

Entwicklung eines innovativen Additivs zur Vermeidung von Schwimmschichten bei Einsatz von Stroh in Biogasanlagen

Angelika Hanreich (1), Philipp Liebsch (2)

(1) Biopract GmbH; (2) Biopract ABT GmbH

Einleitung

Politische Rahmenbedingungen wie der Maisdeckel, die Düngeverordnung sowie die Erntesituationen der letzten beiden Jahre haben Biogasanlagenbetreiber zunehmend veranlasst, ihren Substratmix umzustellen. Dabei gewinnt der Einsatz von Reststoffen wie Mais- und Getreidestroh an Bedeutung.

Als einer der führenden Anbieter von Enzympräparaten für einen stabilen und störungsarmen Betrieb von Biogasanlagen erreicht uns eine stetig steigende Anzahl von Anfragen für Additive zur Verbesserung der Vergärung unterschiedlicher Stroharten nicht nur aus Deutschland, sondern auch aus Italien. In einigen Regionen Norditaliens hat die Produktion von Reis eine wirtschaftliche Bedeutung. Die Beiprodukte, Reishülsen und Reisstroh werden häufig als Einstreu in Rinderställen verwendet und stellen eine günstige und klimafreundliche Substratkomponente für Biogasanlagen dar, sofern die Probleme beim Einsatz beherrscht werden können.

Strohfasern tendieren zum Aufschwimmen in Biogasanlagen. Sie sammeln sich an der Flüssigkeitsoberfläche an und können sich zu teils meterhohen Schwimmschichten auftürmen. Dies ist auf ihre Struktur zurückzuführen: Die Zellwände sind durch hohe Ligninanteile extrem robust und umschließen viele Hohlräume, die die Dichte verringern. Die Oberfläche ist meist von einer wasserabweisenden Wachsschicht überzogen. Bei der Bildung von Gasbläschen im Biogasfermenter können sich diese an die Strohoberfläche anlagern und begünstigen das Aufschwimmen des Substrates.

Bisherige Lösungen bieten physikalische Verfahren oder thermisch-chemische Vorbehandlungen von Stroh. Dazu wird das Stroh zerkleinert und/oder zerfasert (z.B. Extruder, Ultraschall) oder hohen Temperaturen und/oder starken Laugen ausgesetzt. Nachteilig sind bei diesen Verfahren hohe Investitionskosten in neue Apparaturen und der erforderliche hohe Energieeinsatz.

Im Rahmen eines F&E-Projektes mit Unterstützung aus Mitteln des Programmes ZIM (EP180345) wurden im Labor der Biopract GmbH oberflächenaktive Substanzen untersucht und beschrieben, die das Aufschwimmverhalten von Stroh und anderen problematischen Substraten signifikant verringern. Diese bisher noch nicht in diesem Kontext verwendeten Substanzen wurden auf Mischbarkeit mit passenden Enzymaktivitäten untersucht, um eine gute Lagerstabilität und besonders einfaches und robustes Handling in der Praxis zu sichern. Die Ergebnisse der Arbeiten ermöglichten die Entwicklung einer neuen Produktformulierung zur Verhinderung der Bildung von Schwimmschichten.

Material und Methoden

Applikationstest zur Untersuchung schwimmschicht-hemmender Additive

Der entwickelte Applikationstest wurde in gasdicht verschließbaren Glasfläschchen durchgeführt. Die Testsubstrate wurden manuell in etwa 5 – 10 mm große Stücke geschnitten, eingewogen und mit ausgewählten Additiven versetzt. Als Inokulum für die Biogasproduktion wurde die Kultur aus einem anaeroben, mit Maissilage betriebenen Laborfermenter verwendet. Die Inkubationen fanden bei 39°C statt. Die Gasbildung wurde mit Hilfe eines Handmanometers erfasst.

Zu definierten Zeitpunkten wurden alle Glasflaschen aus dem Wasserbad genommen und vor einem weißen Hintergrund reflexionsfrei fotografiert. Danach wurden alle Flaschen geschüttelt, was die Schwimmschicht zerstörte. Ob die verwendeten Additive die Neubildung der Schwimmschicht beeinflussten, wurde bei der jeweils nächsten visuellen Betrachtung bestimmt.

