

# Energie- und Kohlenstoffbilanzen bei Batch-Fermentationen

Energie- und Kohlenstoffbilanzen sollen helfen, den gemessenen Biogas- und Methanertrag zu überprüfen. Wenn der errechnete Methanertrag deutlich höher ist als der gemessene, wird das Substrat nicht effizient im Biogasprozess zu Methan umgewandelt. Es gehen dabei viel Kohlenstoff und Energie verloren. Dies kommt insbesondere bei zunehmender Prozessbelastung in Form von CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Ausgasungen vor.

Von Dr. Manuel Zak und Prof. Dr. Marian Kazda

Bei der Vergärung findet ein Energie- und Stofffluss von der eingesetzten Biomasse zu Biogas und dem Gärprodukt statt. Um einen Einblick in den biologischen Wirkungsgrad der Biogasbildung zu erhalten, wurden verschiedene Substrate in einer Labor-Anlage mit vier parallelen Flüssigfermentern (je zwölf Liter) bei diskontinuierlichem Betrieb (Batch) vergoren (siehe Tabelle 1).

Dabei wurden die Methankonzentration und die Biogasmenge mit Hilfe der BlueSens/Ritter-Messtechnik kontinuierlich erfasst. Pro Fermentationslauf wurden meist zwei Fermenter mit geringen Mengen pflanzlicher Biomasse (Stroh beziehungsweise Rohrkolbenblätter) betrieben, um den Einfluss der Struktur auf den Vergärungsprozess zu testen. Das Projekt wurde von der Baden-Württemberg-Stiftung (Projekt Nr. Bio06) finanziell unterstützt.

Für eine Bilanzierung wurde der gesamte Energie- und Kohlenstoffgehalt der Batch-Fermenter vor und nach der Fermentation bestimmt (siehe Abbildung 1). Der Input des

Batch-Ansatzes bestand aus Impfmateriale (Inoculum) einer Praxisanlage und dem Gärsubstrat (Reststoffe beziehungsweise Maissilage). Zunächst wurden homogene Proben davon im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, um die Trockenmasse (TM) zu bestimmen.

## Effizienzbeurteilung möglich

Aus der Trockenmasse wurde über Kalorimetrie der Energiegehalt in Joule pro Masse (J g<sup>-1</sup>) und über eine Kohlenstoffanalyse der C-Gehalt (%) ermittelt. Zusätzlich wurden die organischen Säuren im Inoculum als Essigsäureäquivalent (EÄ - mg ml<sup>-1</sup>) gaschromatographisch erfasst. Nach der Vergärung wurde das Gärprodukt analysiert und aus der Energie- beziehungsweise Kohlenstoff-Differenz zum Anfang über spezifische Konstanten (Tabelle 2) das Methanäquivalent in Normvolumen [NI] errechnet. Vergleicht man nun den gemessenen Methanertrag mit dem durch Bilanzierung ermittelten, so lässt sich die Effizienz der Vergärung beurteilen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass bei steigender Substratbelastung des Fermentati-

onsprozesses der gemessene Methanertrag gegenüber dem nach Energie- und Kohlenstoffbilanzierung abnahm (Abbildung 2). Im Gegensatz zu Mais ist dies besonders bei sauren, schnell hydrolysierenden Speiseresten der Fall (siehe Abbildung 2: Gärversuche 03/09 und 02/10). Da Maissilage im Vergleich zu Speiseresten langsamer abgebaut wird, stimmen bei Versuchen 05/10 die errechneten und die gemessenen Methanerträge gut überein.

## Wasserstoff als Indikator

Eine Erklärung für die Differenzen zwischen errechneten und gemessenen Methanerträgen bietet die in anderen Studien belegte hohe Konzentration von Wasserstoff zu Beginn von Batch-Fermentationen. Der energiereiche Wasserstoff wird bei steigendem Gesamtinput und niedrigen pH-Werten vermehrt durch Hydrolyse und Acidogenese gebildet.

