

Diana Andrade und Andreas Weber

Biogas aus Grünlandbiomasse: Empfehlungen zur Optimierung des Abbauprozesses

In der Praxis ist der Einsatz von Grünlandbiomasse als Hauptsubstrat zur Biogaserzeugung problematisch. In der Regel führen die hohen Proteingehalte im Substrat zu hohen Ammoniumkonzentrationen und folglich zu Störungen während des anaeroben Abbaus. In der vorliegenden Forschungsarbeit konnte nachgewiesen werden, dass Mischungen mit Grünlandaufwüchsen mit einem Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis (C/N) ≥ 22 , einem Zellwandgehalt unter 500 g kg^{-1} oTS und einer guten Silagequalität gut für die Biogasproduktion geeignet sind. Im Durchflussversuch waren die mesophile Fermentertemperatur und eine Raumbelastung von $2,5 \text{ kg oTS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ mit einem Grassilageanteil von 50 % an der oTS die optimalen Betriebsparameter für einen stabilen Abbauprozess.

Schlüsselwörter

Biogas, Grünlandbiomasse, Ammoniak, Substratmischung, C/N-Verhältnis

parameters for a stable degradation process were the mesophilic digester temperature and an organic loading rate of $2.5 \text{ kg VS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ with a grass silage content of 50 % of VS.

Keywords

Biogas, Grassland Biomass, Ammonia, Substrate mixture, C/N-Ratio

Abstract

Andrade, Diana and Weber, Andreas

Biogas from grassland biomass:
Recommendations for the optimization
of the degradation process

Landtechnik 68(5), 2013, pp. 339–343, 5 figures, 1 table, 7 references

In practice often difficulties with control and stability of the anaerobic fermentation of grassland material occur. The elevated protein content leads to high concentrations of ammonium in the reactor during biogas process. In this study, the substrate mixtures with grassland with a C/N-ratio ≥ 22 , a cell wall content below 500 g kg^{-1} VS and a good silage quality were better suited for the production of biogas. In the continuously experiments the optimum operating para-

Die alternative Nutzung von Grünlandbiomasse, die in Zukunft nicht mehr als Futtergrundlage für die Viehhaltung benötigt wird, ist im Kontext der Erhaltung der Kulturlandschaft in Bayern eine zentrale Fragestellung. In einer Machbarkeitsstudie der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) konnte festgestellt werden, dass im Jahr 2020 je nach Szenario 165 000 bis 200 000 ha Grünland und knapp 71 000 ha Ackerfutterfläche nicht mehr für die Versorgung der Rauhutterfresser benötigt werden und damit für eine alternative Nutzung zur Verfügung stehen [1]. Bislang werden Grünlandaufwüchse jedoch kaum als Hauptsubstrat in Biogasanlagen verwendet. In der Praxis zeigen die bisherigen Erfahrungen bei der anaeroben Vergärung von Grünlandbiomasse, dass die Prozesssteuerung schwierig und eine langfristige Prozessstabilität nicht gewährleistet ist. In der Regel führen die hohen Proteingehalte im Substrat zu hohen Ammoniumkonzentrationen während des anaeroben Abbaus. In Abhängigkeit von der Betriebstemperatur und dem pH-Wert wird während der Fermentation Ammoniak freigesetzt, das sich hemmend auf die Mikroorganismen im anaeroben Abbauprozess auswirken kann.

Am Institut für Landtechnik und Tierhaltung der LfL (ILT) wurden in den durchgeführten Experimenten unterschiedliche Aspekte, die einen Einfluss auf die Biogasprozessstabilität ha-

ben, systematisch untersucht. Die Einflüsse der Schnittlänge, der Betriebstemperatur, der Silagequalität und des C/N-Verhältnisses wurden im Durchflussversuch bei steigender Raumbelastung untersucht, um die Bedingungen für eine optimale Prozessführung zu analysieren.