Damit die Dicke der Schwimmschicht objektiv erfasst werden konnte, wurde mit der Software SciLab 6.0.2 ein Programm entwickelt, welches die Intensität der Schwimmschichten und des Bodensatzes in jedem Bild und bei jedem Ansatz ausgibt. Das Programm ist in der Lage, die Schwimmschicht, sowie den Bodensatz aufgrund der Helligkeit bzw. Intensität der Brauntöne in diesen Bereichen zu erkennen. Bei hoher Farbintensität handelt es sich um Schwimmschicht bzw. Bodensatz. Bei niedriger Intensität handelt es sich um das Medium, welches sich zwischen Schwimmschicht und Bodensatz befindet. Damit kann die Höhe der jeweiligen Schichte, mit der Pixelanzahl als Einheit, ermittelt werden.

Semi-kontinuierliche Betriebsführung

In der semi-kontinuierlichen Fermentation ($V = 5 \text{ l}$) wurde als Substrat eine Mischung aus Reishülsen und gemahlener Maissilage eingesetzt. Die Reishülsen stellten den schwimmschichtbildenden Substratanteil dar, die Maissilage den leicht abbaubaren Anteil, welcher die kontinuierliche Biogasbildung sicherstellte. Es wurden zwei Fermenter parallel betrieben und zunächst identisch geführt, bis in beiden der stationäre Zustand erreicht wurde. Zu einem der Fermenter (F2) wurde nach Erreichen eines stationären Zustandes das in Vortests identifizierte Präparat zugegeben.

Jeder Fermenter war mit einem programmierfähigen Rührwerk ausgestattet. Es wurde im 6-Stunden Intervall gerührt. Das bedeutete eine schnelle Rührung (80 rpm) für eine Minute und eine mäßige Rührung (30 rpm) für 14 Minuten gefolgt von 5:45 h ohne Rührung. Essentiell war es, die Rührgeschwindigkeit und den Rührintervall so einzustellen, dass sich in den Rührpausen die Schwimmschicht neu ausbilden konnte. Mit einer Kamera wurde jeder Fermenter überwacht. Die Videos wurden mit einer angepassten Bildbearbeitungssoftware basierend auf SciLab 6.0.2 ausgewertet.

Stabilitätsuntersuchungen

Zur Untersuchung der Stabilität der Enzymkomponente der Mischung wurde die Cellulase-Aktivität auf dem Modellsubstrat Carboxymethylcellulose erfasst. Die durch die hydrolytische Spaltung freigesetzten reduzierenden Enden wurden mit der DNSS-Farbreaktion bestimmt. Die Enzymaktivität wurde nach Ansetzen der Enzymmischung, sowie nach sechs und nach 12 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur nach dem gleichen Prinzip bestimmt.

Pilotuntersuchung

Die Untersuchung der Wirkung des experimentellen Präparates wurde in der Praxis durchgeführt. Da es sich bei der Schwimmschichtbildung um ein Ereignis handelt, das ein Anlagenbetreiber auf jeden Fall verhindern möchte, war es nicht umsetzbar in der Praxis einen Betrieb zu finden, welcher bereit war, die Anlage im störungsfreien Zustand zu beschreiben, dann die Schwimmschicht absichtlich durch das Stoppen der Rührwerke zu induzieren um sie danach in An- oder Abwesenheit des Additivs wieder zu lösen.

Nichtsdestotrotz konnte eine Anlage gefunden werden, welche bereits eine Schwimmschicht ausgebildet hatte. Die Anlage (100 kW) verfügte über eine gute messtechnische Ausstattung, sodass neben der Biogasproduktion auch die Energieproduktion und die Rührwerksleistung erfasst werden konnte. Der Betreiber setzte einen hohen Anteil von Rindermist ein, welcher ca. 30 % (TS) Reisstroh enthielt. Durch die geringe Dichte schwamm das Reisstroh auf und hatte an der Oberfläche eine etwa 1,5 m dicke, verkrustete Schicht gebildet, die von den Rührwerken nicht mehr untergerührt werden konnte (Abbildung 4). Die Effizienz der Anlage hatte stark abgenommen.

Der Einsatz des Mischpräparates startete mit einer 5-tägigen Phase der Aufkonzentrierung, in denen erhöhte Mengen des Additivs zugegeben wurden. Die Zugabe erfolgte sowohl von oberhalb der Schwimmschicht durch Aufsprühen als auch von unten durch Zugabe in den Fermenter für einen Zeitraum von insgesamt drei Monaten.

Die Werte, welche während der Applikationsperiode gesammelt wurden, wurden mit den Werten aus dem regulären Betrieb verglichen.

