

Biogas-Analytik: Prozessbiologische Überwachung in Fermentern



Die Forschungsbiogasanlage «Unterer Lindenhof» liegt auf der Schwäbischen Alb (Bundesland Baden-Württemberg, Deutschland) und ist an die Versuchsstation für Tierhaltung, Tierzucht und Kleintierzucht angegliedert.

Uni Hohenheim und Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie

Die Universität Hohenheim ist die älteste Hochschule in Stuttgart. Grosse Teile der Universität sind im Schloss Hohenheim untergebracht. Ihre fachlichen Schwerpunkte sind Agrar-, Natur- und Wirtschaftswissenschaften. Insbesondere im Bereich der Agrarwissenschaften genießt die Universität deutschland- und weltweit einen hervorragenden Ruf.

Die der Universität angegliederten Landesanstalten und eine Reihe fachspezifischer Forschungsstellen erfüllen in der praxisnahen Forschung bereits seit fast 130 Jahren wichtige Funktionen. So auch die im Jahre 1883 als königlich württembergische Prüfanstalt für landwirtschaftliche Maschinen und Geräte gegründete heutige Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie. Sie begleitet seit über 30 Jahren Forschungsprojekte im Bereich Biogas.



Bioenergie boomt

Mit Hilfe der «Holzvergasung» wurde bereits in den 1930er- und 40er-Jahren die in Biomasse gespeicherte Energie zum Antrieb von Kraftfahrzeugen genutzt. Mit der Verfügbarkeit von Erdöl für die Kraftstoffproduktion wurde die Holzvergasung aber nahezu aufgegeben. Durch die begrenzten Vorräte an fossilen Rohstoffen und dem wachsenden Zuspruch für einen Ausstieg aus der Kernenergie gewinnen erneuerbare Energiequellen stetig an Bedeutung.

Biogas und dessen Erzeugung

Bioenergie und damit auch der Energieträger Biogas ist erneuerbar und zeichnet sich durch eine kontinuierliche Verfügbarkeit und Speicherbarkeit aus. Biogas stellt gerade für die Landwirtschaft eine der interessantesten Varianten zur Energieerzeugung dar. Heute speisen in ganz Deutschland nahezu 5000 Biogasanlagen Strom mit einer Gesamtleistung von 1716 MW ins Netz. Das entspricht in etwa der Stromproduktion von 1,5 mittelgrossen Kernkraftwerken.

Das brennbare Biogas ist vor der Aufbereitung eine wasser- gesättigte Gasmischung mit den Hauptkomponenten Methan und Kohlendioxid. Für die Verwertung des Biogases ist der Methan- anteil am wichtigsten, da er, als oxidierbare Verbindung, bei der Verbrennung Energie freisetzt. Biogas entsteht bei der Zersetzung organischer Stoffe in einem vierstufigen anaeroben Abbauprozess (Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese, Methanogenese). Hydrolyse und Acidogenese werden unter dem Begriff der primären Gärung, die Vorgänge der Acetogenese unter dem Begriff der sekundären Gärung zusammengefasst.



Die dem Institut für Agrartechnik angegliederte Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie.

Als Produkte der Hydrolyse und Acidogenese entstehen überwiegend kurzkettige Fettsäuren, wie Propionsäure, Buttersäure und Milchsäure sowie Alkohole. In der Aceto- und Methanogenese erfolgt dann die Umsetzung dieser Säuren zunächst zur Essigsäure und dann zu Biogas. Die Bestimmung der absoluten Konzentration dieser leicht flüchtigen organischen Säuren (FOS) sowie die Bestimmung des Verhältnisses von Essigsäure zu Propionsäure sind wesentliche Kontrollinstrumente zur Überwachung des Gärprozesses. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Molgewichte wird die Gesamtkonzentration der organischen Säuren im Gärsubstrat auch zum sog. Essigsäureäquivalent aufsummiert^[1].