Material und Methoden

In 21 Durchflussversuchen nach VDI 4630 wurden die Biogasbildung, die höchstmögliche Raumbelastung (RB) und die Prozessstabilität in der anaeroben Vergärung von unterschiedlichen Grünlandaufwüchsen als Monovergärung oder in einer

Tab. 1

Zusammenstellung der untersuchten Substrate und des Versuchsaufbaus im Durchflussversuch

Table 1: Compilation of the investigated substrates and the experimental setup in the continuously test

Einflussfaktor Factor	Varianten Trials	Substrate Substrates	Charakterisierung Characterization
Betriebstemperatur Operating temperatur	mesophil (38 °C)/ <i>mesophilic</i> (38 °C) thermophil (55 °C)/ <i>thermophilic</i> (55 °C)	Grassilage <i>grass silage</i>	TS ¹⁾ = 26 % FM ¹⁾ oTS ¹⁾ /VS ¹⁾ = 89 % TS FFS ¹⁾ /VFA ¹⁾ = 12 g · kg ⁻¹ FM C/N ¹⁾ = 11
Schnittlänge Cutting length	mesophil (38 °C)/ <i>mesophilic</i> (38 °C) Schnittlänge/cutting length: → kurz/short 4 mm → lang/long 15 mm	Grassilage <i>grass silage</i>	kurz/short 4 mm TS ¹⁾ = 33 % FM ¹⁾ oTS ¹⁾ /VS ¹⁾ = 89 % TS FFS ¹⁾ /VFA ¹⁾ = 23 g · kg ⁻¹ FM C/N ¹⁾ = 16 lang/long 15 mm TS ¹⁾ = 34 % FM ¹⁾ oTS ¹⁾ /VS ¹⁾ = 89 % TS FFS ¹⁾ /VFA ¹⁾ = 4 g · kg ⁻¹ FM C/N ¹⁾ = 16
Silagequalität (Die Silagequalität wurde anhand der Futtermittelbewertung für die Tierhaltung festgestellt) Silage quality (A good silage quality was determined according to the criteria for animal feed)	mesophil (38 °C)/ <i>mesophilic</i> (38 °C) → gute Qualität: keine Buttersäure in der Silage good quality: no butyric acid in the silage → schlechte Qualität: hoher Buttersäuregehalt in der Silage bad quality: high butyric acid content in the silage	Grassilage <i>grass silage</i>	gute Qualität/good quality TS ¹⁾ = 35 % FM ¹⁾ oTS ¹⁾ /VS ¹⁾ = 89 % TS FFS ¹⁾ /VFA ¹⁾ = 7 g · kg ⁻¹ FM C/N ¹⁾ = 20 schlechte Qualität/bad quality TS ¹⁾ = 23 % FM ¹⁾ oTS ¹⁾ /VS ¹⁾ = 89 % TS FFS ¹⁾ /VFA ¹⁾ = 17 g · kg ⁻¹ FM C/N ¹⁾ = 21
C/N-Verhältnis bei der Monovergärung C/N-ratio in monodigestion	mesophil (38 °C)/ <i>mesophilic</i> (38 °C)	Kleesilage <i>clover silage</i> Grassilage <i>grass silage</i>	Kleesilage/clover silage TS ¹⁾ = 35 % FM ¹⁾ oTS ¹⁾ /VS ¹⁾ = 89 % TS FFS ¹⁾ /VFA ¹⁾ = 7 g · kg ⁻¹ FM C/N ¹⁾ = 20 Grassilage/grass silage TS ¹⁾ = 30 % FM ¹⁾ oTS ¹⁾ /VS ¹⁾ = 91 % TS FFS ¹⁾ /VFA ¹⁾ = 10 g · kg ⁻¹ FM C/N ¹⁾ = 16
C/N-Verhältnis bei der Substratmischung C/N-ratio in substrate mixture	mesophil (38 °C)/ <i>mesophilic</i> (38 °C) Angaben in Prozent an der insgesamt zugeführten Menge an oTS ¹⁾ In percent of the total amount supplied to VS ¹⁾		Mischung/mixture C/N ¹⁾
	a. Gras/grass 70 % Mais/maize 30 %	Grassilage <i>grass silage</i>	a. 19
	b. Gras/grass 50 % Mais/maize 50 %	Maissilage <i>maize silage</i>	b. 22
	c. Gras/grass 95 % Wdü ¹⁾ /manure ¹⁾ 5 %	Rindergülle <i>cow manure</i>	c. 16
	d. Gras/grass 50 % Mais/maize 25 % Grünroggen/green rye 25 %	Grünroggensilage <i>green rye silage</i>	d. 22
	e. Gras/grass 50 % Mais/maize 25 % Weizenstroh/wheat straw 25 %	Weizenstroh <i>wheat straw</i>	e. 23