Er ist in wässrigem Milieu kaum löslich und entweicht sofort aus dem Gärsubstrat. Ein hoher Wasserstoffpartialdruck verhindert auch den weiteren Säureabbau und hemmt die Methanbildung. Dieser Wasserstoff ist für den Methanbildungsprozess verloren, was den Gesamtertrag schmälert. Dies kann in der Praxis bei vorgeschalteter Hydrolyse ohne Gasverwertung auftreten. Bei einer Prozessüberlastung und reduziertem pH-Wert ist im Fermenterinhalt zudem eine hohe Konzentration an ungelöstem CO<sub>2</sub> vorhanden, das gasförmig entweicht und zu niedrigeren Methangehalten im Rohbiogas führt.

Dieser als CO<sub>2</sub> entweichende Kohlenstoff kann somit nicht mehr zusammen mit dem Wasserstoff durch die hydrogenotrophe Methanbildung genutzt werden. Zusätzlich können auch unter hoher Säurebelastung flüchtige organische Säuren in geringen Mengen mit dem Gasstrom abgeführt werden. Dies könnte auch in den stark belasteten Fermentationsversuchen 03/09 und

Tabelle 1: Versuchsübersicht

Nr.	Substrate	Anzahl Fermenter	Strukturzugabe [Gew-%] pro Fermenter	Gesamtinput [kg oTS m <sup>-3</sup> ]	Verweilzeit [d]
09/09	JO	2	0,22/-	44,5/42,5	22
09/09	SR	2	0,22/-	47,0/45,0	22
05/10	M	2	0,56/-	54,5/49,2	63
05/09	SR+AB	4	0,23/0,23/0,23/-	58,8/58,8/58,8/56,7	42
05/10	M	2	0,53/-	69,1/63,8	63
03/09	SR+AB	3	0,23/0,23/-	68,2/68,2/66,1	37
02/10	SR+AB	2	0,57/-	76,5/71,2	53

Substrateigenschaften:

JO – Joghurt: 21,4 % TS, 94,9 % oTS

SR – Speisereste: 18,7 % TS, 91,4 % oTS

M – Maissilage: 33,0 % TS, 95,0 % oTS

AB – Altbrot: (trocken-zerkleinert) 100 % TS, 96,4 % oTS

Inoculum – Inhalt von Abfall-/Nawaro BGA: 7,5 Liter: 4,2 % TS, 62,5 % oTS / 4,3 % TS, 80,1 % oTS

Struktur – Stroh/Rohrkolbenblätter: ~ 2 cm Länge; Anteil am Gesamtgewicht

02/10 der Fall gewesen sein (siehe Abbildung 2). Unter Berücksichtigung aller gasförmigen Verbindungen im Biogas dürfte sich die Aussagekraft der Bilanzierung weiter verbessern.

### Biofilme erhöhen biologischen Wirkungsgrad

Die als Biofilmträger zugesetzten Strukturen bewirkten einen stabileren Prozess bei meist höherem Methanertrag. Die Bilanzierung zeigte jedoch keinen eindeutigen Effekt, obgleich oft die Fermenter mit zusätzlichen Oberflächen oberhalb der offenen Symbole für Kontrollfermenter ohne zusätzliche Biofilmträger liegen (Abbildung 2), vor allem bei höherer Prozessbelastung. Da organische Substanz in Biofilmen gebunden wird und die organischen Biofilmträger nur wenig zersetzt werden, aber in die rechnerische Betrachtung einfließen, liegen die gefüllten Symbole meist nicht näher an der 1:1 Linie. In Prozessen, in denen stoffwechselaktive Biofilme vorhanden sind, wird der Wasserstoff direkt zu Methan weiterverarbeitet, was den biologischen Wirkungsgrad erhöht. Die Zugabe von stabilen faserhaltigen Strukturen schafft die Möglichkeit für zusätzliche Biofilmbildung, was vor allem bei der Vergärung von energiereichen und flüssigen Substraten die Effizienz und Stabilität erhöht.