Ergebnisse und Diskussion

Enzymscreening

Zahlreiche Enzympräparate mit verschiedenen Aktivitätsprofilen wurden im Applikationstest verglichen. Neuartig war vor allem der Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen, die wir als Schlüssel zur Vermeidung des Aufschwimmens von Fasern durch die Benetzung der Faseroberfläche erkannten. Es schien so, als würden die Grenzflächen durch Additive derart beeinflusst, dass das Anheften von Gasbläschen erschwert wurde. Die Schwimmschicht baute sich in Anwesenheit des Mischpräparates 1 mit einer starken Cellulasekomponente (Enzym 1) und einer Tensidkomponente (Tensid 1) bereits nach 5 Tagen nicht mehr so stark aus wie in der Kontrolle. In Abbildung 1 sieht man das Ergebnis nach 13 Tagen Inkubation besonders deutlich.

Semi-kontinuierliche Laborfermentation

Das Mischpräparat 1 wurde im Labor während der semi-kontinuierlichen Fermentation untersucht. Innerhalb von 5 Tagen nach Zugabe des Additivs war ein klarer Unterschied zwischen den Fermentern erkennbar, die Schwimmschichtbildung wurde durch den Additiveinsatz deutlich vermindert (Abbildung 2, oben). Auch hier erfolgte eine computergestützte Auswertung der Aufnahmen (Abbildung 2, unten). Die Bildung der Schwimmschicht verlief durch den Einsatz des Additivs deutlich langsamer. Die Auswertung bestätigte, dass die Betriebszeit mit voll-ausgebildeter Schwimmschicht durch den Additiveinsatz von sieben Stunden auf eine Stunde pro Tag verringert werden konnte. In der Folge konnten die Rührintervalle halbiert werden.

Stabilität des Mischpräparates

Die Enzymstabilität in Testmischungen war bei der Auswahl der Präparate von zentraler Bedeutung. Aus der Waschmittelindustrie ist bekannt, dass die Aktivität vieler Enzyme durch hohe Konzentrationen von Tensiden drastisch reduziert wird. Es wurden daher Stabilitätstests mit allen favorisierten Enzym-Tensid-Mischungen aus dem Schwimmschicht-Screening durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass das ausgewählte Mischpräparat eine stabile Enzymkomponente enthält (Abbildung 3). Die Lagerung des Mischpräparates war nicht mit Einbußen in der Produktqualität verbunden.

Pilotuntersuchung

Im Praxiseinsatz machte sich der Abbau der Schwimmschicht bereits nach der Phase der Aufkonzentrierung durch eine Verdickung des Fermenterinhaltens bemerkbar. Die stetige Auflösung der Schwimmschicht war visuell gut zu beobachten. Außerdem spiegelte sich das Wiedereinrühren der Schwimmschicht in folgenden Messwerten wider:

Vor der Applikation lag der Trockensubstanzgehalt des Fermenterinhaltens nur bei 5%, 10 Tage nach Start der Additivzugabe war er auf knapp 7% gestiegen, nach 3-monatiger Zugabe lag der Trockensubstanzgehalt bei über 9%. Folglich stieg auch die Energieaufnahme der Rührwerke (Abbildung 5) und die tägliche Biogasproduktion (Abbildung 6).

Der Anlagenbetreiber beobachtete neben der kompletten Auflösung der Schwimmschicht innerhalb der Applikationszeit, dass sich seit dem Einsatz des Mischpräparates Ablagerungen in Rohrleitungen und Entnahmestellen aufgelöst hatten. So war ein verstopftes Rohr, welches der Probenahme dienen sollte, nach mehrwöchiger Zugabe des Mischpräparates frei und die angeschlossene Pumpe konnte wieder Fermenterinhalt ansaugen.

Fazit

Das Mischpräparat 1 wurde mittlerweile zum Patent angemeldet (Markenname UltraSweep® C4) und ist eine neue, äußerst wirkungsvolle Kombination von speziell ausgewählten, oberflächenaktiven Substanzen und Enzymaktivitäten. Vorteilhaft beim Einsatz des Produktes ist die Möglichkeit der direkten Zugabe in den Fermenter ohne zusätzliche Investitionen in neue Hardware. Bei Ausbleiben des Strohanteils kann die Zugabe ausgesetzt werden und es bleiben keine Fixkosten bestehen. Insbesondere bei bereits existierenden Problemen und Prozessstörungen ist ein Einsatz von Additiven mit der Wirkungsweise von UltraSweep® C4 ökonomisch sehr sinnvoll.

