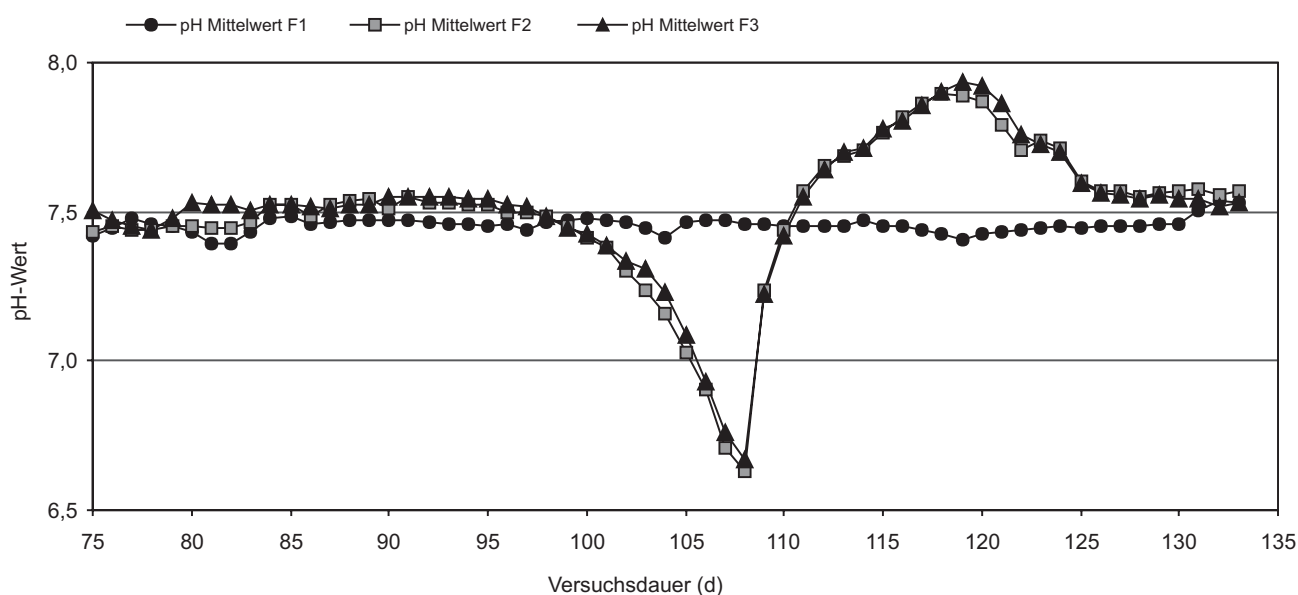


Abbildung 3:
 pH-Werte (Mittelwert über 24 Stunden) in den Fermentern während der Versäuerungsphase bis zum Versuchsende

die Pufferreaktion möglich. Das Anion Hydrogencarbonat hob den pH-Wert an und das Natriumkation die Leitfähigkeit der gesamten Lösung (Zeeck, 1997). Trotz aller Unterschiede zwischen den Prozess- und Biogasparametern des Fermenters 2 und 3 erreichten beide Gärreaktoren zum gleichen Zeitpunkt die Abbruchkriterien der Versäuerungsphase. In der sich anschließenden Pufferungsphase konnte die Wirksamkeit des Natriumhydrogencarbonats nachgewiesen werden.

3.3 Rekonvaleszenzphase der Fermenter

Nachdem sich die Methanbildner durch die Pufferung an den höheren pH-Wert angepasst hatten, stieg die Biogasausbeute (Abbildung 2) wieder an. Danach verschob sich der pH-Wert in den optimalen, leicht basischen Bereich. Dadurch konnte die akkumulierte Propionsäure sofort mikrobiell zu Methan verstoffwechselt werden. Die Verstoffwechselung endete abrupt mit dem Aufbrauchen der Propionsäure am 120. VT.