¹⁾ TS: Trockensubstanz/total solids, FM: Frischmasse/fresh mass, oTS: organische Trockensubstanz/VS: Volatile solids, FFS: organische flüchtige Fettsäuren/VFA: Volatile fatty acids, C/N: C/N-Verhältnis/C/N-ratio, Wdü: Rindergülle/cow manure

Mischung mit anderen regionaltypischen Substraten untersucht (Tabelle 1). Die Experimente erfolgten in Rührkesselfermentern (28 l). Jeder Rührreaktor besitzt einen Gaszähler und einen Gassammelsack, aus dem automatisch die Gaszusammensetzung je 4,0 l gesammeltes Biogasvolumen erfasst wird.

Als Standardinokulum für die Durchflussversuche wurde die Standardbiozönose des ILT verwendet [2]. Sie wird in einer 3,5-m³-Technikumsanlage gewonnen, die seit mehreren Jahren permanent mit dem gleichen Substrat gefüttert wird (3 kg oTS m⁻³ d⁻¹ aus 80 % Rindergülle und 20 % Milchvieh-TMR). Die hydraulische Verweilzeit betrug < 20 Tage.

Vor jeder Raumbelastungssteigerung und bei kritischen Phasen der Vergärung wurden chemische Parameter des Fermenterinhaltens ermittelt:

- Trockensubstanz (TS)
- organische Trockensubstanz (oTS)
- pH-Wert
- Quotient aus Gehalt an flüchtigen organischen Säuren (FOS) und Carbonatpuffer (TAC) (FOS/TAC)
- organische flüchtige Fettsäuren (FFS)
- Ammonium

Die eingesetzten Substrate wurden bezüglich ihrer Zusammensetzung hinsichtlich TS, oTS, pH, FFS, Kohlenstoff (C_{org}), Stickstoff (N_{org}) und van-Soest-Fractionen untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

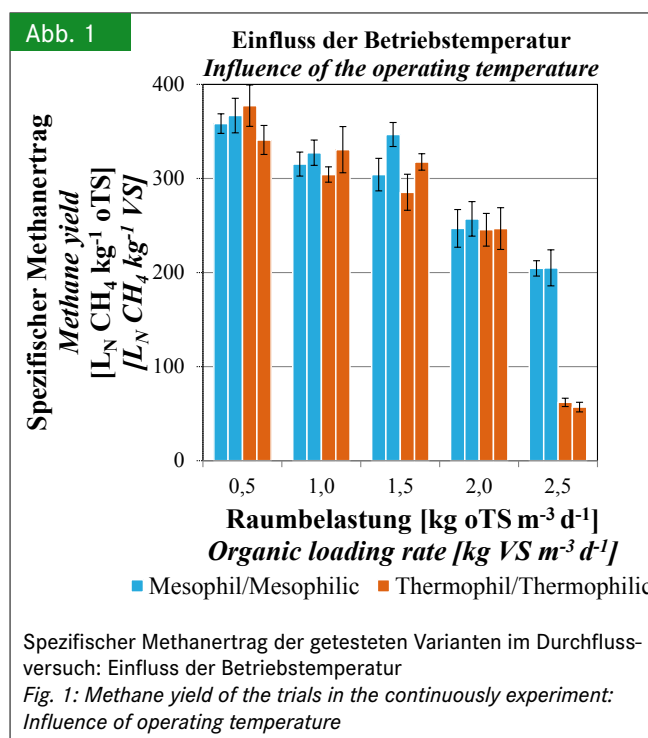
Die Durchflussversuche belegten deutlich die hemmende Wirkung des Ammoniaks bei der Vergärung von Grünlandaufwüchsen. Die toxische Wirkung von Ammoniak in biologischen Systemen ist bekannt [3]. Untersuchungen in der anaeroben Fermentation belegen ab 560 mg NH₃-N l⁻¹ eine Halbierung der Methanbildung [4].