Abbildungen

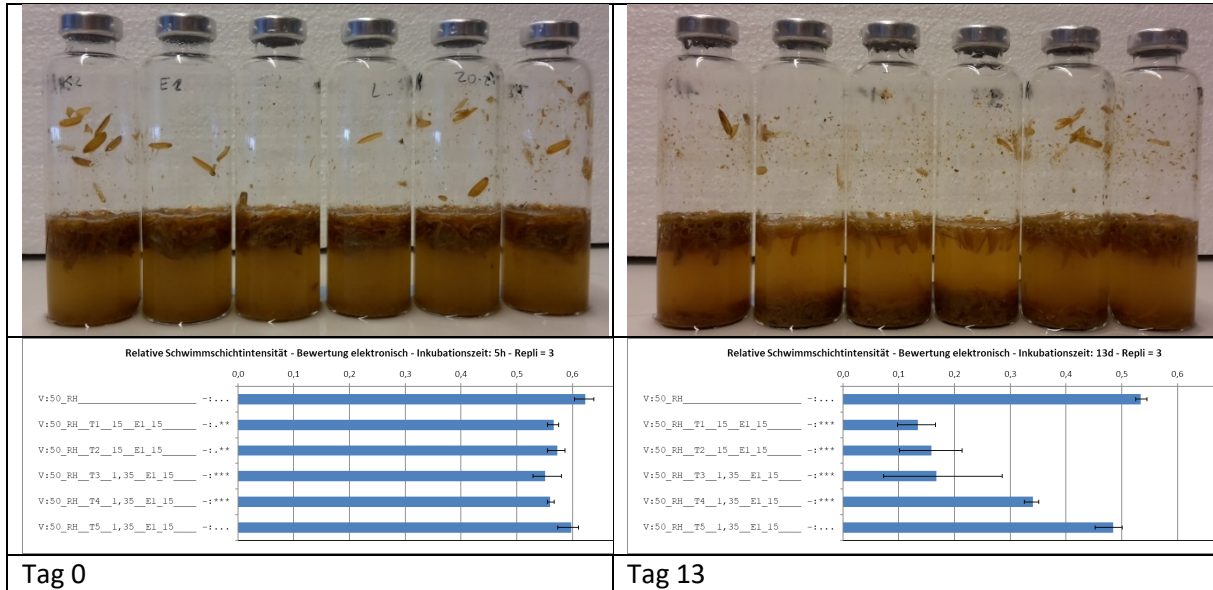


Abbildung 1: Applikationstest mit Reishülsen zu Beginn der Inkubation und nach 13 Tagen. Verwendete Additive (v.l.n.r.): Kontrolle (ohne) – Tensid 1 + Enzympräparat 1 – Tensid 2 + Enzympräparat 1 – Tensid 3 + Enzympräparat 1 – Tensid 4 + Enzympräparat 1 – Tensid 5 + Enzympräparat 1