Zu diesem Zeitpunkt begann die Zufuhr mit Inputsubstrat. Die Raumbelastung betrug zuerst $0,5 \text{ g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ wodurch die Biogasausbeute hätte ansteigen müssen. Jedoch hat die Propionsäurefütterung der Versuchsfermenter 2 und 3 vermutlich die Hydrolyse gehemmt. Deshalb wurde das zugeführte Inputsubstrat nicht sofort zu Biogas umgesetzt, sondern erst ab dem 124. VT. Die Ursache dafür lag in der Anpassungszeit der hydrolytisch wirkenden Bakterien an das Inputsubstrat (Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft, 2007; Burgstaler, 2007). Vom 124. bis 133. VT wurde die Raumbelastung auf $1,0 \text{ g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$

gesteigert, um auf das Niveau des Kontrollansatzes Fermenter 1 zu kommen.

Zum Ende der Rekonvaleszenzphase erreichte die Biogasausbeute nahezu das Niveau des Kontrollfermenters 1. Ebenso waren die Methan- und Kohlendioxidgehalte der Versuchsfermenter 2 und 3 mit denen des Kontrollfermenters 1 identisch.

Besonders hervorzuheben ist, dass am 119. VT beide Fermenter einen Methangehalt um 84 Vol.% und einen Kohlendioxidgehalt um 16 Vol.% erreichten. Dafür gibt es folgende Gründe: (1) optimaler pH-Wert durch Pufferung, (2) reduzierte Hydrolyse, (3) idealer Temperaturbereich und (4) effiziente Umwandlung von Propionsäure zu Methan.

Aus diesen Ergebnissen resultiert die Annahme, dass die Phasentrennung des Biogasprozesses effizienter ist. So könnten die hydrolytischen und acidogen wirkenden Bakterien in ihrem optimalen pH-Wertbereich von 4,5 bis 6,3 Substrat besser zu Carbonsäuren abbauen (Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft, 2007; Burgstaler, 2007). In der zweiten Phase wandeln die methanogen wirkenden Mikroben diese im optimalen pH-Bereich von 7,0 bis 7,8 effizienter zu Methan um (Mähnert, 2007; Spendlin, 1991). Es wird vermutet, dass die Methanbildner im optimalen pH-Wertbereich höhere Methanqualitäten erzielen können.

4 Schlußfolgerungen

Die Versäuerung des Fermenters in Biogasanlagen verringert die Prozessstabilität und verursacht erhebliche wirtschaftliche Schäden. Zur pH-Wertregulierung von ver-

säuerten Biogasfermenterinhalt wurde daher erstmalig Natriumhydrogencarbonat eingesetzt. Natriumhydrogencarbonat eignet sich zur Stabilisierung des pH-Wertes und führt infolge einer Stabilisierung der Prozessbiologie in diesem Versuch zu untypisch hohen Methangehalten von über 80 Vol. %.

Mit der positiven Pufferwirkung von Natriumhydrogencarbonat kann sich ein neues Einsatz- und Absatzgebiet eröffnen, nachdem Natriumhydrogencarbonat bereits in der Tierernährung erfolgreich eingesetzt wird.

Jedoch wurde in diesem Versuch nur die Wirkung von Natriumhydrogencarbonat als akute Behandlungsmaßnahme nachgewiesen. Inwieweit sich Natriumhydrogencarbonat als Präventionsmittel vor pH-Wertabsenkungen oder als Leistungsförderer für höhere Gasqualitäten und Gasmengen in einstufigen und mehrstufigen Biogasverfahren eignet, auch im Hinblick auf die erhöhten Methangehalte, muss in fortführenden Laboruntersuchungen überprüft werden.