Einfluss der Betriebstemperatur

In dem kontinuierlichen Experiment konnte der Einfluss der Betriebstemperatur auf den Biogasprozess bei der Fermentation von Grünlandbiomasse nachgewiesen werden. Der Abbauprozess verlief unter mesophilen Bedingungen deutlich stabiler und war belastbarer als unter thermophilen Bedingungen (Abbildung 1). Dieser Unterschied wurde auf die Ammoniakkonzentration zurückgeführt, die thermophil von der hohen Betriebstemperatur gefördert wird. Die berechneten Ammoniakgehalte [5] waren in den thermophil betriebenen Fermentern von Beginn an sehr hoch (> 1,5 g kg⁻¹ FM), während mesophil dieses Niveau erst zu Versuchsende bei hoher RB erreicht wurde. Unter thermophilen Bedingungen wurde eine Inhibition des Abbauprozesses ab 700 mg NH₃-N l⁻¹ beschrieben [6].

Einfluss der Schnittlänge

Im Durchflussversuch zeigte sich kein Einfluss der Schnittlänge auf den spezifischen Methanertrag bei der Monovergärung von Grassilage. Die Methanbildung war in allen Varianten gleich. Der höchste spezifische Methanertrag wurde mit einer RB von 0,5 bis 1,5 kg oTS m⁻³ d⁻¹ erzielt (Abbildung 2). Trotz-

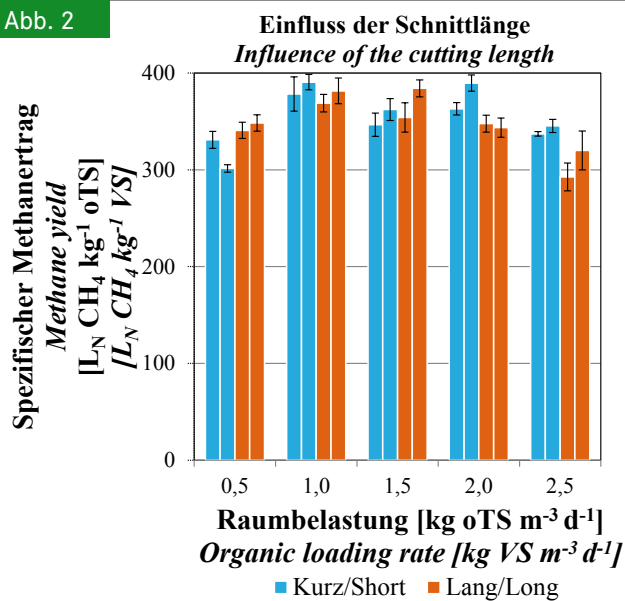


dem kann die Partikelgröße einen Effekt auf die Viskosität der Fermentersuspension und/oder auf die Abbaukinetik unter kontinuierlichen Bedingungen haben. Aus der Praxis wird berichtet, dass diese beiden Effekte dazu führen können, dass die Anfälligkeit zur Schaum- bzw. Schichtbildung verringert wird. Dadurch können Störanfälligkeit und Energieverbrauch des Rührsystems reduziert werden. Hier besteht jedoch noch Forschungsbedarf.