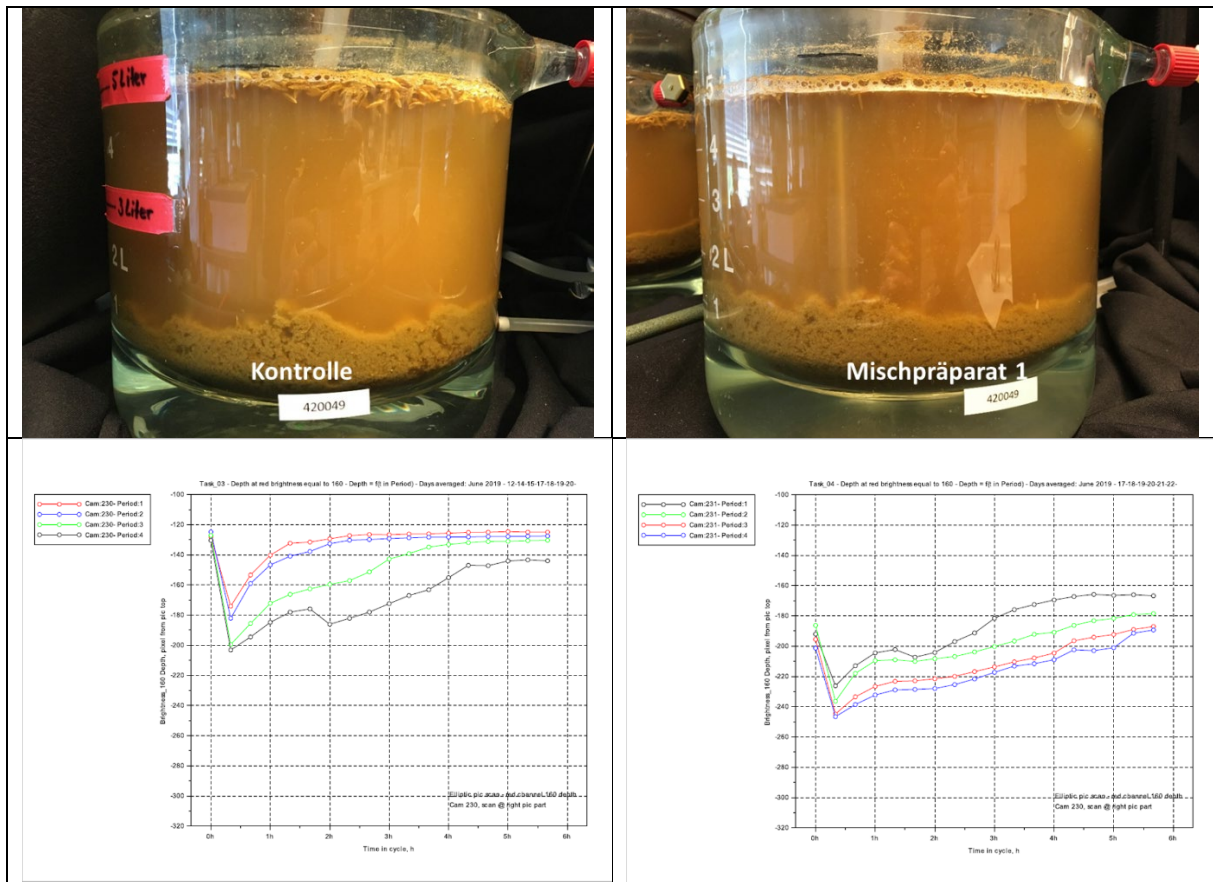


Abbildung 2: Schwimmschicht (Tag 13) nach 3:15 ohne Rührung. Links: Kontrolle ohne Additiv: Schwimmschicht deutlich ausgebildet – rechts: Mit Additiv: Schwimmschicht schwächer ausgebildet

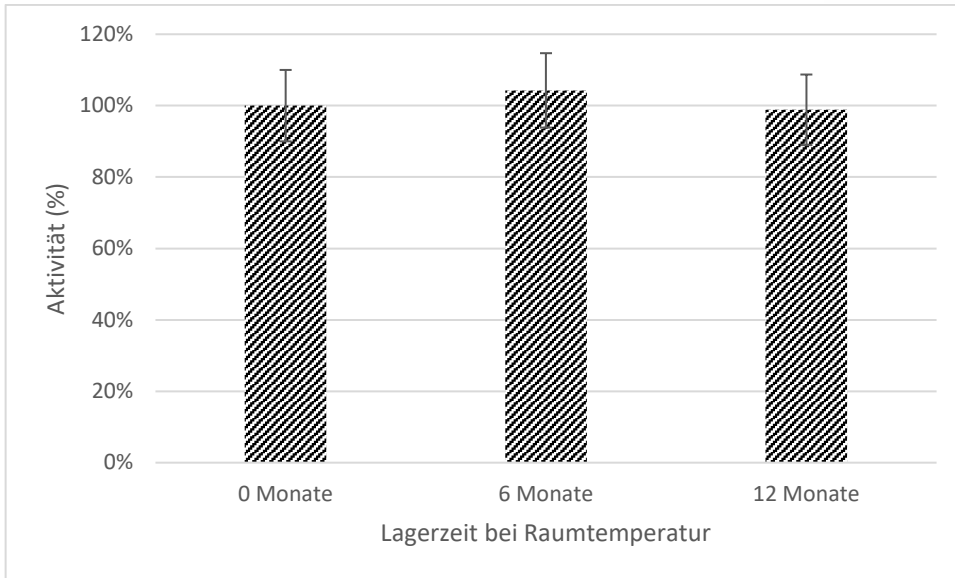


Abbildung 3: Enzymaktivität während der 12-monatigen Lagerung des Mischpräparates bei Raumtemperatur