Bei einem intakten Gärprozess liegen die Werte für das Essigsäureäquivalent unterhalb von 1000 mg/L. Dann ist die Biologie im Fermenter im Gleichgewicht, das heisst, die Säureproduktion durch die primäre Gärung läuft mit der gleichen Stoffwechselrate ab wie der Säureabbau durch die Methanisierung. Wird der Prozess beispielsweise durch den Eintrag von Desinfektionsmitteln gestört, wirkt sich dies i. d. R. zunächst hemmend auf die methanogenen Mikroorganismen aus. In der Folge dieser Hemmung oder auch durch eine «Überfütterung» steigt die Säurekonzentration im Gärsubstrat deutlich an. Wird infolge dieses Säureanstiegs die Pufferkapazität im Fermenter überschritten, sinkt der pH-Wert. Unterhalb eines pH-Wertes von 6,8 kommt der Stoffwechsel der methanogenen Mikroorganismen schliesslich vollständig zum Erliegen. Der Biogasprozess ist dann «umgekippt»^[2].

In diesem Zusammenhang spielt neben der Säurekonzentration die Pufferkapazität (TAC) des Gärsubstrates eine weitere wesentliche Rolle. Der TAC-Wert, auch Kalkreserve genannt, ist eine Masszahl für den pH-stabilisierenden Carbonat/Hydrogencarbonat-, Ammonium/Ammoniak-Puffer. Über den TAC-Wert kann festgestellt werden, wie sich eine Übersäuerung in der Biogasanlage abpuffern lässt, bis der pH-Wert tatsächlich zu sinken beginnt.

Jeder Betreiber ist bestrebt, seine Biogasanlage stets im Betriebsoptimum zu fahren. Moderne Prozessinstrumentierung und begleitende Analytik unterstützen ihn dabei.



Flüssig- und Festmist von Grossvieh stellt das Grundsubstrat zur Biogaserzeugung dar.



Verschiedene Fermenterproben stehen zur Analyse bereit.

Untersuchung der Fermenterbiologie an der Universität Hohenheim

Als tragende Säule der Bioenergie-Forschung besitzt die Universität Hohenheim eines der modernsten Biogaslabore Europas. In Ergänzung zu den Laboranlagen am Institut für Agrartechnik in Hohenheim wurde im Jahre 2007 die Forschungsbiogasanlage «Unterer Lindenhof» auf der Schwäbischen Alb errichtet. Gegenstand der Forschungsarbeiten ist die Prozessoptimierung in Biogasanlagen. Besondere Bedeutung kommt dabei der Bewertung der Milieubedingungen im Fermenter zu. Dafür eignet sich eine Vielzahl von Parametern wie Gesamtgehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel (C_{ges} , N_{ges} und S_{ges}), Gehalt an Trockensubstanz (TS), Gehalt an organischer Trockensubstanz (oTS), Gehalte an Mineralstoffen (Na, K, Ca, Mg, P) sowie Gehalte an Schwermetallen (Co, Ni, Se, Cu, Cd, Zn). Diese lassen sich in Fermenterproben bestimmen.

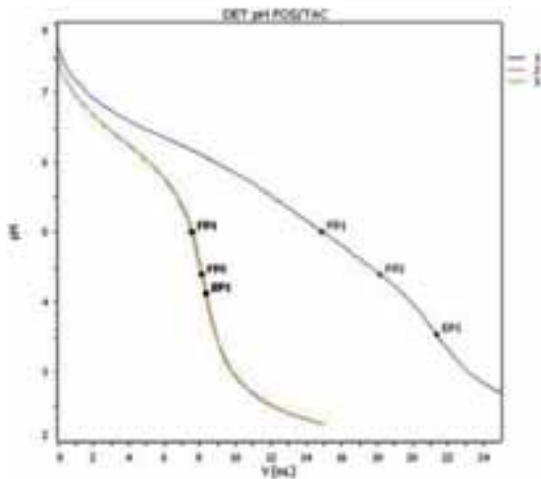
Bestimmung des FOS/TAC-Wertes mittels Titration