Einfluss der Silagequalität

Eine zuverlässige Substratkonservierung ist für die Biogaserzeugung zwingend erforderlich. Im Gegensatz zur Tierernährung spielen aber Qualitätsparameter, wie z.B. die Schmackhaftigkeit gemessen am Buttersäuregehalt, nur eine untergeordnete Rolle [7]. In Durchflussversuchen wurde der Einfluss der Silagequalität auf die Methanbildung untersucht. Die Wirkung von schlechter Silagequalität (hoher Buttersäuregehalt) auf den Biogasprozess wurde ab einer RB von 2,0 kg oTS m⁻³ d⁻¹ deutlich erkennbar. Die Verschlechterung der Methanproduktivität (19 % weniger) und des Substratabbaus war markanter als bei der Variante mit gut siliertem Material (Abbildung 3). Trotzdem brachte der Einsatz von schlecht siliertem Material kurzfristig eine positive Wirkung bei geringerer RB. Die hohe Konzentration an FFS im Substrat mit der schlechten Silagequalität wurde zum Teil als hydrolysiertes Material weiterverarbeitet. Zusätzlich brachte die Stimulation der Hydrolyse- und Versäuerungsphase eine rasche pH-Senkung, die den Anteil an ammoniakalischem Stickstoff reduzierte. Diese Bedingungen minimierten den toxischen Ammoniakereffekt im Prozess. Deswegen ist es denkbar, dass der Einsatz von schlecht silierten Grünlandaufwüchsen über einen kurzen Zeitraum geeignet wäre, wenn es Hinweise auf eine Hemmung der Hydrolyse- und

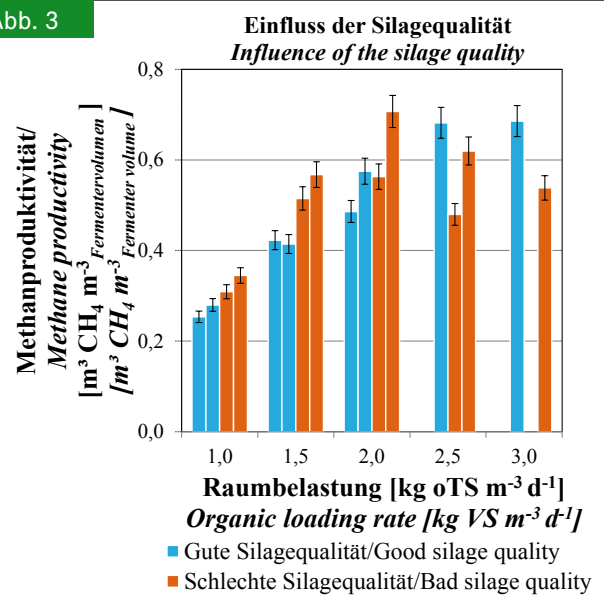
Abb. 2



Spezifischer Methanertrag der getesteten Varianten im Durchflussversuch: Einfluss der Silageschnitlänge

Fig. 2: Methane yield of the trials in the continuously experiment: Influence of silage cutting length

Abb. 3



Methanproduktivität der geprüften Varianten im Durchflussversuch: Einfluss der Silagequalität

Fig. 3: Methane productivity of the trials in the continuously experiment: Influence of silage quality