Abbildung 4: Foto der Schwimmschicht in der Praxisanlage

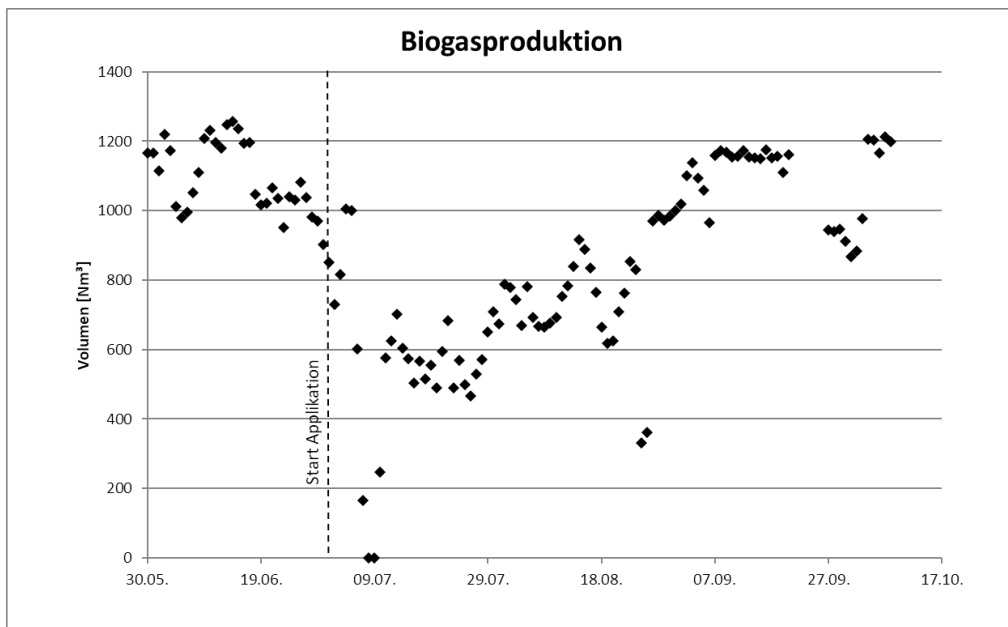


Abbildung 5: Tägliche Biogasproduktion in der Praxisanlage vor, während und nach dem Abbau einer Schwimmschicht.

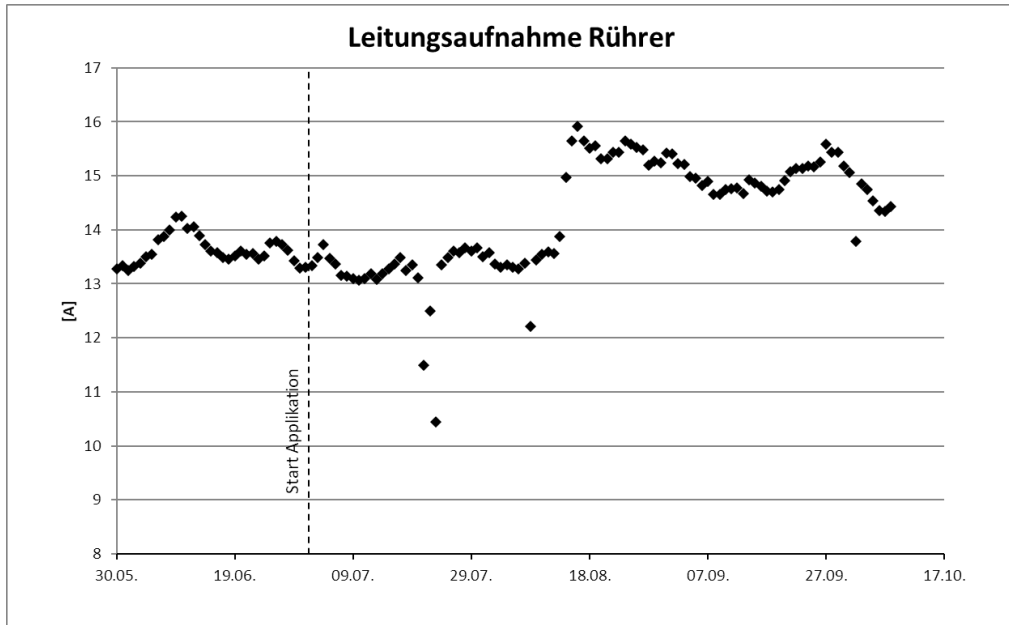


Abbildung 6: Leistungsaufnahme der Rührwerke in der Praxisanlage vor, während und nach dem Abbau einer Schwimmschicht