Literaturverzeichnis

- Autorengemeinschaft (1995) Schülerduden Die Chemie. Mannheim : Bibliograph Inst, 444 p
- Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft (2007) Sicherung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Freising-Weihenstephan : LfL, 14 p, LfL-Information 2007/Juli
- Böhnke B (1993) Anaerobtechnik. Berlin : Springer, 837 p
- Boone D-R, Chynoweth D-P, Mah R-A, Smith P-H, Wilkie A-C (1980) Terminal reactions in the anaerobic digestion of animal waste. *Appl Environ Microbiol* 43:57-64
- Burgstaler J (2007) Beschreibung der Versuchsbiogasanlage und wichtiger Prozessparameter : Bericht zum agrarökologischen Komplexseminar an der Universität Rostock 2007
- Engelhardt W, Breves G (2000) Physiologie der Haustiere. Stuttgart : Enke, 650 p
- Gerardi MH (2003) The microbiology of anaerobic digesters. Hoboken, NJ : Wiley-Interscience, 177 p
- Graf W (1999) Kraftwerk Wiese, Strom und Wärme aus Gras, Books on Demand, 156 p
- Hill D-T (1982) A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis *Transactions ASAE* 25:1374-1380
- Hill D-T, Cobb S-A, Bolte J-P (1987) Using volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure. *Transactions ASAE* 30:496-501
- Hilton B-L, Oleszkiewicz J-A (1988) Sulfide-induced inhibition of anaerobic digestion. *J Environ Eng* 114:1377-1391
- Holleman AF, Wiberg E, Wiberg N (2007) Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin : de Gruyter, 2149 p
- Isa Z, Grusenmeyer S, Verstraete W (1988) Sulphate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion : technical aspects. *Appl Environ Microbiol* 51:572-579
- Köttner M (2000) Wenn die Biogasanlage plötzlich streikt. *top agrar : extra* 64-66
- Lahav O, Morgan B-E (2004) Titration methodologies for monitoring of anaerobic digestion in developing countries : a review. *J Chem Technol Biotechnol* 79:1331-1341
- Leschber R, Loll U (1996) Klärschlamm. Berlin : Ernst, 729 p, ATV-Handbuch
- Mähnert P (2007) Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle. Berlin : Humboldt-Univ, 167 p
- McCarty P-L (1964) Anaerobic waste treatment fundamentals. *Public Works* 95:91-126
- McCartney D-M, Oleszkiewicz J-A (1991) Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. *Water Res* 25:203-209
- Moosbrugger R-E, Wentzel M-C, Ekama G-A, Marais G-v-R (1993) Weak acid/bases and pH control in anaerobic systems : a review. *Water SA* 19:1-10
- Oechsner H, Lemmer A (2007) Biogas : Vorlesungsunterlagen M 41 252, SS 2007. Agrartechnik / Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen, Univ Hohenheim
- Ohly N (2006) Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Optimierung der Biogasgewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen. Freiberg : Univ, 166 p
- Pullammanappallil P-C, Chynoweth D-P, Lyberatos G, Svoronos S (2001) Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. *Biores Technol* 78:165-169
- Rozzi A-G, Labellarte G (1984) Direct bicarbonate determination in anaerobic digester liquors by measurement of the pressure of carbon dioxide. *Process Biochem* 19:201-203
- Rozzi A-G, Dilallo R-A, Brunetti A (1985) Anaerobic process control by bicarbonate monitoring. *Environ Technol Lett* 6:594-601
- Sander HH (2009) Die Bedeutung der „Erneuerbare Energien in Norddeutschland“ [online]. Zu finden in <http://www.umwelt.niedersachsen.de/live/live.php?navigation_id=2180&article_id=9051&psmand=10> [zitiert am 20.10.2010]
- Schäfer J (1998) Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Vergärung von Biomüll und Klärschlamm. Stuttgart : Fraunhofer-IRB-Verl, 132 p, Ber Forsch Entwickl 12
- Schattauer A, Weiland P (2004) Grundlagen der anaeroben Fermentation. In: Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung. Gülzow : FNR, pp 25-35
- Schultz H, Eder B (2001) Biogas-Praxis : Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele. Staufen bei Freiburg : ökobuch, 165 p
- Schüssler P (2009) Stand der Förderarbeit der FNR zum Thema Gärrückstände – offene Fragen. *Gülzower Fachgespr* 30:7-14
- Spendlin H-H (1991) Untersuchung zur frühzeitigen Initiierung der Methanbildung bei festen Abfallstoffen. Bonn : Economica, 192 p, Hamburger Ber 4
- Switzenbaum M-S, Gomez E-G, Hickey R-F (1990) Monitoring of the anaerobic methane fermentation process. *Enzyme Microb Technol* 12:722-730
- VDI-Richtlinie 4630 (2006) Vergärung organischer Stoffe : Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. Düsseldorf : VDI
- Weiland P (2003) Notwendigkeit der Biogasaufbereitung, Ansprüche einzelner Nutzungsrouten und Stand der Technik. *Gülzower Fachgespr* 21:7-23
- Zeeck A (1997) Chemie für Mediziner. München : Urban & Schwarzenberg, 361 p