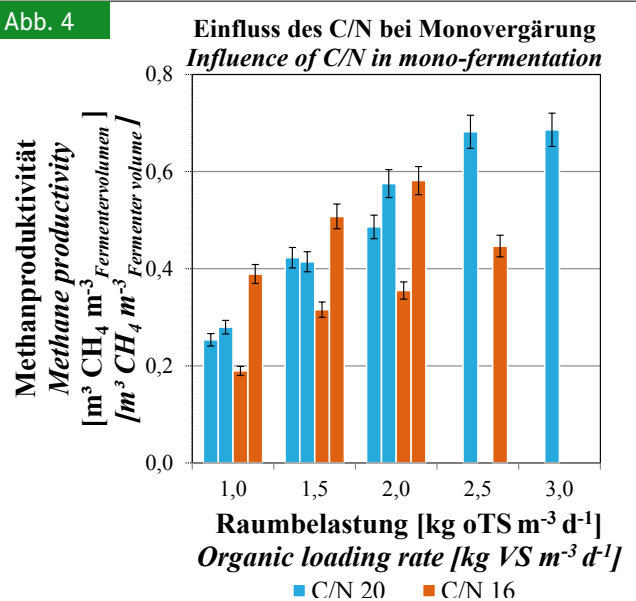
Versäuerungsphase gibt, d. h. wenn ein Abbruch der Biogasproduktion und eine geringere Fettsäurekonzentration im Reaktor der Biogasanlage nachweisbar sind.

Einfluss des C/N-Verhältnisses

Der Einfluss des C/N-Verhältnisses in der Grünlandbiomasse wurde auch als Schlüsselparameter für die Biogasprozessstabilität untersucht. Bei den Monovergärungsvarianten wurde im Durchflussversuch eine stabile Methanbildung bis zu einer RB von 1,5 kg oTS m⁻³ d⁻¹ bei einem C/N-Verhältnis von 16 erreicht, welche deutlich geringer war als bei der Variante mit C/N = 20. Außerdem war die Methanproduktivität von C/N = 16 schwächer als bei einem hohen C/N-Verhältnis (**Abbildung 4**). Sie erreichte die maximale Leistung von 0,58 m³ CH₄ m⁻³ Fermentervolumen bei einer RB von 2,0 kg oTS m⁻³ d⁻¹. Der Abbauprozess verlief stabiler und war sichtbar belastbarer als bei den Varianten mit hohem C/N-Verhältnis. Bei der Variante C/N = 20 war der spezifische Methanertrag stabil bis zu einer RB von 2,0 kg oTS m⁻³ d⁻¹. Die höchste Methanproduktivität von 0,68 m³ CH₄ m⁻³ Fermentervolumen wurde bei den organischen Belastungen von 2,5 und 3,0 kg oTS m⁻³ d⁻¹ erreicht.

Als Hauptursache für die Prozessstörung konnte ein ungünstiges C/N-Verhältnis im Substrat eindeutig identifiziert werden, da die Varianten mit geringerem C/N-Verhältnis (= 16) früher an den Belastungsgrenzen landeten. Folglich konnten positive Effekte durch die unterschiedlichen Substratmischungen beobachtet werden. Die Substratmischungen mit einem C/N-Verhältnis zwischen 19 und 22 zeigten eine hohe Prozesseffizienz bis zu einer RB von 2,0 kg oTS m⁻³ d⁻¹, einen Biomasseabbau von 74 % und eine Methanproduktivität von 0,66 m³ CH₄ m⁻³ Fermentervolumen (**Abbildung 5**). Die Abbauleistung begann mit der Steigerung der Raumbelastung zu sinken. Die Substratmischung mit Wei-