**Fazit:** Die Wasserstoffkonzentration im Biogas wird schon länger als früher Indikator für eine Prozessüberlastung diskutiert. Er indiziert schneller als die Säurekonzentration, die Pufferkapazität oder der pH-Wert, dass die zur Verfügung gestellte Energie nicht vollständig in Methan umgewandelt werden kann. ◀

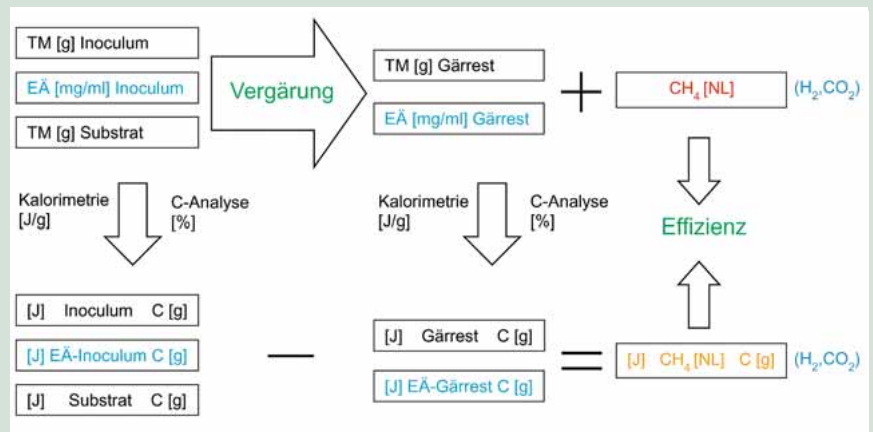
#### Autoren

Dr. Manuel Zak<sup>1)</sup>  
 und Prof. Dr. Marian Kazda  
 Institut für Systematische Botanik und Ökologie  
 Universität Ulm  
 Albert-Einstein-Allee 11 · 89081 Ulm  
 Tel. 07 31/50-23 300  
 E-Mail: marian.kazda@uni-ulm.de

<sup>1)</sup> aktuelle Anschrift:

Renegon International AG  
 Büro Deutschland  
 Kalmenbrunnenstr. 2/1 · 89129 Langenau  
 Tel. 0 73 45/96 91-28  
 E-Mail: m.zak@renegon.de

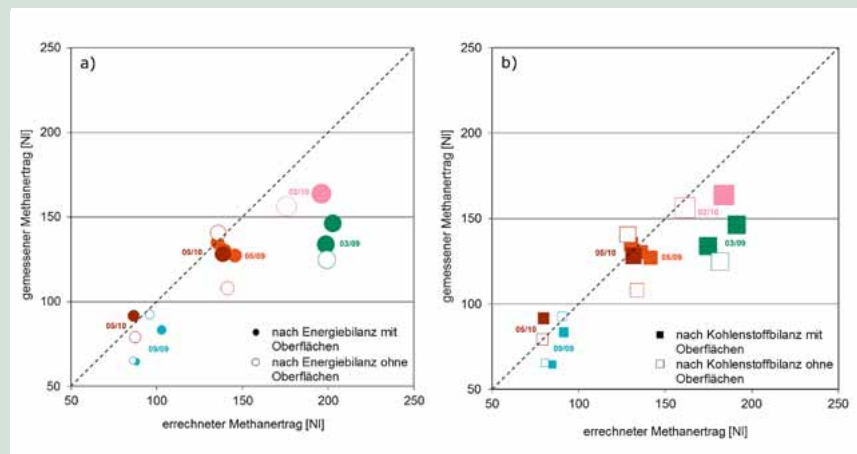
**Abbildung 1: Vorgehensweise bei der Bilanzierung (Fließschema)**



**Abbildung 2: a) Energiebilanz und b) Kohlenstoffbilanz; Gemessene zu errechneten Methanerträgen:**

**Je näher die Symbole an der 1:1 Linie liegen, umso mehr gleichen die gemessenen den errechneten Erträgen.**

**Die Größe der Symbole gibt die Höhe der Raumbelastung wieder.**



**Tabelle 2: Konstanten zur Berechnung der Methanausbeute**

Anteil C an Essigsäure	40 [%]
Brennwert (H <sub>2</sub> ) Essigsäure	14,57 [kJ g <sup>-1</sup> ]
Brennwert (H <sub>2</sub> ) CH <sub>4</sub> (bei 0°C)	39,9 [kJ NI <sup>-1</sup> ]
Atommasse* (m) C	12 [u] oder [g mol <sup>-1</sup> ]
Molare Masse (M) CH <sub>4</sub>	16 [g mol <sup>-1</sup> ]
Dichte CH <sub>4</sub> (p) (bei 0°C)	0,657 [g NI <sup>-1</sup> ]

\*die molare Masse [g mol<sup>-1</sup>] entspricht zahlenmäßig dem Atomgewicht [u]