Der zur Beurteilung des Gärprozesses wesentliche FOS/TAC-Wert kann mit einer einfachen Titrationsmethode und der entsprechenden Laborausstattung kostengünstig bestimmt werden. Die Proben werden geschüttelt, dann zentrifugiert oder zumindest grob filtriert – im einfachsten Fall über ein Faltenfilter. 10 mL der Fermenterprobe werden aliquotiert und mit 30 mL destilliertem Wasser in ein Titriergefäss oder Probenwechslergefäss gegeben. Die acidimetrische Titration erfolgt dynamisch mit 50 mmol/L H_2SO_4 als Titriermittel und einer kombinierten pH-Glaselektrode, die zuvor mit Standard-Puffern pH 4,00 und pH 7,00 kalibriert wurde.

Die Auswertung der Titration erfolgt gemäss Konvention an den Fixendpunkten bei pH 5,00 und pH 4,40. Der Äquivalenzpunkt wird erst bei pH-Werten von 3,50 bis 4,00 erreicht und entspricht etwa der Summe aller Säuren, also der Gesamtsäure inklusive FOS. Die Berechnung des FOS/TAC-Wertes basiert auf einer empirisch ermittelten Formel. Gleiches gilt für die FOS- und TAC-Werte. Es darf angenommen werden, dass der Schwefelsäureverbrauch bis zum Erreichen des Fixendpunktes 1 (pH 5,00) durch in der Probe enthaltenes Carbonat und Hydrogencarbonat herrührt. Aus dem Verbrauch an Schwefelsäure vom Ausgangs-pH bis zum Fixendpunkt 1 (pH 5,00) ergibt sich der TAC-Wert.

Den Schwefelsäureverbrauch von pH 5,00 bis pH 4,40 schreibt man den flüchtigen organischen Säuren (FOS) zu. Der FOS-Wert ergibt sich aus der Differenz Fixendpunkt 2 (pH 4,40) minus Fixendpunkt 1 (pH 5,00). Das Verhältnis der Werte FOS und TAC bezeichnet man als FOS/TAC-Wert. FOS/TAC-Werte $> 0,3$ wie im Beispiel 1 (Wert 0,727; blaue Kurve) weisen auf eine Störung im Gärprozess hin.

Im Vergleich zu Beispiel 1 zeigen die Beispiele 2 und 3 (rote und grüne Kurve) einen signifikant unterschiedlichen Kurvenverlauf durch einen kleinen FOS-Wert. Der dazugehörige FOS/TAC-Wert von 0,246 und 0,241 weist auf eine intakte Biologie hin.



Titration curves of three fermenter samples, which were obtained with the titration and automation software **tiamo™**.

The automated FOS/TAC system installed at the University of Hohenheim consists of a 785 DMP Titrino with a titration unit and an 814 USB Sample Processor. Frau Thomalla (in the picture) and Frau Buschmann are responsible for the titrimetric analysis of the fermenter samples.

The optimal FOS/TAC values can vary depending on the plant and substrate. In the end, it is about determining the optimal operating state and the corresponding FOS/TAC value.

In routine operation, the FOS/TAC value is determined by endpoint titration without recording the titration curves, which is also sufficient. For research and development purposes, however, more than 2000 titration curves at the University of Hohenheim provide interesting additional information.

Literatur

- ^[1] Lemmer, A. Preissler, D. Zielonka, S. Oechsner, H.: Fermentation – alles ganz einfach?; Fachzeitschrift GWF – Gas/Erdgas, 719–722, 148 (2007) München.
- ^[2] aid infodienst Verbraucherschutz, Ernährung, Landwirtschaft e.V.: Biogasanlagen in der Landwirtschaft; aid-Heft 1453, 48 Seiten, (2003) Bonn.

Further information can be found under www.uni-hohenheim.de/labioenergie

We thank Frau Annette Buschmann and Herr Dr. Andreas Lemmer from the University of Hohenheim, Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie for their kind contribution to this article.