Abb. 4



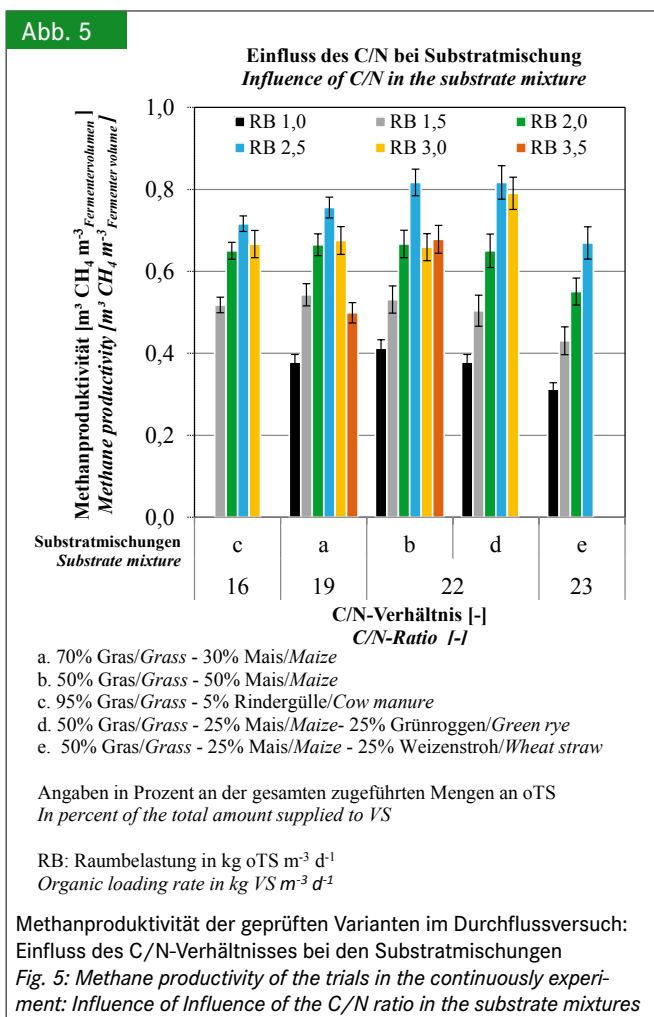
Methanproduktivität der geprüften Varianten im Durchflussversuch: Einfluss des C/N-Verhältnisses bei der Monovergärung

Fig. 4: Methane productivity of the trials in the continuously experiment: Influence of the C/N ratio in the mono-fermentation

C/N: C/N-Verhältnis/ C/N-ratio

zenstroh (C/N = 23) zeigte eine starke Abnahme der Umsetzung des Substrates bis ca. 52 % zwischen den RB 2,5 und 3,0 kg oTS m⁻³ d⁻¹. Die Verdaulichkeit der Substratmischung hatte bei dieser Variante einen negativen Effekt auf die Prozessstabilität trotz geringeren Stickstoffeintrags. Die Varianten mit einem niedrigen C/N-Verhältnis (< 23) zeigten bei jeder höheren Raumbelastungsstufe eine markante Absenkung der Methanproduktivität (**Abbildung 5**). Die Ammoniakkonzentration im Fermenter wirkte sich folglich negativ auf die Biogaserzeugung aus.

Abb. 5



Die Variante mit Rindergülle (**Abbildung 5**, Mischung c) hatte einen ähnlichen Verlauf in der Methanproduktion wie die vergleichbare Monovergärungsvariante (**Abbildung 4**, C/N = 16). Am Ende des Versuches bei einer RB von 3,0 $\text{kg oTS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ zeigte der Fermenter mit dem Wirtschaftsdünger eine leichte Verbesserung der Methanbildung, aber erste Anzeichen einer Prozessstörung waren schon erkennbar. Durch die Zugabe von Rindergülle konnte der Abbauprozess teilweise unterstützt werden. Die Biogasbildung in der Variante mit Wirtschaftsdünger lief länger stabil. Eine starke Anreicherung von Säuren fand erst zu einem späteren Zeitpunkt als bei der Monovergärung statt. Bei Betrachtung des kompletten Versuchsverlaufs kann festgestellt werden, dass der Vorteil durch die Zugabe von Rindergülle aus der täglichen Wasserzufuhr resultierte. Der TS-Wert blieb in dieser Variante länger unter 10 % FM. Die Flüssigkeit verbessert das Auflösen von bestimmten Nährstoffverbindungen, die als Salze im System zur Verfügung stehen. Insofern ist nach den bisherigen Erkenntnissen die Zugabe von Wirtschaftsdüngern bei der Vergärung von Grünlandaufwüchsen auch aus prozessbiologischer Sicht zu befürworten.

