

Dorothea Telschow-Gohlke
Dipl.-Ing. M.Sc.
Prokuristin

Biogas-Additive.de GmbH & Co. KG
Professor-Hermann-Klare-Straße 6
D-07407 Rudolstadt

Telefon +49 (0) 3672 - 478 47-8

Fax +49 (0) 3672 - 478 47-9

info@biogas-additive.de

www.biogas-additive.de

Auswirkungen eines steigenden Anteiles an eiweißhaltigen Substraten auf den Biogasprozess

Substrate mit hohem Eiweißgehalt sind vor allem Hühnertrockenkot, Hähnchen-, Puten- und Entenmist sowie Schweinemist und Schweinegülle, aber auch Gras-, Klee- und Luzerne-Silagen und Getreideschrot.

Beim anaeroben Abbau entstehen aus den 20 verschiedenen Aminosäuren, die im Wesentlichen als Protein oder Eiweiß zusammengefasst werden, neben einem durchaus gewünschten höheren Methangehalt (da in den Aminosäuren mehr Wasserstoff enthalten ist als in Kohlehydraten) auch unerwünschte Substanzen wie Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$) bzw. Ammoniak (NH_3) und Schwefelwasserstoff (H_2S). Diese Stoffe sind teilweise gelöst und dadurch für die Bakterien, die in der Flüssigphase leben, ab einer gewissen Konzentration giftig bzw. tödlich. Ein Teil dieser Substanzen steigt in die Gasphase auf und verursacht im BHKW Probleme (Stichworte: Gefahr für den Formaldehydbonus durch NO_x -Überschreitung und Korrosion durch Schwefelsäurebildung aus H_2S).

Demzufolge muss beim erhöhten Einsatz eiweißhaltiger Substrate verstärkt entschwefelt werden. Dazu existieren verschiedene etablierte Methoden (Zugabe von eisenhaltigen Präparaten, Einblasen von Luft, externe Entschwefelungskolonnen). Die Methoden zur Bindung von Schwefelwasserstoff sind relativ einfach und preiswert.

Problematischer sind die Auswirkungen der Stickstoff-Anreicherung, da die Abbauprodukte Ammonium und Ammoniak nicht so einfach gebunden werden können.

Zur Senkung des Ammonium-Stickstoffs gibt es nur die Möglichkeit der adsorptiven Bindung durch Zugabe von Stoffen mit hoher Oberfläche (Zeolithe oder Tonmineralien) oder durch chemische Strip-Verfahren. Beide Methoden sind teuer und aufwendig.

Auf der chemisch-biologischen Ebene geschieht in der Flüssigphase der Biogasanlage folgendes:

Zwischen NH_4 (Ammonium) und NH_3 (Ammoniak) besteht ein Reaktionsgleichgewicht, dessen Lage sehr stark (exponentiell!) durch Temperatur und pH-Wert beeinflusst wird. Bei höheren Temperaturen (thermophil) und höheren pH-Werten (etwa ab pH-Wert 8,0) ist das Gleichgewicht überwiegend zu Ammoniak verschoben, der die Zellwände der Bakterien auflöst und dadurch hemmend auf die Biologie wirkt.

Dazu kommt, dass durch den sogenannten Ammonium-Puffer der pH-Wert immer zu höheren Werten verschoben wird. Teilweise liegen dann pH-Werte bis zu 8,5 vor (der pH-Wert wird logarithmisch gemessen, d.h. das ist schon sehr alkalisch). Diesen Zustand nennt man Alkalose, also das Gegenteil einer Azidose (Übersäuerung). Bei einer Azidose kann man Gegenmaßnah-

men treffen (Fütterung reduzieren und Spurennährstoffe zugeben). Bei einer Alkalose müssten als einzige praktikable Maßnahme die stickstoffhaltigen Substrate reduziert werden, aber das will oder kann man ja gerade nicht.

Die hydrolytischen Bakterien, die zu Beginn des Biogasprozesses die großen Moleküle zu einfachen Verbindungen abbauen, aus denen andere Bakterien dann wieder die im Säuremuster gemessenen organischen Säuren produzieren, fühlen sich im alkalischen Milieu nicht wohl, da sie ja im säurehaltigen Milieu leben. Das heißt, dass die Hydrolyse, der erste Schritt der Biogasbildung, gehemmt ist. Wenn die Hydrolyse gehemmt ist, wird weniger Trockensubstanz abgebaut, d.h. der Fermenterinhalt wird immer dicker und es entstehen weniger organische Säuren, die die Methanbakterien zu Biogas umwandeln können. TS-Gehalte bis zu 15 % sind zu erwarten, da ja die meisten der genannten eiweißhaltigen Substrate zusätzlich von Natur aus sehr trocken sind (TS-Gehalte von 40 - 60 % bei HTK und Hähnchenmist, etwa 25 % TS bei separierter Schweinegülle, etwa 90 % TS bei Getreideschrot). Dadurch entsteht ein Teufelskreis, der schwer zu durchbrechen ist.

Bei Analysen wird immer nur der Ammonium-Stickstoff $\text{NH}_4\text{-N}$ gemessen, da der anteilig in der Flüssigphase gelöste Ammoniak messtechnisch schwer erfassbar ist und mit einer Formel anhand des gemessenen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehaltes, der Temperatur und des pH-Wertes berechnet werden muss. Ab ca. 200 mg/l gelöstem $\text{NH}_3\text{-N}$ tritt bereits eine hemmende Wirkung ein.

Normale $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalte liegen bei 1.500 – 2.500 mg/l, es wurden aber auch schon Maximalwerte von 10.000 mg/l gemessen.

Bei in der Praxis sehr seltenen Werten unter 1.000 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ liegt ein Stickstoffmangel vor, da die Bakterien für ihr Wachstum auch Stickstoff benötigen.

Fazit

Der Ersatz von Maissilage durch preiswerte am Markt angebotene Substrate wie HTK, Hähnchenmist oder separierte Schweinegülle ist nur in begrenztem Maße zu empfehlen, da der steigende Stickstoffgehalt im Fermenter sehr viele biologische, anlagentechnische und rechtliche Probleme mit sich bringt.

Es entstehen schwer abzuschätzende Folgekosten durch erhöhte Kosten für die Entschwefelung und Entstickung und einen schlechteren Abbau der Substrate durch die gehemmte Hydrolyse. Von einem thermophilen Betrieb ist dann ganz abzuraten, da bei höheren Temperaturen überwiegend Ammoniak vorliegt.

HTK bringt zusätzlich noch große Mengen an Sand und Grit mit und führt zu Ablagerungen im Fermenter. Im Hähnchenmist sind teilweise Sägespäne enthalten, die anaerob überhaupt nicht abgebaut werden können. Auch eingebrachte Antibiotika können zusätzlich hemmend wirken. Dazu kommt, dass bei hohen Anteilen an stickstoffhaltigen Substraten ein Mangel an den essentiellen Spurennährstoffen Cobalt und Selen zu beobachten ist. Da die Bakterien durch die gelösten giftigen Stoffe Ammoniak und Schwefelwasserstoff bereits geschwächt sind, ist verstärkt auf eine ausreichende Spurennährstoffversorgung zu achten, insbesondere bei Cobalt und Selen.

Bei steigenden Anteilen von stickstoffreichen Substraten empfiehlt sich der Einsatz von unserem Enzymprodukt **ZYmaXX® 365 Plus**, das speziell für höhere pH-Werte entwickelt wurde. Der Mangel an den Spurennährstoffen Cobalt und Selen kann mit unserem Spurennährstoff **TREmaXX® N** schnell ausgeglichen werden.