Neben einem günstigen C/N-Verhältnis ist gleichzeitig ein geringer Anteil an schwer verdaulicher Fraktion (Zellwandbestandteile) in der eingesetzten Grünlandbiomasse bei der Beurteilung der Prozessstabilität von Bedeutung. In der vorlie-

genden Forschungsarbeit fanden sich optimale Bedingungen für die Biogasproduktion bei einem Zellwandgehalt (Summe von Hemicellulose, Cellulose und Lignin) in der Mischung mit Grünlandaufwüchsen unter $500 \text{ g kg}^{-1} \text{ oTS}$ und bei einer RB von $2,5 \text{ kg oTS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ unter mesophilen Bedingungen. Die untersuchten Mischungen b und d mit einem C/N-Verhältnis ≥ 22 erfüllten diese Kriterien.

Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Durchflussversuche belegten deutlich die hemmende Wirkung des Ammoniaks bei der Vergärung graslastiger Substrate. Stabile Prozessbedingungen werden bei mesophilem Betrieb erreicht. Als Hauptursache für Beeinträchtigungen des Biogasprozesses konnte eindeutig ein ungünstiges C/N-Verhältnis im Substrat identifiziert werden, da die Varianten mit einem C/N-Verhältnis < 22 die Belastungsgrenzen früher erreichten. Aufgrund dieser Ergebnisse konnten positive Effekte durch unterschiedliche Substratmischungen beobachtet werden. Ein stabiler Abbauprozess konnte bis zu einer RB von $2,5 \text{ kg oTS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ mit einem Grassilageanteil von 50 % an der oTS nachgewiesen werden. Gleichzeitig zeigte sich bisher kein signifikanter Einfluss der Schnittlänge auf die Methanproduktion. Der negative Effekt einer schlechten Silagequalität auf den Biogasprozess konnte in dieser Untersuchung belegt werden.

Literatur

- [1] LfL (2011): Nutzung von Grünland zur Biogaserzeugung. Machbarkeitsstudie. LfL Schriftenreihe 4, Freising
- [2] Heuwinkel, H.; Aschmann, A.; Gerlach, R.; Gronauer, A. (2009): Die Genauigkeit der Messung des Gasertragspotentials von Substraten mit der Batchmethode. Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009, Erding. LfL Schriftenreihe 15, Freising, S. 95-104
- [3] Speece, R. E. (1996): Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater, Archae Press, Nashville, TN, USA
- [4] Gallert, C.; Winter, J. (1997): Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic waste: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. Applied Microbiology and Biotechnology 48, pp. 405-410
- [5] Hansen, K.; Angelidaki, I.; Ahring, B. (1997): Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by Ammonia. Department of Environmental Science and Engineering, Technical University of Denmark
- [6] Angelidaki, I.; Ahring, B. K. (1994): Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. Water Research 28, pp. 727-731
- [7] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) (2012): Energiepflanzen für Biogasanlagen - Regionalbroschüre Bayern, http://mediathek.fnr.de/media/downloadable/files/samples/f/n/fnr_brosch_energiepflanzen_bayern_web.pdf, Zugriff am 13.9.2013

Autoren

Dipl.-Ing. M. Sc. Diana Andrade ist wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Landtechnik und Tierhaltung (ILT), **Dr. agr. Andreas Weber** ist Leiter der Arbeitsgruppe Biogastechnologie und Reststoffmanagement an der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft, Am Staudengarten 3, 85354 Freising, E-Mail: diana.andrade@fl.bayern.de

Danksagung

Die Arbeit wurde vom Bayerischen Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten finanziell gefördert.